http://pmse.scu.edu.cn

双环戊二烯苯酚型环氧树脂改性含酯基热塑型聚酰亚胺及其挠性覆铜板的制备和性能

牛 翔[1], 余 洋[2,3], 陈文求[1,2,3], 叶 苗[1], 陈 伟[2,3]

(1. 江汉大学 湖北省化学研究院, 湖北 武汉 430056; 2. 华烁科技股份有限公司, 湖北 武汉 430074;
3. 华烁电子材料(武汉)有限公司, 湖北 鄂州 436070)

摘要:针对常规热塑型聚酰亚胺(TPI)在用于挠性覆铜板(FCCL)时粘接强度低和介电常数高的问题,采用低介电的双环戊二烯苯酚型(DCPD)环氧树脂对主链含酯基的可溶性 TPI-10 进行化学改性,构建了“酯基-环氧基”的原位交联体系,实现了介电性能与粘接性能的协同优化。通过非等温 DSC 确定了改性体系的梯度固化工艺,结合 FT-IR、XRD、TGA、TMA、拉伸试验等测试手段,系统研究了其改性前后结构与性能的变化和关系,并制备了相应的 FCCL 进行应用性能验证。结果表明,在适量低介电环氧树脂中环氧基与 TPI 中酯基的原位交联改性作用下,其在 10 GHz 时的介电常数由 3.00 降低到 2.81,同时使相应 FCCL 的剥离强度提高超过 1 倍,达到 2.07 N/mm。虽然其耐热性、热稳定性、尺寸稳定性、断裂伸长率、吸水率和介电损耗受到一定影响,但均在可接受的范围之内。通过将适当的活性酯结构集成在 TPI 分子结构中,借助酯基与环氧基的特殊反应,实现了无需额外添加固化剂的条件下,粘接性和介电性的协同调控,为无胶型 FCCL 用高粘接、低介电 TPI 的性能提升或多功能化改性提供了更多的选择。

关键词:热塑型聚酰亚胺;柔性覆铜板;活性酯;低介电;高粘接
中图分类号:TQ323.7 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)06-0088-08

随着 5G 高频通讯技术向毫米波频段升级,挠性覆铜板(FCCL)作为挠性印制电路(FPC)的核心基材,需同时满足低介电、高粘接及优异柔韧性的综合要求[1~2]。目前,聚四氟乙烯、液晶聚合物(LCP)、改性聚酰亚胺(MPI)等材料在高频印制电路板(PCB)中虽有应用,但普遍存在与铜箔粘接强度不足的缺陷。

在无胶 FCCL 中,提升绝缘材料与金属基材间粘接强度的方法主要有 2 种,其一为铜箔表面处理,通过机械磨削、激光/化学刻蚀等手段提升表面粗糙度,优化化学组成,进而增强界面结合力,但此类方法会显著增大铜箔表面粗糙度,加剧高频信号传输中的趋肤效应,与低介电 FCCL 的需求相悖。其二为绝缘薄膜分子改性,通过引入 P,N 和 O 等元素借助配位作用提升粘接性,但这些元素多以羟基、胺基等极性基团形式存在,易导致材料介电性能的劣化[3,4]。其中,环氧树脂(EP)改性是提升粘接性的经典策略,但传统胺类/酚类固化剂会生成大量仲羟基,导致介电常数(D_k)显著升高,从而形成“粘接增强-介电劣化”的性能悖论。

近年来,活性酯结构为突破该困境提供了新思路。活性酯在促进剂作用下可与环氧基反应生成酯键侧基,避免羟基产生,且可赋予固化物更大自由体积与更低吸水率,有效提升介电性能[5]。Lin 等[6]以双环戊二烯衍生聚芳酯固化 DCPD 环氧树脂(HP7200),虽然其 D_k 降到 2.74 且介电损耗(D_f)降

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0085
收稿日期: 2025-06-17
基金项目: 湖北省科技发展专项(42000025205T00000017602)
通讯联系人: 陈文求, 主要从事聚酰亚胺等高性能聚合物及其复合材料、FCCL 相关电子化学材料的开发与应用等研究, E-mail: cwq841104@163.com

到 0.01 左右,但这种热固性树脂没有弯折柔韧性,只在硬质覆铜板(CCL)中具有潜在的应用价值。Chen 等[7]通过丙烯酸酐改性聚酰亚胺,利用双键的自由基交联和活性酯结构与环氧基交联的双重固化体系,获得了 D_k 低于 3.0 且 D_f 为 0.01 的 PI/EP 固化物。虽然其介电性能远超酚羟基改性体系,但仍然达不到中等损耗(D_f 为 0.005 ~ 0.01)FPC 的使用要求。

