



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108314782 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(21)申请号 201710032496.4

C08K 7/26(2006.01)

(22)申请日 2017.01.16

C07F 9/6574(2006.01)

H05K 1/02(2006.01)

(71)申请人 臻鼎科技股份有限公司

地址 中国台湾桃园县大园乡三石村三和路
28巷6号

(72)发明人 何明展 徐茂峰 向首睿 黄楠昆
高郁雯 滕家吟 林庆炫

(74)专利代理机构 深圳市赛恩倍吉知识产权代
理有限公司 44334

代理人 习冬梅

(51)Int.Cl.

C08G 73/10(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

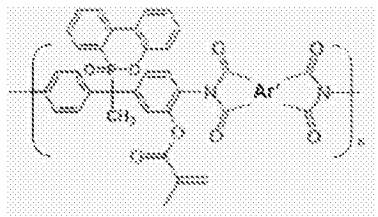
权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

树脂组合物及应用该树脂组合物的聚酰亚
胺膜及电路板

(57)摘要

一种树脂组合物,所述树脂组合物含有改性
聚酰亚胺高分子化合物、环氧树脂及溶剂,所述
改性聚酰亚胺高分子化合物的化学结构式为

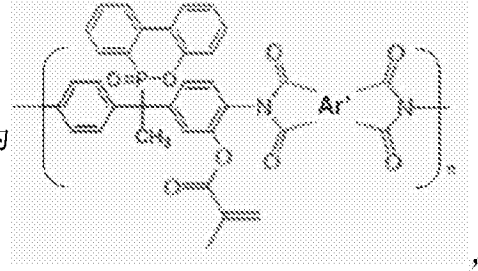


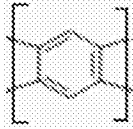
其中所述Ar'基

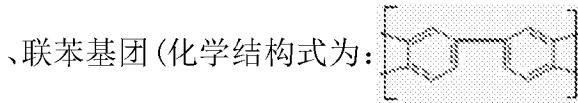
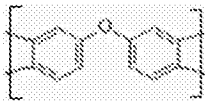
团选自苯基、二苯醚基团、联苯基团、二苯六氟异
丙烷基团、二苯甲酮基团及二苯砷基团中的至少
一种,所述树脂组合物中,所述改性聚酰亚胺高
分子化合物的含量为100重量份,所述环氧树脂
与所述改性聚酰亚胺高分子化合物的摩尔比为0.1~
1。另,本发明还提供一种应用所述树脂组合物的
聚酰亚胺膜,一种应用所述树脂组合物制得的电
路板。

1. 一种树脂组合物,其特征在于:所述树脂组合物含有改性聚酰亚胺高分子化合物、环氧树

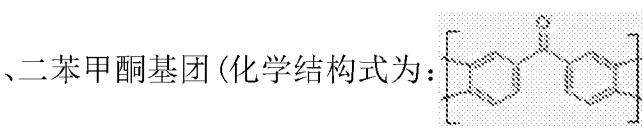
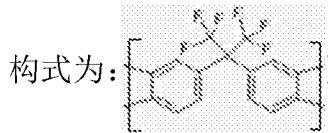
脂及溶剂,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的化学结构式为

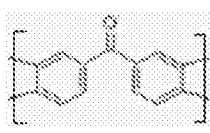


其中所述Ar' 基团选自苯基(化学结构式为: )、二苯醚基团(化学结构式为:

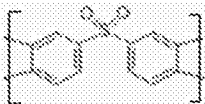


二苯六氟异丙烷基团(化学结



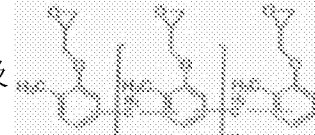
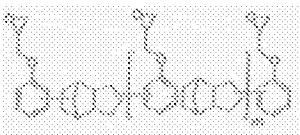
构式为: )及二苯砜基团(化



