

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101695222 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200910167863.7

*B32B 15/20* (2006.01)

(22) 申请日 2009.10.12

(56) 对比文件

(73) 专利权人 四川大学

CN 1306025 A, 2001.08.01, 全文.

地址 610207 四川省成都市双流县川大路二段2号

JP 特开 2008-95000 A, 2008.04.24, 全文.

CN 1410471 A, 2003.04.16, 全文.

(72) 发明人 顾宜 庄永兵 刘向阳 朱蓉琪  
盛兆碧

杨进等. 新型苯并噁唑侧基聚酰亚胺的合成、结构与性能研究. 《化学学报》. 2009, 第 67 卷 (第 8 期), 875 ~ 878.

(74) 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公司 51202

审查员 陆然

代理人 唐丽蓉

(51) Int. Cl.

*H05K 3/38* (2006.01)

*C08L 79/08* (2006.01)

*C08G 73/10* (2006.01)

*B05D 7/16* (2006.01)

*B05D 3/02* (2006.01)

*B32B 15/088* (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法

(57) 摘要

本发明公开的是用直接涂覆法制备无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的方法, 该方法是将含苯并噁唑结构的芳香二胺单体、含酮醚键结构的芳香二胺单体、含全醚键结构的芳香二胺单体和芳香二酐单体溶于非质子极性溶剂中聚合反应制成聚酰胺酸胶液, 然后再将聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 6 ~ 35 微米的铜箔上, 于 50 ~ 150℃ 下烘烤 5 ~ 180 分钟, 然后再将其置于真空烘箱或氮气氛围的高温烘道中, 依次在 80℃、120℃、180℃、220 ~ 280℃、320 ~ 380℃ 下各进行 10 ~ 90 分钟的阶段性热固化即可。用本发明方法制备的无胶型挠性覆铜板不仅高粘接, 无卷曲, 剥离强度高, 还具有优异的力学性能和耐热性、良好的耐弯折性和较低的吸水率; 本发明方法一次涂覆成型, 制备工艺简单, 生产成本低廉。

1. 一种无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法的工艺步骤和条件如下：

(1) 先将含苯并噁唑结构的芳香二胺单体、含酮醚键结构的芳香二胺单体和含全醚键结构的芳香二胺单体溶于非质子极性溶剂中，然后加入与芳香二胺单体等物质的量的芳香二酐单体搅拌混合，并在 0 ~ 40℃ 下，聚合反应 5 ~ 70 小时，使生成固含量为 10 ~ 30wt% 的聚酰胺酸胶液，其中含苯并噁唑结构的芳香二胺单体物质的量的比例以芳香二胺单体总量计为 40 ~ 90mol%，含酮醚键结构的芳香二胺单体物质的量的比例以芳香二胺单体总量计为 1 ~ 60mol%，含全醚键结构的芳香二胺单体物质的量的比例以芳香二胺单体总量计为 0 ~ 59mol%；

(2) 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 6 ~ 35 微米的铜箔上，然后在 50 ~ 150℃ 下烘烤 5 ~ 180 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 10 ~ 30 μm，再将其置于真空烘箱或氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃、120℃、180℃、220 ~ 280℃、320 ~ 380℃ 下各进行 10 ~ 90 分钟阶段性热固化即可。

2. 根据权利要求 1 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的含苯并噁唑结构的芳香二胺单体为 5-氨基-2-(对-氨基苯)苯并噁唑、6-氨基-2-(对-氨基苯)苯并噁唑、5-氨基-2-(间-氨基苯)苯并噁唑、6-氨基-2-(间-氨基苯)苯并噁唑中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的含酮醚键结构的芳香二胺单体为 4, 4'-双(3-氨基苯氧基)二苯甲酮和 4, 4'-双(4-氨基苯氧基)二苯甲酮中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的含全醚键结构的芳香二胺单体为 3, 4'-二氨基二苯醚、4, 4'-二氨基二苯醚、1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯和 1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯中的至少一种。

5. 根据权利要求 3 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的含全醚键结构的芳香二胺单体为 3, 4'-二氨基二苯醚、4, 4'-二氨基二苯醚、1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯和 1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的芳香二酐单体为 3, 3', 4, 4'-联苯四酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐和 3, 3', 4, 4'-二苯醚四酸二酐中的至少一种。