针对现有研究和技术的不足,本文采用低介电 DCPD 环氧树脂(HP7200)对主链含酯基的可溶性热塑型聚酰亚胺(TPI-10)进行化学改性,利用酯基与环氧基的特异性反应构建“酯基-环氧基”原位交联体系。与传统改性方法相比,该策略具有以下优点:一是无需额外添加活性酯固化剂,通过 TPI 主链自带的酯基与环氧基反应,避免了固化剂引入带来的相容性与稳定性问题;二是反应过程不生成仲羟基,可有效抑制极性基团对介电性能的负面影响;三是通过调控交联网络结构,可实现介电性能与粘接性能的协同提升,突破传统环氧改性“提升粘接必牺牲介电”的技术瓶颈。

本文首先通过非等温差示扫描量热法(DSC)确定了 HP7200 改性 TPI-10 的固化工艺;随后借助傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)与 X 射线衍射仪(XRD)表征改性固化物的化学结构与物相结构;最后系统研究了 TPI-10 及其改性物的热学、力学、尺寸稳定性与介电性能,并验证相应 FCCL 的应用性能,旨在开发兼具高粘接强度与低介电特性的无胶型 FCCL 用层间介质/粘接材料,为 5G 高频柔性电子材料的性能优化提供技术支撑。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

含酯基 TPI:标记 TPI-10,双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(BAPT)/双酚 A 型二醚二胺(BAPP)/双酚 A 型二醚二酐(BPADA)摩尔比为 1/9/10,$\overline{M}_n$ = 4.00×10^4,PDI = 2.18,在氯仿(TCM)中室温可溶解,自制;不含酯基 TPI:标记 TPI-0,BAPP/BPADA 摩尔比为 10/10,$\overline{M}_n$ = 5.81×10^4,PDI = 2.24,在氯仿中室温可溶解,自制[8];双环戊二烯苯酚型环氧树脂(DCPD 环氧树脂):牌号 HP7200,日本 DIC;2-乙基-4-甲基咪唑(2E4MI):分析纯,成都艾科达化学试剂有限公司;电解铜箔:厚度 35 μm,苏州福田金属有限公司。

1.2　实验过程

1.2.1　*改性 PI 及其薄膜的制备*:将计量的 TPI-10 树脂溶解于 TCM 中制成 10% 固含量的溶液,然后按照环氧基与 TPI-10 中酯基摩尔量相等加入 DCPD 环氧树脂 HP7200(6.1 phr),待溶解完全后再加入 HP7200 质量 0.5% 的 2E4MI(0.0305 phr)并快速混匀,得到改性的 TPI-10 胶液。将该胶液在玻璃板上刮涂,50 ℃烘烤 10 min 后制得厚度在(25±3)μm 且未固化的改性 TPI 薄膜,记作 HP7200/TPI-10。固化的改性 TPI-10 薄膜由该未固化的改性 TPI-10 薄膜经过以下非等温 DSC 确定的固化工艺热处理得到。未改性的纯 TPI-10 薄膜由其 TCM 溶液经同样的配比和方法制得。

1.2.2　*FCCL 的制备*:将未改性的纯 TPI-10 薄膜或上述未固化的改性 TPI-10 薄膜放在 2 张电解铜箔的处理面之间,然后将该“三明治”叠合体一起置于夹具内以 2.1 节确定的固化成型工艺处理,即可制得相应的双面 FCCL 样品。

1.3　测试与表征

1.3.1　*DSC 分析*:采用美国 TA 公司 Q-20 型差示扫描量热仪测试。N_2 氛围,升温速率分别为 5 ℃/min,10 ℃/min,15 ℃/min 和 20 ℃/min,温度范围为室温~300 ℃。

1.3.2　*FT-IR 分析*:采用德国 Bruker BioSpin 公司的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试。衰减全反射(ATR)模式,扫描范围为 500~4000 cm^{-1}。

1.3.3　*XRD 分析*:选用荷兰 PANalytical 公司 X' Pert Powder 型广角 X 射线衍射仪测试。Cu-Kα 为发射源,扫描速度为 10(°)/min,扫描范围为 5°~60°。

1.3.4　*热失重分析(TGA)*:采用德国 Netzsch 公司 TG 209 F3 型热重分析仪测试。N_2 氛围,升温速率为 20 ℃/min,温度范围为室温~800 ℃。

1.3.5　*静态力学热分析(TMA)*:采用日本 Hitachi 公司 TMA7100 型静态力学热分析仪测试。N_2 氛围,升温速率为 10 ℃/min,温度范围为室温~400 ℃。