学结构式为: )中的至少一种,所述树脂组合物中,所述改性聚酰亚胺高分子

化合物的含量为100重量份,所述环氧树脂与所述改性聚酰亚胺高分子化合物的摩尔比为0.1~1。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于:所述环氧树脂选自化学结构分别为



树脂中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于:所述树脂组合物还包括孔洞材料,所述树脂组合物中,所述孔洞材料的含量为0.1~10重量份。

4. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于:所述溶剂为N,N-二甲基乙酰胺。

5. 一种聚酰亚胺膜,其特征在于:所述聚酰亚胺膜由如权利要求1~4任意一项所述的树脂组合物经预烘烤后再升温固化制得,所述树脂组合物中的改性聚酰亚胺高分子化合物间通过与环氧树脂反应形成化学交联网络结构。

6. 一种电路板,其包括电路基板及结合于所述电路基板至少一表面的聚酰亚胺膜,其特征在于:所述聚酰亚胺膜由权利要求1~4任意一项所述的树脂组合物经预烘烤后再升温固化制得,所述树脂组合物中的改性聚酰亚胺高分子化合物间通过与环氧树脂反应形成化学交联网络结构。

7. 一种利用如权利要求1~4任意一项所述的树脂组合物制备聚酰亚胺膜的方法,其包括以下步骤:将所述树脂组合物进行预烘烤后在升温固化制得。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述树脂组合物在140摄氏度的温度下

烘烤30分钟后,再依次在180摄氏度、200摄氏度及220摄氏度的温度下分别固化2小时制得所述聚酰亚胺膜。

树脂组合物及应用该树脂组合物的聚酰亚胺膜及电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物、应用该树脂组合物的聚酰亚胺膜及电路板。

背景技术

[0002] 在大数据时代,电子产品的信息处理不断向着信号传输高频化和高速数字化的方向发展。若在保证电子产品在高频信号传输的条件下同时具有良好的信号传输质量,需要柔性电路板的导电铜箔中的传输线与其所连接的电子元件之间处于阻抗匹配状态,避免造成信号反射、散射、衰减及延迟等现象。柔性电路板中与导电路径相接触的胶层的材料的介电常数及介电损耗因子是影响高频传输阻抗匹配的一重要因素。现有技术中用于柔性印刷电路板中的聚酰亚胺膜层普遍采用二氨类化合物与二酞类化合物制备而成,因其内包含极性官能团,使得所述膜层的介电常数往往高于3.0,导致柔性电路板无法达到高频信号传输阻抗匹配,影响了信号传输的高频化和高速数字化。

发明内容

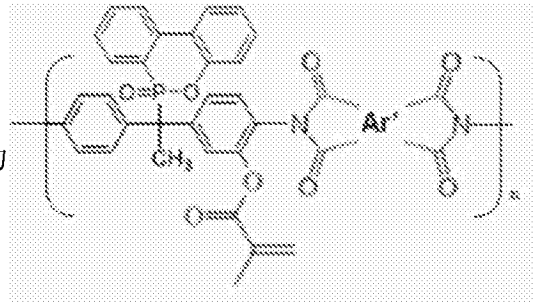
[0003] 有鉴于此,有必要提供一种低介电常数且耐热性好的树脂组合物。

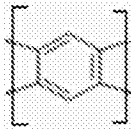
[0004] 另,还有必要提供一种应用所述树脂组合物的聚酰亚胺膜。

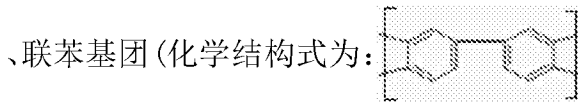
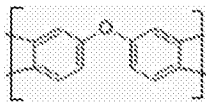
[0005] 另,还有必要提供一种应用所述树脂组合物制得的电路板。

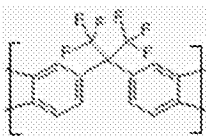
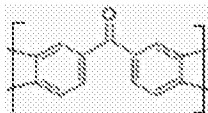
[0006] 一种树脂组合物,所述树脂组合物含有改性聚酰亚胺高分子化合物、环氧树脂及溶

