

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 73/10
H05K 1/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02148859.2

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1410471A

[22] 申请日 2002.11.22 [21] 申请号 02148859.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 杨正华 张春华 王彤 彭波
魏玉兰

权利要求书 2 页 说明书 8 页

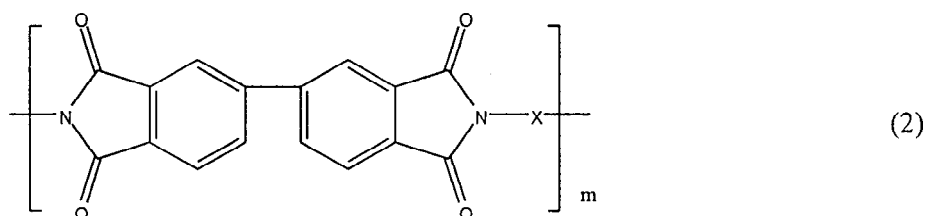
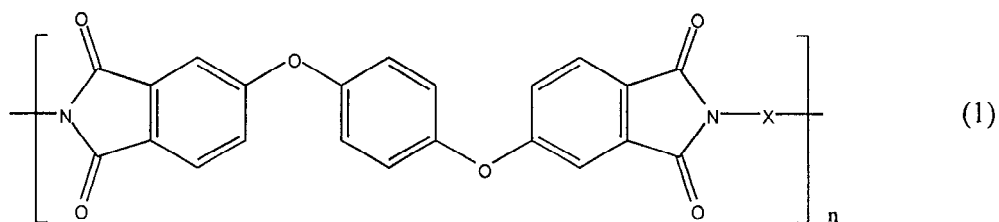
[54] 发明名称 聚醚酰亚胺柔性印刷线路基材的制备方法

[57] 摘要

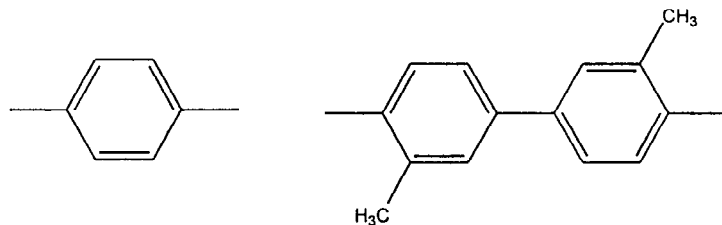
本发明提供了一种聚醚酰亚胺柔性印刷线路基材的制备方法，采用三苯二醚四酸二酐单体对联苯型聚酰亚胺进行改性，合成了聚醚酰亚胺树脂，由于醚键的存在改善了聚合物的柔性，使树脂与铜箔的粘接性大大提高。本发明采用三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐与对苯二胺和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯缩聚，合成聚酰胺酸清漆，将聚酰胺酸清漆在铜箔上涂敷成膜，再经高温酰亚胺化形成聚醚酰亚胺和铜箔复合膜，树脂层的线膨胀系数为 $10-30 \times 10^{-6} (1/K)$ ，作为柔性印刷线路的基材，在制造和使用中不发生卷曲。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚醚酰亚胺柔性印刷线路基材的制备方法, 其特征在于采用三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐与对苯二胺和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯聚合, 合成具有含下面结构式 (1) 和 (2) 所表示的重复单元:



其中 n/m 摩尔比为 10-50: 90-50, X 为以下两种结构:



在极性非质子溶剂 N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮中加入三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐, 三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐的比例在 1-5: 9-5 之间; 在 20-50℃ 搅拌, 然后加入等摩尔数的二胺, 二胺是对苯二胺和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯的混合物; 反应 4-24 小时, 形成聚醚酰胺酸清漆, 在洁净的玻璃板上涂敷形成胶膜, 再经过程序升温处理到 350℃, 得到聚醚酰亚胺薄膜;