1.3.6　*拉伸性能测试*:采用深圳三思纵横科技股份有限公司的 UTM4204X-SUNS 型电子万能试验机,参照国标 GB/T 1040.3—2006 测试。样条规格为 50

mm×5 mm,拉伸速率为 2 mm/min,每组试样至少测 3 个样条,结果取平均值。

1.3.7 吸水率测试:将 125 ℃干燥过的样品在去离子水中室温浸泡 24 h 后取出,快速拭干表面的水分后称量,按式(1)计算吸水率(WU)

$$WU=\frac{m_s-m_d}{m_d} \quad (1)$$

式中:m_s,m_d——分别表示浸泡前后薄膜的质量,g。

1.3.8 介电常数和介电损耗测试:采用美国 Agilent 公司 N5225B 型矢量网络分析仪,参照标准“IPC-TM-650 2.5.5.15 SPDR 法”测试。样品尺寸为 80 mm×80 mm,测试频率分别为 3 GHz 和 10 GHz。

1.3.9 90°剥离强度测试:采用广东正业科技股份有限公司 Instron H10KS 剥离强度测试仪,参照标准 IPC-TM-650 2.4.9 Method B 测试。结果为 3 次测试的平均值。

1.3.10 288 ℃耐焊性分析:采用广东正业科技股份有限公司 PZ-SB-18 型可焊性测试仪,参照标准 IPC-TM-650 2.4.13 Method B 测试。测试时间为 10 s。测试通过记作“OK”,不通过记作“NO”。

2 结果与讨论

2.1 HP7200 改性 TPI 的固化工艺

首先通过 DSC 测试了 DCPD 环氧树脂/含有酯基 TPI 混合物(HP7200/TPI-10)、DCPD 环氧树脂/不含有酯基 TPI 混合物(HP7200/TPI-0)及纯 DCPD 环氧树脂(HP7200)在同等固化促进剂 2E4MI 用量下的非等温固化行为,结果如 Fig.1 所示。通过对比发现,HP7200/TPI-10 混合物的固化放热峰温度范围和峰顶温度(130 ~ 220 ℃,190 ℃)与纯 HP7200、HP7200/TPI-0 混合物的固化放热峰温度范围和峰顶温度(均在 110~170 ℃,145 ℃和 130 ℃)有较大的差别,说明 DCPD 环氧树脂/含有酯基 TPI 混合物的主要固化反应有别于纯 DCPD 环氧树脂及 DCPD 环氧树脂/不含有酯基 TPI 混合物。

为了研究 HP7200/TPI-10 的固化工艺以指导其后续的应用性能,分别通过 4 种不同升温速率(β)(5 ℃/min,10 ℃/min,15 ℃/min 和 20 ℃/min)对其进行升温 DSC 测试,结果如 Fig.2 所示。从 Fig.2 可以明显发现,在不同升温速率下,混合物在 100~250 ℃

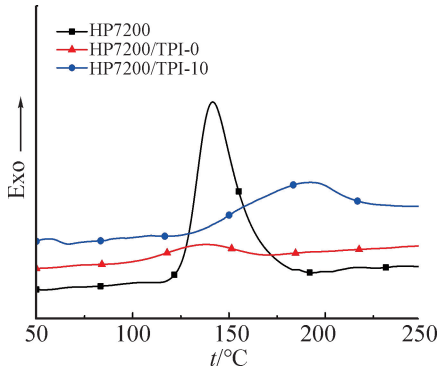


Fig. 1 DSC curves of HP7200, HP7200/TPI-0 and HP7200/TPI-10

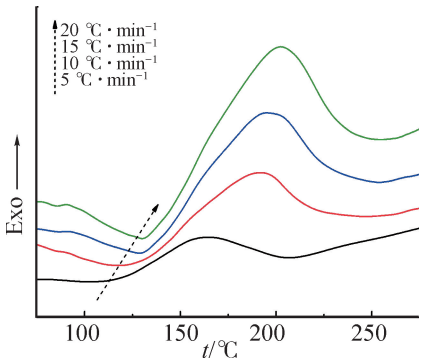


Fig. 2 DSC curves of HP7200/TPI-10 at different β

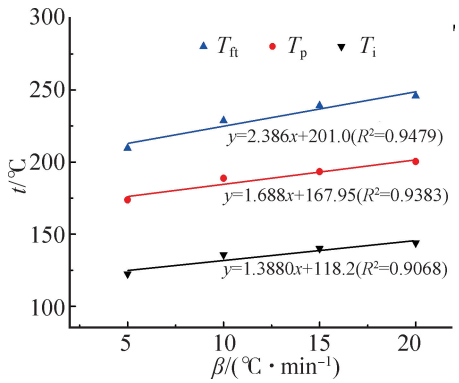


Fig. 3 Fitting lines of DSC data for HP7200/TPI-10 at different β

之间均只出现 1 个明显的固化放热峰,表明其主要反应非常单一。分别记录各放热峰的起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)和终止温度(T_e),并将它们分别对升温速率作图,得到的线性拟合直线如 Fig.3 所示。进一步将拟合直线外推至 $\beta=0$,即可获得该体系的理论凝胶化温度(118.3 ℃)、理论固化温度(168.0 ℃)和理论后处理温度(201.0 ℃)3 个固化理论特征温度。在实际的生产过程中,树脂固化通常