7. 根据权利要求 5 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的芳香二酐单体为 3, 3', 4, 4'-联苯四酸二酐、3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐和 3, 3', 4, 4'-二苯醚四酸二酐中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的非质子极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、N, N'-二甲基甲酰胺和 N, N'-二甲基乙酰胺中的任一种。

9. 根据权利要求 5 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所用的非质子极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、N, N'-二甲基甲酰胺和 N, N'-二甲基乙酰胺中的任一种。

10. 根据权利要求 7 所述的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法中所

用的非质子极性溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N'-二甲基甲酰胺和 N,N'-二甲基乙酰胺中的任一种。

## 无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于直接涂覆法制备无胶型挠性覆铜板技术领域，具体涉及一种用聚酰胺酸胶液直接涂覆制备无卷曲、高粘接性和尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板的方法。

### 背景技术

[0002] 随着电子产品向高性能化、高密度和集成化的快速发展，作为其基材的挠性覆铜板也在不断地顺应这种发展趋势，即在其尺寸薄型化和稳定性方面有了较程度的发展和提高，印制电路行业也相继研发出了厚度薄、综合性能优的无胶型二层挠性覆铜板(2L-FCCL)，这在一定程度上满足了高性能化电子产品的需求。目前，这种无胶型挠性覆铜板基材概括起来主要有三种生产方法(辜信实等，印制电路信息，2004，4：29-33)：

[0003] 其一是化学沉积或电镀、真空溅射及真空沉积法。即在聚酰亚胺薄膜表面通过化学沉积或电镀的方法形成铜导电层(CN95106677、CN1183887A、JP2008291050及JP2008095000)，或者采用真空溅射技术及真空沉积技术，将铜沉积到聚酰亚胺薄膜上(CN01109402、CN1579754)。用此类方法所得的2L-FCCL虽具有很高的尺寸控制精度，即能通过选择现有的低线性热膨胀系数的聚酰亚胺商品膜，并通过控制工艺得到基本无卷曲、高尺寸稳定性产品，但产品的剥离强度比较低，需要提前对铜箔表面进行预处理或对聚酰亚胺薄膜表面进行改性，因而使工艺复杂，生产工序增加，成本增加，且其中采用的化学镀法存在废液难以处理、环境污染较大、镀层性能难以控制等问题(余凤斌等，绝缘材料，2008，41(4))。提前对铜箔表面进行预处理的方法是：用氧化层或用金属铬等作为其覆盖层来增加其与聚酰亚胺涂层的粘接性。而提前对聚酰亚胺薄膜表面进行改性的方法有化学氧化、等离子法、紫外照射等方法。这些方法均从一定程度上提高了产品的剥离强度(Jun Sun Eom, Thin Solid Films, 2008, 516: 4530-4534. Shoji Kamiya, Harunori Furuta, Masaki Omiya. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 1084-1088. T. Miyamura, J. Koike. Materials Science and Engineering A, 2007, 445-446: 620-624. Jong-Yong Park, Yeon-Sik Jung, J. Cho, Won-Kook Choi. Applied Surface Science, 2006, 252: 5877-5891. Chang-Yong Lee, Won-Chul Moonb, Seung-Boo Jung. Materials Science and Engineering A, 483-484: 723-726)。值得一提的是，JP2008-95000专利公开的技术方案从聚酰亚胺薄膜本身结构入手，在已成型的聚酰亚胺薄膜中事先引入苯并噁唑结构，先得到了一种粘接性能优越的聚酰亚胺薄膜，再在其上电镀沉积铜后得无胶型挠性覆铜板。由于引入的苯并噁唑结构提高了产品的剥离强度(其公布的剥离强度在0.48~1.05Kg/cm范围内)，使电镀的方法在一定程度上保证了产品的尺寸稳定性，因而综合性能较好。

[0004] 其二是层压法。该方法是以聚酰亚胺薄膜为基材，先涂上一层薄的热塑性聚酰亚胺树脂，然后经高温硬化，再利用高温高压将另一部分热塑性聚酰亚胺树脂熔融，使其作为胶粘层将聚酰亚胺薄膜与铜箔粘接起来。层压法的优点是：产品兼具良好的粘