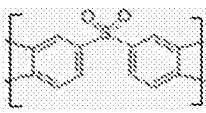
剂,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的化学结构式为



其中所述Ar' 基团选自苯基(化学结构式为: )、二苯醚基团(化学结构式为:



构式为: )、二苯甲酮基团(化学结构式为: )及二苯砷基团(化

学结构式为: )中的至少一种,所述树脂组合物中,所述改性聚酰亚胺高分子

化合物的含量为100重量份,所述环氧树脂与所述改性聚醚高分子化合物的摩尔比为0.1~1。

[0007] 进一步的,所述环氧树脂选自化学结构分别为



的树脂中的至少一种。

[0008] 进一步的,所述树脂组合物还包括孔洞材料,所述树脂组合物中,所述孔洞材料的含量为0.1~10重量份。

[0009] 进一步的,所述溶剂为N,N-二甲基乙酰胺。

[0010] 一种应用所述树脂组合物的聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜由上述树脂组合物经预烘烤后再升温固化制得,所述树脂组合物中的改性聚酰亚胺高分子化合物间通过与环氧树脂反应形成化学交联网络结构。

[0011] 一种应用所述树脂组合物制得的电路板,其包括电路基板及结合于该电路基板至少一表面的聚酰亚胺膜,该聚酰亚胺膜由上述树脂组合物经预烘烤后再升温固化制得,所述树脂组合物中的改性聚酰亚胺高分子化合物间通过与环氧树脂反应形成化学交联网络结构。

[0012] 一种利用如上所述的树脂组合物制备聚酰亚胺膜的方法,其包括以下步骤:将所述树脂组合物进行预烘烤后再升温固化。

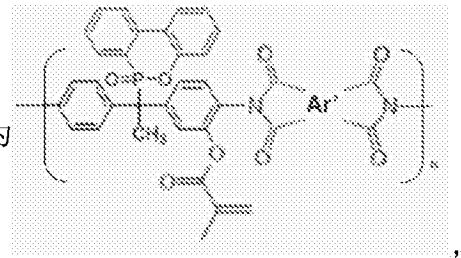
[0013] 进一步的,所述树脂组合物在140摄氏度的温度下烘烤30分钟后,再依次在180摄氏度、200摄氏度及220摄氏度的温度下分别固化2小时制得所述聚酰亚胺膜。

[0014] 本发明的树脂组合物,由于所述树脂组合物制得的聚酰亚胺膜中含有所述改性聚酰亚胺高分子化合物,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的支链上链接有丙烯酸酯基团,所述丙烯酸酯基团在后续固化过程中与所述环氧树脂反应,使得固化得到的聚酰亚胺膜中不具备二级醇极性基团,降低了所述聚酰亚胺膜的介电常数。并且所述树脂组合物在加热形成聚酰亚胺膜的过程中,所述改性聚酰亚胺高分子化合物间通过其上的丙烯酸酯基与所述环氧树脂发生反应而键合在一起,形成化学交联网络结构,能够进一步提高所述树脂组合物的交联密度从而使得所述聚酰亚胺膜中的化学交联的网络结构在后续的常规的电路板的焊锡等制程中不会失效,提高了由所述树脂组合物制得的电路板的聚酰亚胺膜的耐热性。另外,由于所述改性聚酰亚胺高分子化合物中间接有9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物基团,从而使得制得的聚酰亚胺膜具有优异的难燃性。

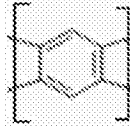
具体实施方式

[0015] 本发明较佳实施方式的树脂组合物,其主要用于电路板(例如刚挠结合板)的基材、胶层或覆盖膜中。所述树脂组合物含有改性聚酰亚胺高分子化合物、环氧树脂及溶剂。所述树脂组合物中,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的含量为100重量份,所述环氧树脂与所述改性聚酰亚胺高分子化合物的摩尔比为0.1~1。