在单一或多个特定温度进行以保证其固化效果,结合相关经验,实际固化工艺一般在这 3 个理论特征温度上分别加 20 ℃左右来梯度固化[9],该体系的最佳固化工艺为 138 ℃,188 ℃和 221 ℃ 3 个温度依次梯度升温处理。

为了进一步确定在上述 3 个特征温度的理论固化时间,根据相关的固化动力学模型和公式[10,11],结合上述不同升温速率下固化峰的封顶温度值,计算得到 HP7200/TPI-10 体系的固化反应活化能(E_a)平均值为 87.02 kJ/mol,平均反应级数(n)为 0.93,指前因子(A)为 2.47×10^9。进而通过动力学方程计算得到该体系在上述 3 个特征温度(138 ℃,188 ℃和 221 ℃)下实现 100% 固化时的理论时间分别为 450 min,30 min 和 7 min。结合实际 FCCL 样品的成型固化条件,依次将 1.4 节的“三明治”叠合体固化成型的梯度温度和时间分别设定为 138 ℃/15 min,180 ℃/45 min 和 221 ℃/7 min。

2.2　HP7200 改性 TPI 的 FT-IR 和 XRD 分析

通过 FT-IR 对纯 TPI-10 和 HP7200 改性 TPI-10 固化前后的化学结构进行测试,结果如 Fig.4 所示。由 Fig.4(a)发现,与纯 TPI-10 相比,HP7200 改性 TPI-10 固化前后在 1778 cm^{-1},1716 cm^{-1},1371 cm^{-1} 和 744 cm^{-1} 处酰亚胺的特征吸收峰均没有明显变化,表明 HP7200 改性 TPI-10 的体系中,基体树脂 TPI-10 的主要化学结构没有发生明显的变化。由 Fig.4(b)可知,HP7200/TPI-10 固化后在 918 cm^{-1} 处环氧基的特征峰强度较固化前明显减弱,表明固化过程中 HP7200 中的环氧基参与了反应。结合 Fig.4(a)中 HP7200/TPI-10 固化物在 3500 cm^{-1} 附近没有出现羟基特征峰,表明 HP7200/TPI-10 的固化反应主要在 TPI-10 中的酯基与环氧基之间发生了酯交换反应,无二次羟基生成。

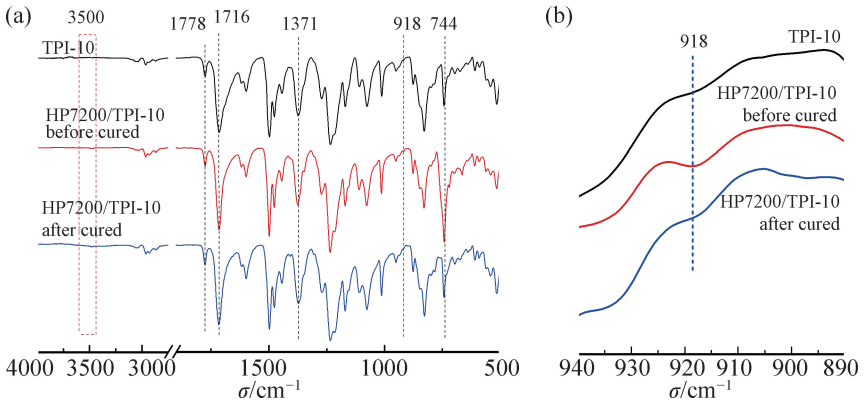


Fig. 4　FT-IR spectra of TPI-10, HP7200/TPI-10 before and after curing: (a) 500~4000 cm^{-1}; (b) 890~940 cm^{-1}

通过 XRD 对 TPI-10 和 HP7200/TPI-10 固化薄膜的物理聚集态结构进行测试,结果如 Fig.5 所示。图中 2 种薄膜在 5°~60°范围内均只出现 1 个大且宽的衍射峰,说明它们均为典型的无定形非晶态结构。有研究报道,含酯基结构的聚合物通常具有液晶的特性[12],而本文制备的 TPI-10 未出现明显的结晶峰,其原因可能与酯基的含量相对较少(混合二胺中含酯基 BAPT 的摩尔分数为 10%)、且固化温度(221 ℃)未达到其液晶的转变温度有关。