接性和尺寸稳定性；生产过程简单，适合小批量、多品种的生产模式；对导体材料的选择范围宽，除铜箔外，其它金属也可以使用。其缺点是：因为工序繁多，难以大规模生产，且生产成本较高，不能得到超薄型挠性覆铜板（辜信实等，印制电路信息，2004，4：29-33）。

[0005] 其三直接涂覆法。该法中有的是先将聚酰亚胺的前体溶液——聚酰胺酸涂覆在铜箔上，然后脱除大部分溶剂，再进行后续的热酰亚胺化以形成覆于铜箔的聚酰亚胺涂层（CN00137383、CN1410471A、）；也有文献报道将高亚胺化率或完全亚胺化的聚酰亚胺溶液涂覆于铜箔上，在一定温度下脱除溶剂或进行进一步亚胺化而得到无胶型挠性覆铜板（CN101014643、Chem.Mater.2001，13：2801-2806）。这两种涂覆方法，相对而言，后者比前者工艺更简单，设备要求更低，但因为采用的是分子链较为柔性的可溶性较好的亚胺化率较高或完全亚胺化的聚酰亚胺树脂作涂层，因而在一定程度上降低了产品的耐溶剂性能，且所得覆铜板的剥离强度值相对于将聚酰胺酸涂覆在铜箔上，再后续热酰亚胺化的方法而言要低得多（文献Chem.Mater.2001，13，2801-2806中采用完全亚胺化的聚酰亚胺溶液涂覆铜箔，所得产品的剥离强度值在0.1～0.5Kg/cm范围内，而专利CN1410471A中用聚酰胺酸直接涂覆铜箔，所报道的剥离强度值在0.85～1.52Kg/cm范围内）。

[0006] 以上所述无胶型挠性覆铜板的制备方法各有长短，一般应根据产品的不同用途和要求，结合技术工艺和设备进行选择。但随着高密度挠性印制电路板的快速发展，对作为其基材的挠性覆铜板薄型化要求的增高，其产品中铜箔与聚酰亚胺薄膜的粘接性能就显得尤为重要，因为只有良好的粘接性才能保证电路在加工和使用过程中性能的稳定和信号的准确传输。从以上文献公开报道的剥离强度数据来看，采用直接涂覆法生产的无胶型挠性覆铜板的剥离强度值（专利CN1410471A中报道剥离强度值在0.85～1.52Kg/cm范围内）要比采用化学沉积或电镀、真空溅射技术及真空沉积技术得到的产品的剥离强度值（专利JP2008-95000中其公布的剥离强度在0.48～1.05Kg/cm范围内）高。

[0007] 虽然如此，对于直接涂覆法而言，目前仍面临着要解决的两个问题：一方面要降低覆于铜箔的聚酰亚胺树脂涂层的线性热膨胀系数，使其与铜箔的线性热膨胀系数大致相当（因为二者热膨胀系数差值过大引起的产品内部热应力会使聚酰亚胺涂层与铜箔发生卷曲，甚至剥离或产品出现裂纹现象，严重影响产品性能），才能得到尺寸稳定性高的产品，解决其在成型或加工过程中出现的卷曲现象；另一方面还需再提高覆于铜箔的聚酰亚胺树脂涂层与铜箔的粘接强度。这两个问题却又是一对矛盾的对立方面，因为一般来说，刚性的聚酰亚胺分子链才可能具有较低的线性热膨胀系数，但是，刚性聚酰亚胺树脂却与铜箔的粘接性又不甚理想。为解决这一矛盾，特开平8-250860专利中公开了“复数涂层”工艺法（又称多层涂法，其作用原理与层压法相似，多层聚酰亚胺树脂具有不同的功能，起着不同的作用），它虽既解决了挠性覆铜板（FCCL）的尺寸稳定性问题，又使铜箔与树脂层具有较强的粘接性，但是产品成型工艺极其复杂，生产效率低下，因而生产成本极高，且涂层厚，难以得到超薄型的挠性覆铜板。