[0016] 所述改性聚酰亚胺高分子化合物的化学结构式为



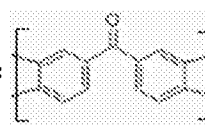
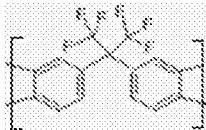
其中Ar' 基团可选自但不仅限于苯基(化学结构式为:



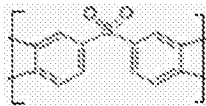
为:



学结构式为:



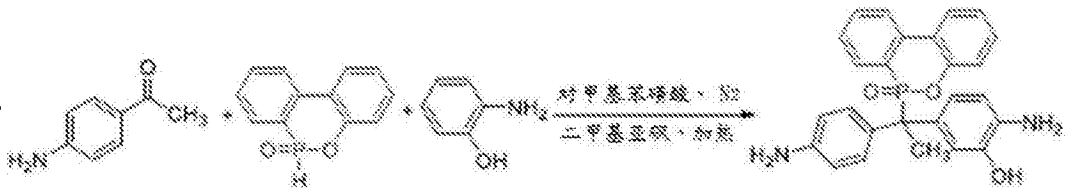
团(化学结构式为:



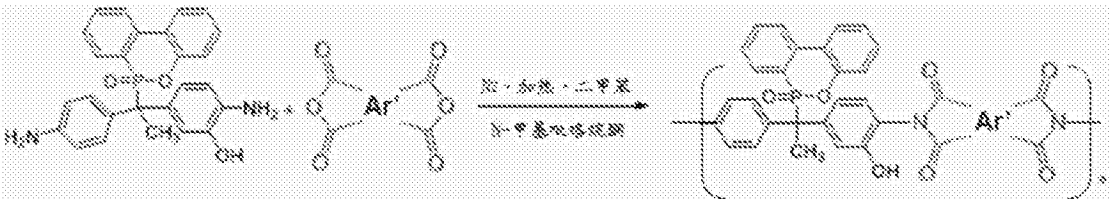
)中的至少一种。本实施方式中,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的聚合度n为1~50。

[0017] 在本实施方式中,所述改性聚酰亚胺高分子化合物通过下述步骤制备得到:

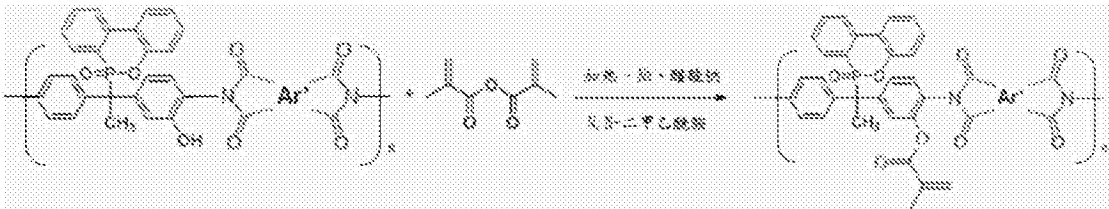
[0018] 1)、



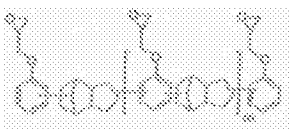
[0019] 2)、



[0021] 3)、



[0023] 所述环氧树脂可选自但不仅限于化学结构分别为



的树脂中的至少一种。

[0024] 本实施方式中,所述溶剂为N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。在其他实施方式中,所述溶剂还可为其他本领域常用的溶解醚类高分子化合物及环氧树脂的有机溶剂。

[0025] 本实施方式中,所述树脂组合物还可包括孔洞材料。本实施方式中,所述孔洞材料可选自天津南化催化剂有限公司生产的型号为MCM-41的分子筛。所述树脂组合物中,所述孔洞材料的含量为0.1~10重量份。