根据 Bragg 方程[13]和 XRD 衍射峰的峰值,可以计算出 TPI-10 及其改性物的平均链间距(d)。结果发现,HP7200/TPI-10 的分子链间距较纯 TPI-10 略大,这一结构变化源于 HP7200 与 TPI-10 反应后,形成了以 TPI-10 为刚性主链、DCPD 环氧为柔性侧链的网络结构,侧链的空间位阻阻碍了分子链的紧密

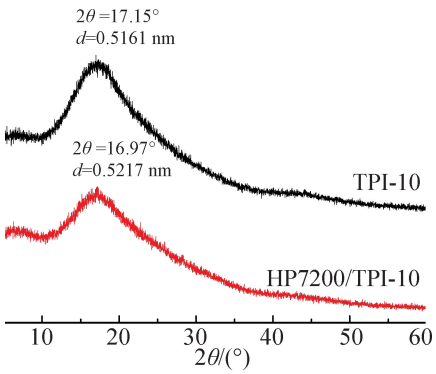


Fig. 5　XRD patterns of TPI-10 and HP7200/TPI-10 cured films

堆积,导致链间距增大。该结构变化直接关联后续多项性能的变化。

2.3 HP7200 改性 PI 的性能分析

采用 DSC 对 TPI-10 及其改性固化物和 HP7200 固化物的耐热性进行评估,测试结果如 Fig.6 所示。结果发现,与 TPI-10 和 HP7200 固化物一样,HP7200/TPI-10 固化物的 DSC 曲线中只出现 1 个玻璃化转变温度(T_g)且介于二者之间,为 184.3 ℃。这是由于 HP7200 中耐热性稍差的脂肪和脂环结构的引入,使得改性物的 T_g 较纯 TPI-10 降低了约 20 ℃,但是远高于纯 HP7200(含 0.5 phr 2E4MI)固化物的 115.5 ℃。以上结果再次表明,改性的固化物中 HP7200 和 TPI-10 之间发生了交联反应。

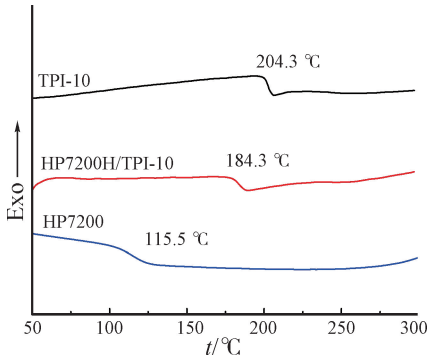


Fig. 6 DSC curves of TPI-10 and HP7200/TPI-10 cured films and HP7200 thermoset

通过 TGA 对改性前的纯 TPI-10 薄膜和改性后的固化物薄膜的热稳定性进行测试,结果如 Fig.7 所示。通过 Fig.7 对比发现,HP7200 改性 TPI-10 固化物在 370 ℃就开始出现热失重,而纯 TPI-10 直到 480 ℃才开始出现失重。这主要与 HP7200 中脂肪和脂环结构的热稳定性相对较差有关[14]。两者在 480 ℃以后的热失重情况大概相同,均对应 TPI-10 分子骨架的分解。具体而言,纯 TPI-10 及 HP7200/TPI-10 的 5% 热分解温度(T_{d5})分别为 516.3 ℃和 459.9 ℃,后者虽然比前者低了约 56 ℃,但二者在 800 ℃的残碳率均在 40.4% ±1.0% 上下,相差不大,因此,TPI-10 改性物在整体上依旧保持了较高的热稳定性,完全满足后续 FPC 制程中 288 ℃耐锡焊的要求。

