

# 高孔隙率聚酰亚胺微孔膜的制备及其介电性能

马姣姣, 刘培奇, 郭贝贝, 郭海泉

(中国科学院长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

**摘要:**以 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-联苯(mTB)为单体,加入致孔剂,利用热致相分离原理,控制聚酰胺酸的高温热亚胺化过程,制备高孔隙率聚酰亚胺薄膜,并对薄膜的微孔形貌、力学性能及介电性能等进行分析。结果表明:多孔薄膜的孔隙率可达 50%~60%,其中试样 PI-1-250-4 h 在 10 GHz 下的介电常数为 2.14,介质损耗因数为 0.002 8,同时保持了良好的力学性能和耐热性。由于刚性联苯结构单元的引入,多孔薄膜仍然保持了较低的热膨胀系数。将多孔薄膜与热塑性聚酰亚胺(TPI)复合,高温压合铜箔后,所组成的无胶双面覆铜板具有较好的界面粘接性和耐焊锡性,可应用于高频高速挠性覆铜板领域。

**关键词:**聚酰亚胺;多孔膜;介电常数;覆铜板

## Preparation of high-porosity polyimide microporous films and their dielectric properties

MA Jiaojiao, LIU Peiqi, GUO Beibei, GUO Haiquan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract:** Polyimide films with high porosity were prepared using 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and 4,4'-diamino-2,2'-dimethyl-biphenyl (mTB) as monomers. During the preparation process, pore-forming agent was added into the system, and the high-temperature thermal imidization of polyamide acid was controlled by the principle of thermo-induced phase separation. The micropore morphology, mechanical properties, and dielectric properties of the films were analyzed. The results show that the porosity of porous films reach 50%–60%. Under the frequency of 10 GHz, the dielectric constant and the dielectric loss factor of the sample PI-1-250-4 h is 2.14 and 0.002 8, respectively, while maintaining good mechanical properties and heat resistance. Due to the introduction of rigid biphenyl building blocks, the porous film still maintains a low coefficient of thermal expansion. The adhesive-free double-sided copper clad laminate, which prepared by combining the porous film with thermoplastic polyimide (TPI) and then pressing copper foil at high temperature, has good interface adhesion and solder resistance, and can apply to high-frequency and high-speed flexible copper clad laminates.

**Key words:** polyimide; porous film; dielectric constant; copper clad laminate

## 0 引言

随着通讯和计算产品向高频高速方向发展,未来的电子产品,如无线通讯网络、卫星通讯设备、高功率和宽频产品以及高速电脑等都需要使用高频高速印制电路板(FPC)<sup>[1-3]</sup>。柔性覆铜板(FCCL)作为印制电路板的基材,负责承载信号的传输,必须满足高频高速的发展需求。FCCL通常由绝缘基膜(如聚酰亚胺薄膜)、粘接层和铜箔组成<sup>[4]</sup>,作为FCCL基膜的聚酰亚胺薄膜需要具有低介电常数( $D_k$ )和低介质损耗( $D_f$ )<sup>[5]</sup>。

聚酰亚胺(PI)作为绝缘介质材料,其介电常数主要受分子极化率和极化分子密度两方面因素的影响,降低分子极化率或极化分子密度均可以降低介电常数<sup>[6]</sup>,其中分子极化率由分子结构及化学组成决定,是材料的本征特性。由 Clausius-Mosotti 方程<sup>[7]</sup>可知,引入摩尔极化率低和摩尔体积大的结构单元可以降低介电常数。空气的极化分子密度低,自由体积大,具有极低的介电常数( $D_k=1.0$ )。由此可以推出,降低材料密度也可以起到降低介电常数的效果,密度越低,自由体积越大,介电常数也就越低,因此引入大分子基团或者直接引入空气都可以降低介电常数。此外,在PI基体中引入孔洞结构也

可以降低 $D_k$ <sup>[8]</sup>。目前制备多孔PI的方法包括热降解法、化学溶剂溶解法以及复合具有纳米孔洞的无机材料等<sup>[9]</sup>。利用热降解法制备多孔PI,通常需要将可热分解的聚合物以接枝或嵌段的方式引入PI分子链中,在高温酰亚胺化过程中除去,从而得到PI多孔膜,采用此方法制备的PI孔隙率可达到30%<sup>[9]</sup>。XIK等<sup>[10]</sup>将热不稳定的聚二甲基硅氧烷为分散相,引入到PI主链上,在酰亚胺化过程中,聚二甲基硅氧烷热分解,得到PI多孔膜。当聚二甲基硅氧烷质量分数为25%时,PI多孔膜的介电常数为2.58,且耐湿性能和力学性能较好。化学溶剂溶解法是将氧化硅颗粒等作为填充物,掺入PI前驱体,酰亚胺化反应之后,用适当溶剂将填充物溶解或刻蚀。ZHANG Y等<sup>[11]</sup>采用二氧化硅颗粒作为填充物,六氟二酐(6FDA)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)合成的PI为基体,经热酰亚胺化得到复合薄膜后,用氢氟酸溶液刻蚀氧化硅颗粒,得到PI多孔膜。WANG Q等<sup>[12]</sup>将二氧化硅微球加入PI前驱体溶液,通过真空蒸发法得到自支撑薄膜,再经热酰亚胺化得到复合薄膜,最后用氢氟酸将二氧化硅微球刻蚀,得到具有多层孔结构的PI薄膜。当PI多孔膜的孔隙率为37%时,其介电常数降至2.57。