[0026] 所述树脂组合物制备可为:将所述改性的改性聚酰亚胺高分子化合物、环氧树脂及溶剂按照预定的比例加入反应瓶中,混合搅拌,使所述改性聚酰亚胺高分子化合物、环氧树脂及溶剂充分混合溶解,即制得所述树脂组合物。

[0027] 一种由上述树脂组合物制得的聚酰亚胺膜。所述聚酰亚胺膜通过将所述树脂组合物经预烘烤后再升温固化制得。本实施方式中,所述树脂组合物在140摄氏度的温度下烘烤30分钟后,再依次在180摄氏度、200摄氏度及220摄氏度的温度下分别固化2小时制得所述聚酰亚胺膜。

[0028] 一种由上述树脂组合物制得的电路板,其包括至少一电路基板及结合于所述电路基板至少一表面的聚酰亚胺膜。所述聚酰亚胺膜通过将所述树脂组合物涂布在所述电路基板的至少一表面,经预烘烤后再升温固化制得。本实施方式中,所述涂布于电路基板上的树脂组合物在140摄氏度的温度下烘烤30分钟后,再依次在180摄氏度、200摄氏度及220摄氏度的温度下分别固化2小时制得所述聚酰亚胺膜。

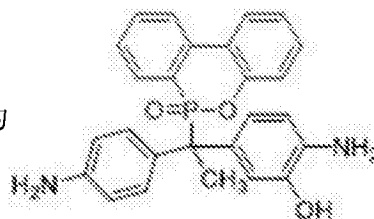
[0029] 由于所述树脂组合物制得的聚酰亚胺膜中含有所述改性聚酰亚胺高分子化合物,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的支链上键接有丙烯酸酯基团,所述丙烯酸酯基团在后续固化过程中与所述环氧树脂反应,使得固化得到的聚酰亚胺膜中不具备二级醇极性基团,降低了所述聚酰亚胺膜的介电常数。并且所述树脂组合物在加热形成聚酰亚胺膜的过程中,所述改性聚酰亚胺高分子化合物间通过其上的丙烯酸酯基与所述环氧树脂发生反应而键合在一起,形成化学交联网络结构,能够进一步提高所述树脂组合物的交联密度从而使所述聚酰亚胺膜中的化学交联的网络结构在后续的常规的电路板的焊锡等制程中不会失效,提高了由所述树脂组合物制得的电路板的聚酰亚胺膜的耐热性。另外,由于所述改性聚酰亚胺高分子化合物中间接有9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物基团,从而使得制得的聚酰亚胺膜具有优异的难燃性。而由于树脂组合物中含有孔洞材料,使得固化形成的聚酰亚胺膜中带有孔洞,便于空气进入,进而进一步降低了所述聚酰亚胺膜的介电常数。

[0030] 下面通过实施例及比较例来对本发明进行具体说明。

[0031] 实施例1

[0032] 于第一反应瓶中依次加入4.8g的DOP0、3.0g对氨基苯乙酮、4.8g邻氨基苯酚、0.19g对甲基苯磺酸及10g二甲基亚砷并搅拌溶解,而后在氮气氛围中于100摄氏度下加热

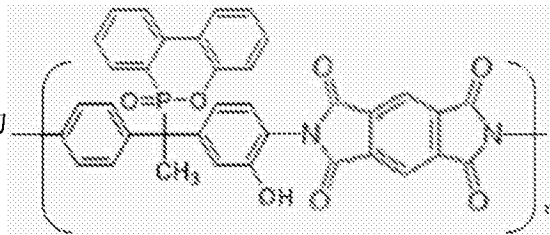
12小时制备化学结构式为



的第一产物。

[0033] 于第二反应瓶中依次加入1.0g第一产物、0.7g的均苯四甲酸二酐、6.8g的N-甲基吡咯烷酮及3.4g二甲苯并搅拌溶解,而后在氮气氛围中于140摄氏度下加热20小时进行回