通过 TMA 对纯 TPI-10 薄膜及 HP7200 改性的 TPI-10 固化物薄膜的尺寸稳定性进行测试,结果如

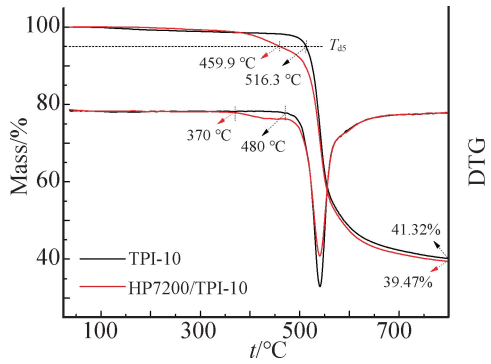


Fig. 7 TGA curves of TPI-10 and HP7200/TPI-10 cured films

Fig.8 所示。结果表明,改性前的纯 TPI-10 薄膜在 25~160 ℃范围内的热膨胀系数(CTE)为 69.38×10^{-6} K^{-1},而经过改性的 HP7200/TPI-10 固化薄膜的 CTE 增加到 74.75×10^{-6} K^{-1},均在典型 TPI 的 CTE 值范围之内[15]。这是因为虽然 HP7200 的环氧基与 TPI-10 主链上酯基之间发生了酯交换反应并形成了网络结构,但是该反应使得 TPI-10 的芳香性主链段从其酯基的羰基碳与氧之间断开并插入了环氧乙烷基开环后的“乙氧基”脂肪链结构,且连结了 HP7200 的双环戊二烯-苯酚作为侧链,导致聚合物分子链堆积更加松散,链间距离增大,进而在热力学性能上降低了其尺寸稳定性。这一变化与 XRD 测试改性固化物的分子链间距结果相一致。

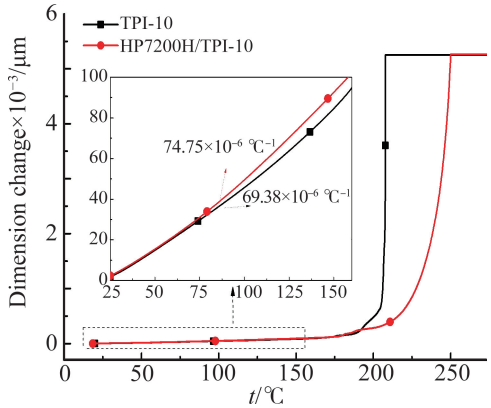


Fig. 8 TMA curves of TPI-10 and HP7200/TPI-10 cured films

通过电子万能试验机测试了 TPI-10 及改性 TPI-10 固化薄膜的力学性能,其典型应力-应变曲线如 Fig.9 所示,相关的力学性能指标列于 Tab.1 中。结果表明,少量环氧 HP7200 对 TPI-10 的改性使其拉

伸强度和弹性模量均略有提高,分别由 100.55 MPa 提高到 103.81 MPa,和由 2.49 GPa 提高到 2.52 GPa,这是由于“酯基-环氧基”交联反应形成了三维网络,增强了分子间作用力,减少了受力时分子链的滑移,因此,拉伸强度与弹性模量均略有上升。但同时交联网络也限制了分子链的自由伸展,材料从“塑性形变”向“脆性形变”偏移,导致断裂伸长率由 6.13% 降低到 5.10%。

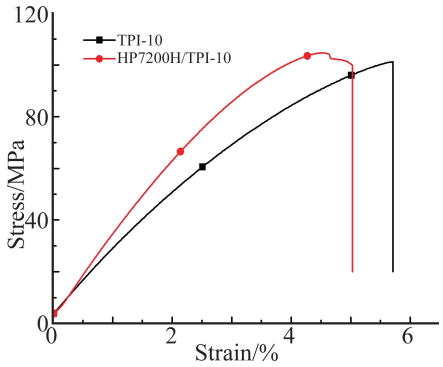


Fig. 9　Stress-strain curves of TPI-10 and HP7200/TPI-10 cured films

由于 TPI 薄膜的吸水率对其介电性能、及后续 FCCL 的耐焊性等有着至关重要的影响,因此,对纯 TPI-10 及其改性 TPI-10 固化薄膜的吸水率进行了测试,结果如 Tab.1 所示。根据测试结果分析可知,环氧 HP7200 改性后,TPI-10 固化物分子结构中引入了更多极性含氧结构(如醚键、酯基等),这类极性基团的氧原子可作为氢键受体,与水分子中的氢原子形成氢键,增强对水的吸附能力;另一方面,改性过程中材料内部出现了更多的网络空隙结构,较单纯 TPI 分子链的刚性堆砌结构更为疏松,这为水分子的渗透与滞留提供了更多空间。两方面因素共同作用,使得环氧 HP7200 改性 TPI-10 固化薄膜的吸水率较纯 TPI-10 固化薄膜提升约 0.4%,但 2.03% 的吸水率仍低于 FCCL 基材的吸水率上限(3.0%)[16],不会显著影响其介电稳定性与耐焊性。

为进一步评估材料在 5G 通信领域的适用性,对纯 TPI-10 及 HP7200 改性 TPI-10 固化薄膜在高频频段(3 GHz 与 10 GHz)的 D_k 和 D_f 进行了测试,结果列于 Tab.1 中。相较于纯 TPI-10,经过 HP7200 改性的复合材料在 3 GHz 和 10 GHz 时的 D_k 值分别由 3.03 降低到 2.87 和由 3.00 降低到 2.81,D_f 值分别由 0.0053 增加到 0.0082 和由 0.0057 增加到 0.0083。这一现象可通过微观结构的变化解释,改性后形成的松散网络结构增大了材料自由体积,一方面降低了体积极化率,进而使 D_k 值下降;另一方面,自由体积增加不利于约束分子链段及偶极子的运动,导致能量损耗增多,表现为 D_f 值的增加。