## 发明内容

[0008] 本发明是针对现有技术存在的问题，提供一种用聚酰胺酸胶液直接涂覆制备无

卷曲、高粘接性和尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板的方法。

[0009] 本发明提供的无卷曲高粘接无胶型挠性覆铜板的制备方法，该方法的工艺步骤和条件如下：

[0010] (1) 先将含苯并噁唑结构的芳香二胺单体、含酮醚键结构的芳香二胺单体和含全醚键结构的芳香二胺单体溶于非质子极性溶剂中，然后加入与芳香二胺单体等物质的量的芳香二酐单体搅拌混合，并在 0 ~ 40℃ 下，聚合反应 5 ~ 70 小时，使生成固含量为 10 ~ 30wt% 的聚酰胺酸胶液，其中含苯并噁唑结构的芳香二胺单体物质的量以芳香二胺单体总量计为 40 ~ 90mol%，含酮醚键结构的芳香二胺单体物质的量以芳香二胺单体总量计为 1 ~ 60mol%，含全醚键结构的芳香二胺单体物质的量以芳香二胺单体总量计为 0 ~ 59mol%；

[0011] (2) 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 6 ~ 35 微米的铜箔上，然后在 50 ~ 150℃ 下烘烤 5 ~ 180 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 10 ~ 30 μm，再将其置于真空烘箱或氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃、120℃、180℃、220 ~ 280℃、320 ~ 380℃ 下各进行 10 ~ 90 分钟的阶段性热固化即可。

[0012] 上述方法中所用的含苯并噁唑结构的芳香二胺单体优选 5-氨基-2-(对-氨基苯)苯并噁唑、6-氨基-2-(对-氨基苯)苯并噁唑、5-氨基-2-(间-氨基苯)苯并噁唑或 6-氨基-2-(间-氨基苯)苯并噁唑中的至少一种，其化学结构式如下所示：

[0013]



[0014] 5-氨基-2-(对-氨基苯)苯并噁唑 (5p-BOA) 6-氨基-2-(对-氨基苯)苯并噁唑 (6p-BOA)

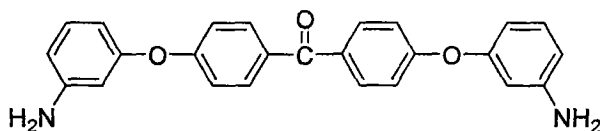
[0015]



[0016] 5-氨基-2-(间-氨基苯)苯并噁唑 (5m-BOA) 6-氨基-2-(间-氨基苯)苯并噁唑 (6m-BOA)

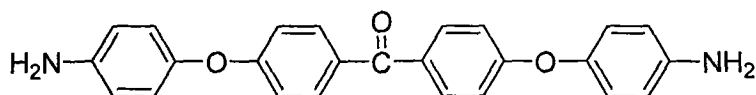
[0017] 上述方法中所用的含酮醚键结构的芳香二胺单体优选 4,4'-双(3-氨基苯氧基)二苯甲酮和 4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯甲酮中的至少一种，其化学结构式如下所示：

[0018]



[0019] 4,4'-双(3-氨基苯氧基)二苯甲酮 (3-BABP)

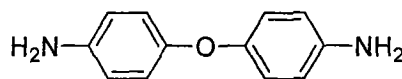
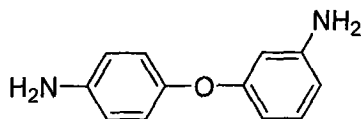
[0020]



[0021] 4, 4' - 双(4-氨基苯氧基)二苯甲酮(4-BABP)

[0022] 上述方法中所用的含醚键结构的芳香二胺单体优选 3, 4' - 二氨基二苯醚、4, 4' - 二氨基二苯醚、1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯和 1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯中的至少一种, 其化学结构式如下所示:

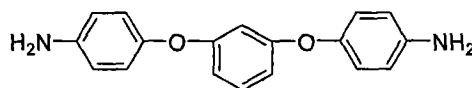
[0023]



[0024] 3, 4' - 二氨基二苯醚(3, 4' -ODA)

4, 4' - 二氨基二苯醚(4, 4' ODA)

[0025]

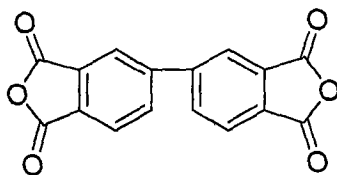


[0026] 1, 4-双(4-氨基苯氧基)苯(1, 4-BAB)

1, 3-双(4-氨基苯氧基)苯(1, 3-BAB)