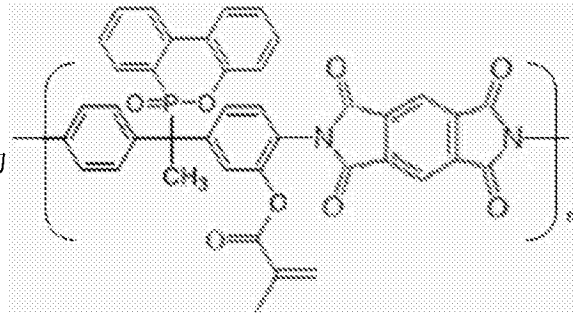
流除水制备化学结构式为



的第二产物。

[0034] 于第三反应瓶中依次加入10g第二产物、3.5g的2-甲基丙烯酸酐、0.1g醋酸钠及100g的N,N-二甲基乙酰胺并搅拌溶解,而后在氮气氛围中于80摄氏度的温度下加热12小时

制备化学结构式为

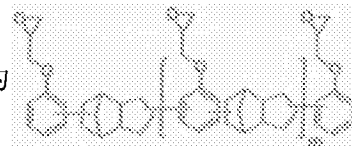


的改性聚酰亚胺高分子化合

物(I)。

[0035] 于第四反应瓶中依次加入100g改性聚酰亚胺高分子化合物(I)、与

所述改性聚酰亚胺高分子化合物(I)的摩尔比为1的化学结构式为

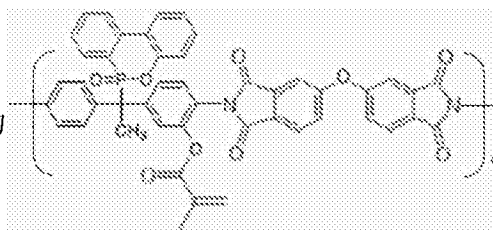


的环氧树脂

及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为50000cps。

[0036] 实施例2

[0037] 将实施例1中的所述0.7g的均苯四甲酸二酐替换为0.7g的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐且其他条件不变制备化学结构式为