2.4　FCCL 的性能分析

在研究了 DCPD 环氧 HP7200 改性 TPI-10 的固化工艺,及其固化物的各项性能后,进一步对由其制备的双面 FCCL 的 2 个关键性能指标,90° 剥离强度(90° PS)和 288 ℃ 耐焊性进行了测试。Tab.2 为由 0~10 phr 的 HP7200 改性 TPI-10 薄膜制备的 FCCL

Tab. 1　Water absorption rates and dielectric properties of TPI-10 and HP7200/TPI-10 cured films

Sample	Tensile strength /MPa	Elastic modulus /GPa	Elongation at break /%	*WU* /%	D_k		D_f	
					3 GHz	10 GHz	3 GHz	10 GHz
TPI-10	100.55±0.66	2.49±0.10	6.13±0.42	1.66	3.03	3.00	0.0053	0.0057
HP7200/TPI-10	103.81±1.02	2.52±0.13	5.10±0.07	2.03	2.87	2.81	0.0082	0.0083

Tab. 2　Peel strength and solder float testing results of FCCLs fabricated from HP720/TPI-10 cured films with varying HP7200 loading

Loading of HP7200/phr		0	2.5	5.0	6.1	7.5	10.0
TPI-10	90° PS/(N·mm^{-1})	1.00	1.95	2.06	2.07	1.93	1.63
	Solder float testing(10 s)	OK	OK	OK	OK	No	No

的 90° PS 和 288 ℃耐焊性测试结果。发现,在 0~6.1 phr 范围内的 HP7200 改性 TPI-10 对应 FCCL 的 90° PS 由 1.00 N/mm 逐渐增加到 2.07 N/mm,且在此范围内的 288 ℃耐焊性测试全部通过;随着 HP7200 继续增加,相应 FCCL 的 90° PS 逐渐降低,到 10 phr 时为 1.63 N/mm,且 288 ℃耐焊性测试全部不通过。这是因为 HP7200(粘接性较好但耐热性稍差)中的环氧基与 TPI-10(耐热性较好但粘接性稍差)中的酯基在等摩尔比之前由于二者之间发生了交联反应,使得环氧基完全反应,从而导致其粘接力逐渐提高且耐焊性均较好,但环氧过量导致其固化不完全,从而影响其粘接强度和耐焊性。

3 结论

针对传统热塑型聚酰亚胺(TPI)用于无胶型 FCCL 时“粘接强度低-介电常数高”的矛盾,提出了以低介电环氧树脂 HP7200 改性主链含酯基的可溶性 TPI-10,通过构建“酯基-环氧基”的原位交联体系实现了相关性能的协同优化,主要结论如下。

(1)通过非等温 DSC 测试确定了 HP7200 改性 TPI-10 的最佳固化工艺为 138 ℃,188 ℃和 221 ℃ 3 个温度依次梯度升温处理,为后续 FCCL 的制备工艺打好了基础。

(2)通过 FT-IR 对改性物固化前后的化学结构进行测试,间接证明了固化反应主要是在 2E4MI 催化下,TPI-10 中的酯基与环氧基之间发生了酯交换反应,无二次羟基生成,XRD 测试确认改性未明显改变固化物无定型的聚集态结构。

(3)对比测试 TPI-10 和其改性物薄膜及对应 FCCL 的各项性能发现,该改性体系在可接受的应用范围内少量牺牲热学性能、尺寸稳定性、吸水率和介电损耗等性能的前提下,实现了介电常数的降低和粘接强度的显著提升,改性物薄膜在 10 GHz 时的介电常数由 3.00 降低到 2.81,相应 FCCL 的剥离强度提高超过了 1 倍,达到 2.07 N/mm,为高频柔性电子器件用 FCCL 相关材料的设计提供了一种可行的方案。

参考文献:

[1] Kim B Y, Park S D, Yoo M J, *et al*. Graft architectured poly(phenylene oxide)-based flexible films with superior dielectric properties for high-frequency communication above 100 GHz[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6: 4708-4717.

[2] 欧阳双, 张佳龙, 叶正涛. 移动通讯用低介电塑料基材的研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2024, 42(2): 86-90.
Ouyang S, Zhang J L, Ye Z T. Research progress of low dielectric plastic substrates for mobile communication[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2024, 42(2): 86-90.