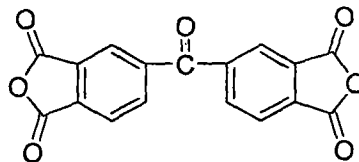
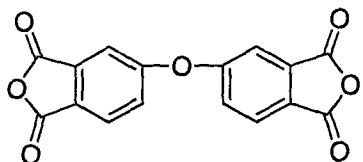
[0027] 上述方法中所用的芳香二酐单体为 3, 3', 4, 4' - 联苯四酸二酐、3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四酸二酐和 3, 3', 4, 4' - 二苯醚四酸二酐中的至少一种, 其化学结构式如下所示:

[0028]



[0029] 3, 3', 4, 4' - 联苯四酸二酐(BPDA)

[0030]



[0031] 3, 3', 4, 4' - 二苯醚四酸二酐(ODPA) 3, 3', 4, 4' - 二苯甲酮四酸二酐(BTDA)

[0032] 上述方法中所用的非质子极性溶剂优选 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N, N' - 二甲基甲酰胺(DMF)和 N, N' - 二甲基乙酰胺(DMAc)中的任一种。

[0033] 本发明与现有技术相比, 具有以下优点:

[0034] 1、由于本发明从分子设计的角度出发, 在制备涂覆铜箔所用的聚酰胺酸胶液中引入苯并噁唑结构和醚键结构, 并通过调节其含量来发挥两官能团的协同作用, 因而使聚酰亚胺分子链刚柔适度, 使最终得到的无胶型挠性覆铜板上的聚酰亚胺树脂涂层与铜箔具有高粘接性, 所呈现出的剥离强度也大为提高。

[0035] 2、本发明还同时通过控制热处理工艺, 使亚胺化的聚酰亚胺树脂具有适当结晶度或取向度, 在一定程度上降低聚酰亚胺树脂的线性热膨胀系数, 从而获得了具有与

铜相当的线性热膨胀系数的聚酰亚胺涂层，使形成的无胶型挠性覆铜板尺寸稳定并无卷曲，从而从根本上解决制备无胶型挠性覆铜板产品所存在的既要提高尺寸稳定性，降低聚酰亚胺的线性热膨胀系数，又要提高聚酰亚胺涂层与铜箔的粘接性这一技术难题。

[0036] 3、本发明获得的无胶型挠性覆铜板不仅兼具高粘接性、良好的尺寸稳定性和无卷曲，同时，还具有优异的力学性能和耐热性、良好的耐弯折性和较低的吸水率，适合制备高性能电子电路的需求。

[0037] 4、由于本发明采用直接涂覆法来制备高性能的无胶型挠性覆铜板，且一次涂覆成型，因而制备工艺简单，生产成本低廉，可以获得超薄型的挠性覆铜板。

### 具体实施方式

[0038] 下面给出实施例以对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术熟练人员根据上述本发明的内容对本发明作出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0039] 另外，还值得说明的是，以下各实施例制得的聚酰胺酸溶液的特性粘数采用乌式粘度计测得，具体方法是：以 NMP 为溶剂配制成 0.5g/dL 聚酰胺酸溶液，于恒温水槽 30℃ 下，分别测定 NMP 纯溶剂和聚酰胺酸溶液流过毛细管所需时间  $t_0$  和  $t_1$ ，按照公式  $[\eta] = \ln(t_1/t_0)/C_0$  计算得特性粘数，其中， $C_0 = 0.5\text{g/dL}$ 。

[0040] 实施例 1

[0041] 按物质的量为 BTDA : 5p-BOA : 6p-BOA : 4-BABP = 100 : 40 : 20 : 40 的配比，先将 5p-BOA、6p-BOA 和 4-BABP 三种芳香二胺单体加入 NMP 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 BTDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 0℃ 下聚合反应 70 小时，得到固含量为 10wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.90dL/g。

[0042] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 6 微米的压延铜箔上，然后在 150℃ 下烘烤 5 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 10 ~ 15  $\mu\text{m}$ ，再在真空烘箱中，依次在 80℃、120℃、180℃、220℃、380℃ 下各进行 30 分钟的阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0043] 实施例 2

[0044] 按物质的量为 BTDA : 6m-BOA : 4-BABP = 100 : 40 : 60 的配比，先将 6m-BOA 和 4-BABP 两种芳香二胺单体加入 DMAc 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 BTDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 20℃ 下聚合反应 24 小时，得到固含量为 15wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.28dL/g。