在经过粗化电解铜箔的表面涂敷聚醚酰胺酸清漆，经过 60℃、100℃、140℃、180℃的程序升温后形成部分酰亚胺化的复合膜，再经过氮气份保护下 300—350℃处理，形成聚醚酰亚胺铜箔复合膜。

聚酰亚胺柔性印刷线路基材的制备方法

技术领域

本发明属于聚酰亚胺柔性印刷线路基材的制备方法。

背景技术

柔性电路是实现电子信息产品多功能化、集成化、小型化和低成本的关键部件。常规的柔性印刷电路基材由三层组成，即金属箔导电层、聚酰亚胺薄膜层和黏合剂层。柔性印刷电路的生产过程首先是，将作为底膜的聚酰亚胺膜与铜箔叠合成层压板，再通过蚀刻法在铜箔上形成电路图形；其后是，将覆盖膜叠合到电路图形表面上。作为底膜和铜箔、电路图形和覆盖膜之间粘接所使用的胶黏剂，主要使用丙烯酸系列和环氧系列。由于这些粘接剂的低耐热性和高吸水性，使得作为底膜和覆盖膜的聚酰亚胺的优良性能不能得到充分发挥。因而，近年来无胶黏剂层的柔性电路越来越受到重视。因为新一代电子产品，对柔性电路具有更微细的图案、更小的孔径、更密集的元素安装密度，同时要具有高度的可靠性。

无胶黏剂柔性电路的生产方法有三种。其一是在聚酰亚胺薄膜表面通过化学沉积和电镀的方法形成铜导电层（中国专利申请号：95106677）。其二是采用真空溅射技术或蒸发沉淀技术，把铜沉积到绝缘膜上（中国专利申请号 01109402）。第三种方法是在金属箔上

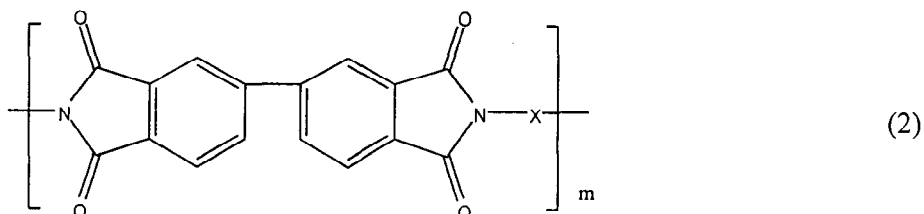
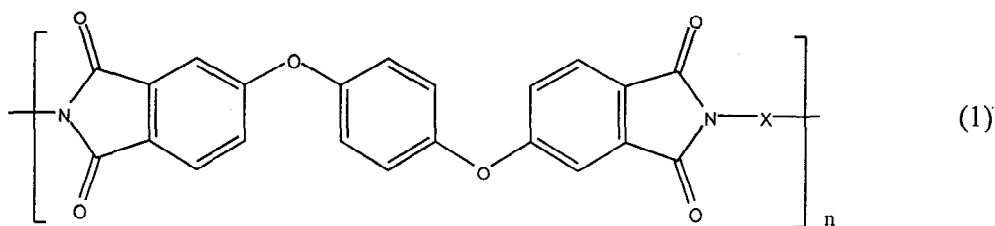
将作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸清漆流延成膜，然后加热亚胺化，制成聚酰亚胺铜箔复合膜（中国专利申请号 00137383）。这种方法最大的优点是生产成本低、工艺比较简单。但也存在一个比较突出的问题，就是在铜箔上涂敷聚酰胺酸清漆成膜时产生残留应力，而且由于铜和聚酰亚胺之间的线膨胀系数差异造成基材卷曲。有人试图使用特定刚性结构聚酰亚胺降低树脂线膨胀系数解决卷曲问题（特开昭 60-157286），但随之产生粘接性能降低的缺陷。另外也有采用三层结构聚酰亚胺树脂复合铜箔的方法（中国专利申请号 99122987），涂敷工艺及设备过于复杂难以实现。