的改性聚酰亚胺

高分子化合物(II)。

高分子化合物(II)。

[0038] 于反应瓶中依次加入100g改性聚酰亚胺高分子化合物(II)、与

所述改性聚酰亚胺高分子化合物(II)的摩尔比为1的化学结构式为

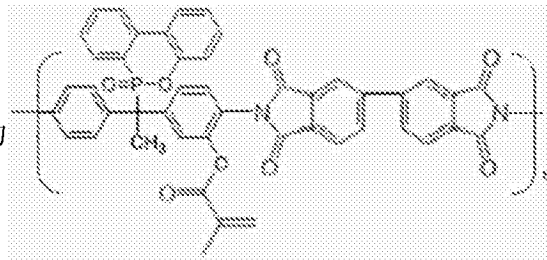


的环氧树脂及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为40000cps。

[0039] 实施例3

[0040] 将实施例1中的所述0.7g的均苯四甲酸二酐替换为0.7g的3,4,3',4'-联苯四甲酸

二酐且其他条件不变制备化学结构式为

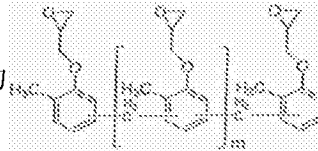


的改性聚

酰亚胺高分子化合物(III)。

[0041] 于反应瓶中依次加入100g改性聚酰亚胺高分子化合物(III)、与

所述改性聚酰亚胺高分子化合物(III)的摩尔比为1的化学结构式为



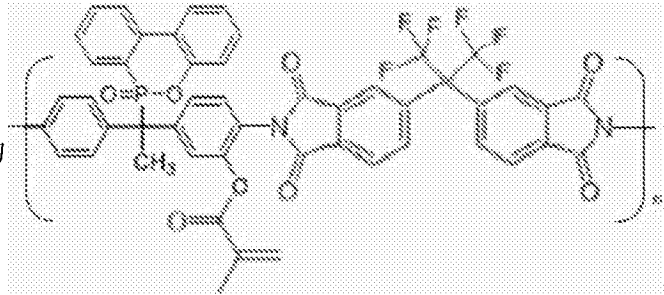
的环氧树脂及

100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为48000cps。

[0042] 实施例4

[0043] 将实施例1中的所述0.7g的均苯四甲酸二酐替换为0.7g的4,4'-(六氟异丙烯)二

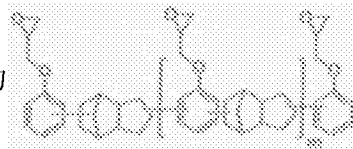
酐酸酐且其他条件不变制备化学结构式为



的改性聚酰亚胺高分子化合物(IV)。

[0044] 于反应瓶中依次加入100g改性聚酰亚胺高分子化合物(IV)、与

所述改性聚酰亚胺高分子化合物(IV)的摩尔比为1的化学结构式为



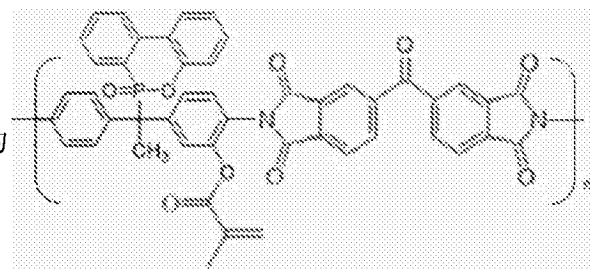
的环氧树脂及

100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为23000cps。

[0045] 实施例5

[0046] 将实施例1中的所述0.7g的均苯四甲酸二酐替换为0.7g的3,3',4,4'-二苯甲酮四

甲酸二酐且其他条件不变制备化学结构式为

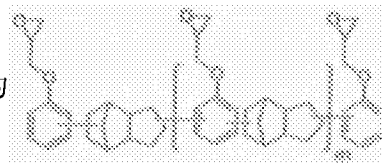


的

改性聚酰亚胺高分子化合物(V)。

[0047] 于反应瓶中依次加入100g改性聚酰亚胺高分子化合物(V)、与

高分子化合物(V)的摩尔比为1的化学结构式为



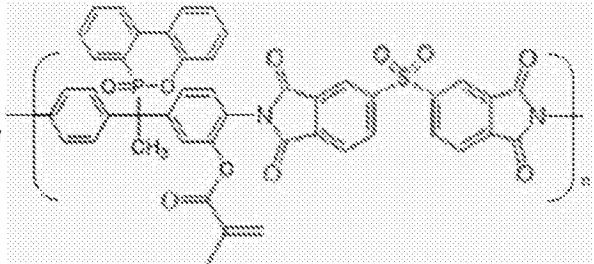
的环氧树脂及

100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为50000cps。

[0048] 实施例6

[0049] 将实施例1中的所述0.7g的均苯四甲酸二酐替换为0.7g的3,3',4,4'-二苯基砒四

羧酸二酐且其他条件不变制备化学结构式为



的改性聚酰亚胺高分子化合物(VI)。

[0050] 于反应瓶中依次加入100g改性聚酰亚胺高分子化合物(VI)、与

所述改性聚酰亚胺高分子化合物(VI)的摩尔比为1的化学结构式为



的

环氧树脂及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为40000cps。

[0051] 实施例7

[0052] 于反应瓶中依次加入100g实施例3中的改性聚酰亚胺高分子化合物(III)、与

所述改性聚酰亚胺高分子化合物(III)的摩尔比为1的化学结构式为



的环氧树脂、0.5g天津南化催化剂有限公司生产的型号为MCM-41的分子筛及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌混合均匀即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为48000cps。

[0053] 比较例1

[0054] 于反应瓶中依次加入70g的对苯二胺、30g的3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为40000cps。