[0045] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 9 微米的压延铜箔上，然后在 120℃ 下烘烤 60 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 15 ~ 20  $\mu\text{m}$ ，再在氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃、120℃、180℃、280℃、340℃ 下各进行 60 分钟的阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0046] 实施例 3

[0047] 按物质的量为 BTDA : 5p-BOA : 4-BABP : 3, 4'-ODA = 100 : 90 : 5 : 5 的配比，先将 5p-BOA、4-BABP 和 3, 4'-ODA 三种芳香二胺单体加入 DMAc 中，并在



氮气氛围下搅拌至溶解，再将 BTDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 20℃ 下聚合反应 24 小时，得到固含量为 18wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.74dL/g。

[0048] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 12 微米的压延铜箔上，然后在 140℃ 下烘烤 70 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 20 ~ 25 μm，再在真空烘箱中，依次在 80℃、120℃、180℃、260℃、380℃ 下各进行 10 分钟的阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0049] 实施例 4

[0050] 按物质的量为 ODA : 5m-BOA : 3-BABP = 100 : 90 : 10 的配比，先将 5m-BOA 和 3-BABP 两种芳香二胺单体加入 DMF 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 ODA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 25℃ 下聚合反应 48 小时，得到固含量为 25wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.65dL/g。

[0051] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 18 微米的压延铜箔上，然后在 50℃ 下烘烤 180 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 20 ~ 25 μm，再在氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃、120℃、180℃、270℃、320℃ 下各进行 90 分钟的阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0052] 实施例 5

[0053] 按物质的量为 BPDA : 5p-BOA : 4-BABP : 4, 4'-ODA = 100 : 40 : 1 : 59 的配比，先将 5p-BOA、4-BABP 和 4, 4'-ODA 三种芳香二胺单体加入 DMF 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 BPDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 30℃ 下聚合反应 24 小时，得到固含量为 30wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.84dL/g。

[0054] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 35 微米的电解铜箔上，然后在 50℃ 下烘烤 120 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 10 ~ 15 μm，再在真空烘箱中，依次在 80℃ 下 60 分钟、120℃ 下 30 分钟、180℃ 下 50 分钟、220℃ 下 90 分钟、360℃ 下 50 分钟进行阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0055] 实施例 6

[0056] 按物质的量为 BPDA : BTDA : 6p-BOA : 3-BABP : 4-BABP : 4, 4'-ODA = 50 : 50 : 40 : 50 : 9 : 1 的配比，先将 6p-BOA、3-BABP、4-BABP 和 4, 4'-ODA 四种芳香二胺单体加入 DMAc 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 BPDA 和 BTDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 20℃ 下聚合反应 64 小时，得到固含量为 18wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.36dL/g。

[0057] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 18 微米的压延铜箔上，然后在 90℃ 下烘烤 110 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 15 ~ 20 μm，再在氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃ 下 10 分钟、120℃ 下 30 分钟、180℃ 下 70 分钟、220℃ 下 90 分钟、380℃ 下 50 分钟进行阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0058] 实施例 7

[0059] 按物质的量为 BTDA : 6p-BOA : 4-BABP : 1, 4-BAB : 4, 4'-ODA = 100 : 50 : 30 : 10 : 10 的配比，先将 6p-BOA、4-BABP、1, 4-BAB 和 4, 4'-ODA 四种芳香二胺单体加入 NMP 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 BTDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 15℃ 下聚合反应 36 小时，得到固含量为 15wt% 的粘稠聚酰胺酸

均相溶液。其特性粘数为 1.56dL/g。

[0060] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 12 微米的压延铜箔上，然后在 130℃ 下烘烤 50 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 20 ~ 25 μm，再在氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃ 下 90 分钟、120℃ 下 90 分钟、180℃ 下 60 分钟、220℃ 下 60 分钟、360℃ 下 60 分钟进行阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0061] 实施例 8

[0062] 按物质的量为 ODPA : BPDA : 5m-BOA : 6p-BOA : 3-BABP : 1, 3-BAB = 70 : 30 : 50 : 20 : 20 : 10 的配比，先将 5m-BOA、6p-BOA、3-BABP 和 1, 3-BAB 四种芳香二胺单体加入 DMAc 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 ODPA 和 BPDA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 20℃ 下聚合反应 36 小时，得到固含量为 15wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 2.08dL/g。