发明内容

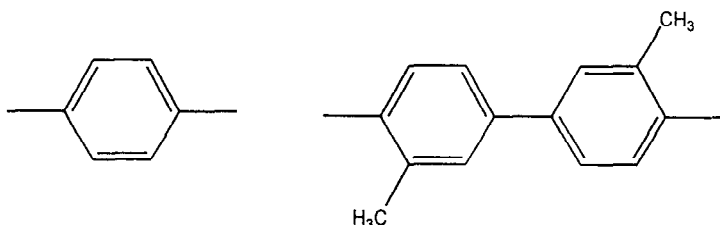
本发明的目的是提供一种聚醚酰亚胺柔性印刷线路基材的制备方法。

本发明针对刚性结构的联苯型聚酰亚胺与铜箔粘接性差的问题，采用一种含醚键的单体三苯二醚四酸二酐，对联苯型聚酰亚胺进行改性，由于醚键的存在改善了聚合物的柔性，使树脂与铜箔的粘接性大大提高。三苯二醚四酸二酐的比例限定在一定范围内，作为柔性印刷线路的基材，在制造和使用中不发生卷曲。

本发明采用三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐与对苯二胺和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯聚合，合成具有含下面结构式（1）和（2）所表示的重复单元：



其中 n/m 摩尔比为 10-50: 90-50, X 为以下两种结构:



在极性非质子溶剂 N, N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮中加入三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐, 三苯二醚四酸二酐和联苯四酸二酐的比例在 1-5: 9-5 之间; 在 20-50℃ 搅拌, 然后加入等摩尔数的二胺, 二胺是对苯二胺和 3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基联苯的混合物; 反应 4-24 小时, 形成聚醚酰胺酸清漆, 在洁净的玻璃板上涂敷形成胶膜, 再经过程序升温处理到 350℃, 得到聚醚酰亚胺薄膜; 薄膜的线膨胀系数通过热机械分析仪 (TMA) 测定。联苯四酸二酐比例的增大有利于线膨胀系数的降低, 三苯二醚四酸二酐比例的提高有利于粘合性的增加。二甲基二氨基联苯比例的提高有利于薄膜韧性的增大。与铜箔形成复合膜的方法是在经过粗化电解铜箔的表面涂敷聚醚酰胺酸清漆, 经过 60℃、100℃、140℃、180℃ 的程序升温后形成部分酰亚胺化的复合膜, 再经过氮气保护下 300-350℃ 处理, 形

成聚醚酰亚胺铜箔复合膜，粘结强度采用 90 度方向测定剥离强度 (Kg/cm)。由于三苯二醚二酐单体改善了树脂的粘接性，与铜箔形成复合膜后，复合膜的剥离强度得到提高。限定三苯二醚二酐的比例，可控制所获得聚醚酰亚胺树脂的线膨胀系数在 $10-30 \times 10^{-6}$ (1/K) 范围内，复合膜不发生卷曲。

具体实施方式

实施例 1

在室温条件下，将 4.023 克(0.01mol)三苯二醚四酸二酐、11.768 克(0.04mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 210 毫升 N-甲基吡咯烷酮，在氮气气氛下加入 3.244 克(0.03mol)对苯二胺、4.246 克(0.02mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 15Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

将上述清漆在洁净玻璃板上涂敷成膜，控制涂层厚度在溶剂挥发完全后膜厚为 20—30 微米。经过 60℃30 分钟、100℃10 分钟、140℃10 分钟、180℃10 分钟、300℃10 分钟的热处理，形成聚醚酰亚胺薄膜。线膨胀系数采用热机械分析仪 (TMA) 测定，将薄膜剪成 5×20 毫米的样条，以 5 克负载拉伸模式测量，线膨胀系数 (CTE) 为 20×10^{-6} (1/K)。

在 18 微米的电解铜箔的经过粗化的表面，涂敷上述聚醚酰胺酸清漆，经过程序升温将溶剂挥发后形成 20 微米的薄膜，在氮气气氛下处理到 350℃，使其充分酰亚胺化。冷却后形成平整聚醚酰亚胺铜