以上方法所制备的PI多孔膜孔隙率较低,难以有效降低介电常数及介质损耗。而高频高速电路板的发展更加关注介质损耗的降低。因此,需要开发一种同步降低介电常数和介质损耗的PI多孔膜制备方法。本研究采用致孔剂制备PI多孔膜,通过控制高温酰亚胺化过程中致孔剂的挥发,制备高孔隙率的PI多孔膜,以降低其介电常数和介质损耗,观测其微观结构,并测量其介电性能、力学性能和耐热性,希望能应用于高频高速挠性覆铜板领域。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-联苯(mTB)、双酚A二胺、二聚二胺,均为分析纯,天津市众泰化工科技有限公司;三辛胺、聚乙二醇单月桂酸酯,均为分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;邻苯二甲酸二辛酯,分析纯,上海麦克林生物化学有限公司;聚丙二醇1000,分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;二甲基乙酰胺(DMAC),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;双酚A二酐,分析纯,特创工程塑料(上海)有限公

司;环己酮,分析纯,天津市鑫铂特化工有限公司。

### 1.2 试样制备

#### 1.2.1 多孔膜的制备

在装有搅拌棒的三口烧瓶中加入21.23 g mTB和29.42 g BPDA,用198 g DMAC溶剂溶解,待溶液形成黄色透明溶液后(氮气氛围),加入50 g邻苯二甲酸二辛酯、适量的叔胺、成核剂以及表面活性剂,胶液搅拌均匀后涂膜,在80℃下固化2 h成膜,然后分别在150、250、300℃下热处理2 h,最终得到高孔隙率的PI薄膜,分别命名为PI-1-150、PI-1-250、PI-1-300。

用聚乙二醇单月桂酸酯替代邻苯二甲酸二辛酯作为致孔剂,按上述步骤制备得到的PI薄膜分别命名为PI-2-150、PI-2-250、PI-2-300。

用聚丙二醇1000替代邻苯二甲酸二辛酯作为致孔剂,按上述步骤制备得到的PI薄膜分别命名为PI-3-150、PI-3-250、PI-3-300。

#### 1.2.2 三层复合膜的制备

在聚合容器通入氮气隔绝湿气的条件下,向容器中加入26.02 g双酚A二酐、14.37 g双酚A二胺、8.02 g二聚二胺、113 g环己酮溶剂,搅拌均匀后,在165℃下回流6 h,得到胶液TPI。

将已制备好的TPI胶液涂覆在高孔隙率的PI膜上,在80℃下预烘5 h后,在150℃下后处理2 h,在多孔PI膜上的另一面再涂覆TPI胶液,同样在80℃下预烘5 h后在150℃下后处理2 h,得到TPI/PI/TPI三层复合膜。

#### 1.2.3 挠性覆铜板的制备

将制备好的三层复合膜与铜箔在180℃、12 MPa下压合120 s,然后于180℃的烘箱中加热2 h,得到挠性覆铜板。

### 1.3 结构表征和性能测试

采用场发射环境扫描电子显微镜(ESEM XL-30型,荷兰飞利浦公司)观察薄膜的截面表现形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪(INVENIO-R型,德国布鲁克公司)对薄膜的分子结构进行测试,波数为4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为4  $\text{cm}^{-1}$ 。采用网络分析仪(PNA-N5244A,北京优锶科技有限公司)测试薄膜的介电常数和介质损耗因数,频率为10 GHz。采用热重分析仪(TGA/DSC1/110型,瑞士梅特勒-托利多公司),在氮气氛围下测定薄膜的热稳定性,温度为50~800℃,升温速率为10℃/min。采用动态热

机械分析仪(DMTA V型,Rheometric Scientific公司)表征薄膜的玻璃化转变行为,测试频率为1 Hz,升温速率为5°C/min。采用万能试验机(INSTRON-1121型,英斯特朗公司)测试薄膜的拉伸强度( $\sigma_m$ )、拉伸模量( $E_t$ )和断裂伸长率( $\epsilon_b$ ),拉伸速率为5 mm/min。采用静态热机械分析仪(TMA,TMA Q400型,沃特斯中国有限公司)表征薄膜的热尺寸稳定性,氮气气氛,温度为50~200°C。采用剥离强度测试仪(CRS/YN-CPT05G型,长春智能科技仪器有限公司),按照IPC-TM650 2.4.9测试FCCL的剥离强度,样品尺寸为3 mm×20 mm,90°剥离。采用燃烧试验仪(RH-6033B型,深圳西斯特公司),按GB/T 2408—2021的垂直燃烧法测试FCCL的燃烧性。按照IPC-TM-850-3进行耐锡焊测试,在310°C下,将FCCL放入锡焊浴中30 s,观察FCCL状况,FCCL不起泡不分层视为通过测试。