[0063] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 9 微米的压延铜箔上，然后在 60℃ 下烘烤 120 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 25 ~ 30 μm，再在真空烘箱中，依次在 80℃ 下 40 分钟、120℃ 下 10 分钟、180℃ 下 10 分钟、220℃ 下 10 分钟、360℃ 下 90 分钟进行阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0064] 实施例 9

[0065] 按物质的量为 ODPA : 6m-BOA : 4-BABP : 1, 4'-BAB = 100 : 40 : 59 : 1 的配比，先将 6m-BOA、4-BABP 和 1, 4'-BAB 三种芳香二胺单体加入 DMF 中，并在氮气氛围下搅拌至溶解，再将 ODPA 加入继续搅拌，使其在氮气氛围中于 40℃ 下聚合反应 5 小时，得到固含量为 10wt% 的粘稠聚酰胺酸均相溶液。其特性粘数为 1.76dL/g。

[0066] 先将所获聚酰胺酸胶液涂覆在厚度为 6 微米的压延铜箔上，然后在 90℃ 下烘烤 80 分钟，并控制涂层在溶剂挥发后厚度为 25 ~ 30 μm，再在氮气氛围的高温烘道中，依次在 80℃ 下 90 分钟、120℃ 下 90 分钟、180℃ 下 90 分钟、220℃ 下 90 分钟、360℃ 下 10 分钟进行阶段性热固化，即制得无卷曲、高尺寸稳定性的无胶型挠性覆铜板。

[0067] 为了考察所制得的无胶型挠性覆铜板及覆于铜箔之上的聚酰亚胺树脂层的相关性能，本发明按照 ASTM D903-98 标准、IPC-6502.6.2 标准测试了无胶型挠性覆铜板的剥离强度和吸水率，按 JIS C2318 标准测试了覆于铜箔之上的聚酰亚胺树脂层的拉伸强度、弹性模量和断裂延伸率。另外，采用热机械分析仪 (TMA) 在氮气氛下测试了聚酰亚胺树脂层的线性热膨胀系数，升温速率为 10℃ /min，在 50 ~ 250℃ 内取平均值。采用动态热机械分析仪 (DMA) 在氮气氛下测试了聚酰亚胺树脂层的玻璃化转变温度，升温速率为 20℃ /min。其测试结果如下表所示：

[0068]

| 实施例   | 卷曲性 | 剥离强度<br>(Kg/cm) | 吸水率<br>(%) | 覆于铜箔的聚酰亚胺树脂层       |                 |               |               |              |
|-------|-----|-----------------|------------|--------------------|-----------------|---------------|---------------|--------------|
|       |     |                 |            | 线性热膨胀系数<br>(ppm/K) | 玻璃化转变温度<br>(°C) | 拉伸强度<br>(MPa) | 弹性模量<br>(MPa) | 断裂延伸率<br>(%) |
| 实施例 1 | 无卷曲 | 1.68            | 0.7        | 22                 | 306             | 303.28        | 3916          | 48.70        |
| 实施例 2 | 无卷曲 | 1.58            | 0.7        | 21                 | 310             | 294.36        | 4639          | 33.71        |
| 实施例 3 | 无卷曲 | 1.69            | 0.5        | 19                 | 318             | 278.86        | 5616          | 28.94        |
| 实施例 4 | 无卷曲 | 1.60            | 0.7        | 17                 | 303             | 263.78        | 5172          | 18.89        |
| 实施例 5 | 无卷曲 | 1.76            | 0.4        | 18                 | 358             | 259.67        | 5037          | 26.75        |
| 实施例 6 | 无卷曲 | 1.56            | 0.4        | 17                 | 352             | 308.22        | 5444          | 33.67        |
| 实施例 7 | 无卷曲 | 1.62            | 0.5        | 20                 | 368             | 262.47        | 5687          | 35.87        |
| 实施例 8 | 无卷曲 | 1.78            | 0.7        | 17                 | 340             | 284.58        | 4769          | 44.21        |
| 实施例 9 | 无卷曲 | 1.74            | 0.5        | 18                 | 323             | 273.66        | 4578          | 32.11        |