[0055] 比较例2

[0056] 于反应瓶中依次加入70g的对苯二胺、30g经2-甲基丙烯酸酐改性的3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌溶解即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为20561cps。

[0057] 比较例3

[0058] 于反应瓶中依次加入70g的对苯二胺、30g的3,4,3',4'-联苯四甲酸二酐、0.5g天津南化催化剂有限公司生产的型号为MCM-41的分子筛及100g的N,N-二甲基乙酰胺,搅拌混合均匀即配置完成树脂组合物。所述树脂组合物的黏度为25656cps。

[0059] 将实施例1~7及比较例1~3所制备的10种树脂组合物分别涂布于10个铜箔的一表面形成10种电路板,并将铜箔表面的实施例1~7所制备的7种树脂组合物在140摄氏度下

预烘烤30分钟后依次在180摄氏度、200摄氏度及220摄氏度下分别固化2小时分别形成7种聚酰亚胺膜,将铜箔表面的比较例1~3所制备的3种树脂组合物在140摄氏度下预烘烤30分钟后在350摄氏度下固化1小时分别形成3种聚酰亚胺膜。

[0060] 对上述实施例1~7对应形成的7种聚酰亚胺膜及比较例1~3对应形成的3种聚酰亚胺膜的介电常数 D_k 和介电损失 D_f 分别进行测试。对上述10种电路板进行铜剥离强度测试及漂锡耐热性测试。检测结果请参照表1的性能检测数据。其中,若漂锡耐热性测试条件大于等于320℃、10sec时,胶层不产生起泡、剥离等现象,则漂锡耐热性测试结果为“通过”,表明电路板达到耐热性的要求。

[0061] 表1关于上述各电路板中胶层的相关数据的测量值

性能 \ 产物	实施例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3
$D_k(10GHz)$	2.75	2.90	2.83	2.55	2.82	2.95	2.90	3.20	3.10	3.00
$D_f(10GHz)$	0.008	0.009	0.006	0.006	0.008	0.009	0.006	0.006	0.011	0.005
铜剥离强度 (kgf/cm)	0.96	0.93	0.97	0.96	0.96	0.93	0.97	1.02	1.04	0.98
漂锡耐热性 测试结果	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过

[0063] 由表一可以看出,相较于比较例1-3的树脂组合物分别形成的3种胶层,本发明实施例1~7的树脂组合物分别形成的7种胶层具有较低的介电常数 D_k 。另外,本发明实施例1~7的树脂组合物分别形成的4种胶层具有良好的耐热性。

[0064] 由于所述树脂组合物制得的聚酰亚胺膜中含有所述改性聚酰亚胺高分子化合物,所述改性聚酰亚胺高分子化合物的支链上链接有丙烯酸酯基团,所述丙烯酸酯基团在后续固化过程中与所述环氧树脂反应,使得固化得到的聚酰亚胺膜中不具备二级醇极性基团,降低了所述聚酰亚胺膜的介电常数。并且所述树脂组合物在加热形成聚酰亚胺膜的过程中,所述改性聚酰亚胺高分子化合物间通过其上的丙烯酸酯基与所述环氧树脂发生反应而键合在一起,形成化学交联网络结构,能够进一步提高所述树脂组合物的交联密度从而使所述聚酰亚胺膜中的化学交联的网络结构在后续的常规的电路板的焊锡等制程中不会失效,提高了由所述树脂组合物制得的电路板的聚酰亚胺膜的耐热性。另外,由于所述改性聚酰亚胺高分子化合物中间接有9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物基团,从而使得制得的聚酰亚胺膜具有优异的难燃性。而由于树脂组合物中含有孔洞材料,使得固化形成的聚酰亚胺膜中带有孔洞,便于空气进入,进而进一步降低了所述聚酰亚胺膜的介电常数。

[0065] 另外,对于本领域的普通技术人员来说,可以根据本发明的技术构思做出其它各种相应的改变与变形,而所有这些改变与变形都应属于本发明权利要求的保护范围。