[3] Tang W, Liu Y, Jing X, *et al*. Progress of research on the bonding-strength improvement of two-layer adhesive-free flexible copper-clad laminates[J]. RSC Advances, 2024, 14: 12372-12385.

[4] Li B, Dastafkan K, Shen Y, *et al*. Enhancing adhesion of electroless copper film on smooth polyimide surfaces by photocatalytic oxidation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170: 092503.

[5] Liu J, Cui X, Qin J, *et al*. Ultra-high cross-linked active ester-cured epoxy resins: side group cross-linking for performance enhancement[J]. Polymer, 2024, 301: 127063.

[6] Lin C, Chen C, Lin C, *et al*. Using dicyclopentadiene-derived polyarylates as epoxy curing agents to achieve high T_g and low dielectric epoxy thermosets[J]. ACS Omega, 2018, 3: 4295-4305.

[7] Chen C, Lee K, Lin C, *et al*. High-T_g, low-dielectric epoxy thermosets derived from methacrylate-containing polyimides[J]. Polymers, 2018, 10: 27.

[8] 牛翔. 主链含活性酯结构聚酰亚胺的制备、改性及其在挠性覆铜板中的应用[D]. 武汉: 江汉大学, 2025.
Niu X. Preparation, modification and application of polyimides containing active ester structures in flexible copper clad laminates[D]. Wuhan: Jianghan University, 2025.

[9] 张进. CMC/环氧树脂固化动力学及工艺优化研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
Zhang J. The curing kinetics and process optimization of CMC/epoxy resin composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013.

[10] Kissinger H. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702-1706.

[11] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis, 1970, 2: 301-324.

[12] Zhang C, He X, Lu Q. High-frequency low-dielectric-loss in linear-backbone-structured polyimides with ester groups and ether bonds[J]. Communications Materials, 2024, 5: 55.

[13] Bragg W H. The reflection of X-rays by crystals[J]. Nature, 1913, 91: 477.

[14] Ho T H, Leu T S, Sun Y M, *et al*. Thermal degradation kinetics and flame retardancy of phosphorus-containing dicyclopentadiene

epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 2347-2356.

[15] 訾余成. 低热膨胀系数热塑性聚酰亚胺树脂设计合成研究[D]. 北京:北京化工大学, 2022.
Zi Y C. Design and synthesis of low thermal expansion thermoplastic polyimide resin[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.

[16] IPC-4204/11, Copper clad adhesiveless polyimide[S]. Northbrook: IPC Association Connecting Electronics Industries, 2002.

Preparation and Properties of Dicyclopentadiene/Phenol-Type Epoxy-Modified Ester-Containing Thermoplastic Polyimide and Corresponding Flexible Copper Clad Laminate

Xiang Niu[1], Yang Yu[2,3], Wenqiu Chen[1,2,3], Miao Ye[1], Wei Chen[2,3]

(*1. Hubei Chemistry Research Institute, Jianghan University, Wuhan 430056, China;*
2. HAISO Technology Co., Ltd., Wuhan 430074, China;
3. HAISO EM (Wuhan) Ltd., Ezhou 436070, China)

ABSTRACT: To address the issues of low adhesion strength and high dielectric constant in conventional thermoplastic polyimide (TPI) when used for flexible copper clad laminate (FCCL), a low-dielectric dicyclopentadiene/phenol-type epoxy resin (DCPD) was employed to chemically modify soluble TPI-10, which contains ester groups in its main chain. This approach established an in-situ cross-linking system based on "ester-epoxy" interactions, achieving the synergistic optimization of dielectric and adhesion properties. The gradient curing process of the modified system was determined through non-isothermal DSC, while the changes and relationships in structure and properties before and after modification were systematically investigated by FT-IR, XRD, TGA, TMA, tensile tests, and other methods. Corresponding FCCLs were fabricated to validate application performance. The results show that, through the in-situ cross-linking modification between epoxy groups of low-dielectric epoxy with an appropriate amount resin and ester groups in TPI, the dielectric constant at 10 GHz decreases from 3.00 to 2.81, while the peel strength of FCCL increases by more than doubled, reaching 2.07 N/mm. Additionally, although there are certain effects on heat resistance, thermal stability, dimensional stability, elongation at break, water absorption, and dielectric loss, these remain within acceptable application limits. By integrating suitable reactive ester structures into the TPI molecular framework and leveraging the specific reaction between ester and epoxy groups, this study enables the synergistic control of adhesion and dielectric properties without additional curing agents. This provides more options or convenience for enhancing the performance or multifunctional modification of high-adhesion, low-dielectric TPI for adhesive-free FCCL.

Keywords: thermoplastic polyimide; flexible copper clad laminate; active ester; low dielectric; high adhesion