箔复合膜。剥离强度 1.27Kg/cm。

实施例 2

在室温条件下，将 6.034 克(0.015mol)三苯二醚四酸二酐、10.297 克(0.035mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 220 毫升 N,N-二甲基乙酰胺，在氮气气氛下加入 3.244 克(0.03mol)对苯二胺、4.246 克(0.02mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 12Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 24×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜的剥离强度 1.43Kg/cm。

实施例 3

在室温条件下，将 8.046 克(0.02mol)三苯二醚四酸二酐、8.826 克(0.03mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 220 毫升 N-甲基吡咯烷酮，在氮气气氛下加入 3.244 克(0.03mol)对苯二胺、4.246 克(0.02mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 10Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 30×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜的剥离强度 1.52Kg/cm。

实施例 4

在室温条件下，将 2.011 克(0.005mol)三苯二醚四酸二酐、13.239 克(0.045mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 210 毫升 N-甲基吡咯烷酮，在氮气气氛下加入 3.244 克(0.03mol)对苯二胺、4.246 克(0.02mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 25Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 19×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜的剥离强度 0.85Kg/cm。

实施例 5

在室温条件下，将 4.023 克(0.01mol)三苯二醚四酸二酐、11.768 克(0.04mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 200 毫升 N,N-二甲基乙酰胺，在氮气气氛下加入 4.326 克(0.04mol)对苯二胺、2.123 克(0.01mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 26Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 18×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜的剥离强度 1.22Kg/cm。

实施例 6

在室温条件下，将 4.023 克(0.01mol)三苯二醚四酸二酐、11.768 克(0.04mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 220 毫升 N

—甲基吡咯烷酮，在氮气气氛下加入 2.163 克(0.02mol)对苯二胺、6.369 克(0.03mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 22Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 19×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜的剥离强度 1.30Kg/cm。

实施例 7

在室温条件下，将 4.023 克(0.01mol)三苯二醚四酸二酐、11.768 克(0.04mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 230 毫升 N,N-二甲基乙酰胺，在氮气气氛下加入 1.081 克(0.01mol)对苯二胺、8.492 克(0.04mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 22Pa.S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 21×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜的剥离强度 1.21Kg/cm。

比较实施例 1

在室温(20—25℃)条件下，14.710 克(0.05mol)联苯四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 200 毫升 N-甲基吡咯烷酮，在氮气气氛下加入 2.163 克(0.02mol)对苯二胺、6.369 克(0.03mol)3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成

聚酰胺酸清漆，黏度 30Pa. S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 16×10^{-6} (1/K)。聚酰亚胺铜箔复合膜热处理后聚酰亚胺涂层脱落。

比较实施例 2

在室温条件下，20.115 克(0.05mol)三苯二醚四酸二酐加入 500 毫升三口瓶中，加入 260 毫升 N-甲基吡咯烷酮，在氮气气氛下加入 2.163 克(0.02mol)对苯二胺、6.369 克(0.03mol)3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基联苯反应 6 小时后，固体原料全部溶解，形成聚醚酰胺酸清漆，黏度 10Pa. S(25℃)，用孔径 5 微米的滤膜压滤，得到洁净漆液。

采用和实施例 1 相同的方法将上述清漆在洁净玻璃板和铜箔上涂敷成膜，热处理后测定薄膜的线膨胀系数(CTE)为 48×10^{-6} (1/K)。聚醚酰亚胺铜箔复合膜热处理后复合膜严重卷曲。

发明效果

本发明采用了三苯二醚四酸二酐单体同联苯四酸二酐、对苯二胺、3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基联苯缩聚合成了特定结构的聚醚酰亚胺，控制聚合单体的比例使聚醚酰亚胺树脂具有低的线膨胀系数并同时具备与铜箔良好的粘接性能，聚醚酰亚胺树脂与铜箔复合形成柔性印刷线路基材平整性良好。