孔隙率测试:多孔薄膜的孔隙率( $P$ )根据固体物质的密度变化,通过称量法得到的。每种多孔薄膜和无孔的PI薄膜准备10个尺寸为2 cm×2 cm的正方形样品,称量其质量,并计算出其相应的体积,得到多孔薄膜以及无孔聚酰亚胺薄膜的密度,再根据式(1)计算得到孔隙率<sup>[13]</sup>。

$$P = (1 - \rho_M/\rho_p) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $\rho_M$ 为多孔薄膜的密度; $\rho_p$ 为无孔聚酰亚胺的密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

添加不同致孔剂以及在不同亚胺化温度下得到的PI多孔薄膜的红外光谱如图1所示,局部放大红外光谱如图2所示。

图1中,1 772  $\text{cm}^{-1}$ 和1 710  $\text{cm}^{-1}$ 处对应聚酰亚胺环上C=O的伸缩振动峰。以1 380  $\text{cm}^{-1}$ 处亚胺环上C-N的伸缩振动峰和1 500  $\text{cm}^{-1}$ 处苯环的特征吸收峰来计算亚胺化程度<sup>[14]</sup>,这两峰强度之比( $D_{1380}/D_{1500}$ )如表1所示。从表1可以看出,3种不同致孔剂得到的PI多孔薄膜在150°C下均能够完全亚胺化,这是因为添加了一定量的叔胺催化剂,形成的叔胺盐容易完全离子化,使得羧基碳具有更好的亲电性,生成亚胺中间体的活化能变低,降低了亚胺化温度<sup>[15]</sup>。

### 2.2 孔隙率与介电性能

对制备的PI多孔薄膜的断面进行SEM分析,得

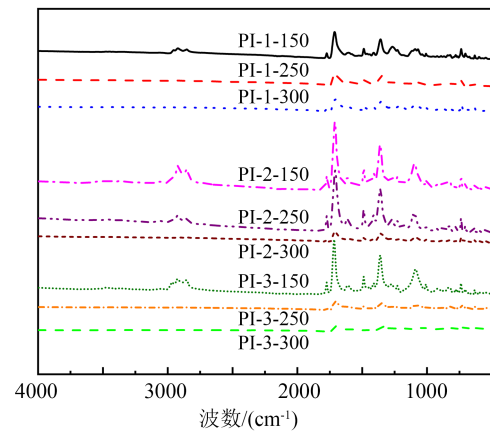


图1 添加不同致孔剂以及在不同热处理温度下的PI多孔薄膜的红外光谱

Fig.1 Infrared spectra of porous PI films with different pore-forming agents and at different treatment temperature

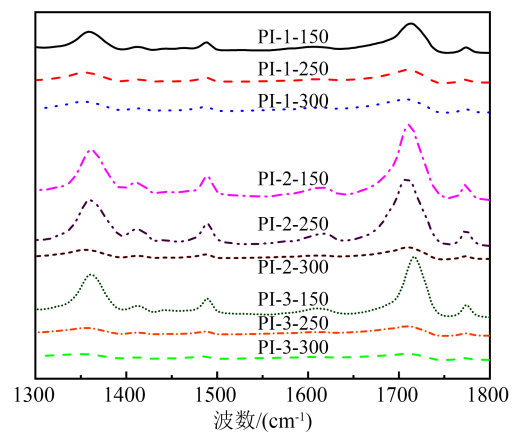


图2 添加不同致孔剂以及在不同热处理温度下的PI多孔薄膜的局部红外光谱

Fig.2 Local infrared spectra of porous PI films with different pore-forming agents and at different heat treatment temperature

表1 在150°C热处理温度下PI多孔薄膜的亚胺化程度  
Table 1 Degree of imidation of porous PI films at the heat treatment temperature of 150°C

样品	$D_{1380}/D_{1500}$		亚胺化程度
	150°C	350°C	
PI-1-150	1.019	1.020	0.99
PI-2-150	1.062	1.070	0.99
PI-3-150	1.084	1.090	0.99

到的微观形貌如图3~5所示。从图3可以看出,当致孔剂为邻苯二甲酸二辛酯时,孔洞呈扁长圆形,孔洞分布密集且相互贯穿连接;随着亚胺化温度的升高,孔洞出现了逐渐塌陷的现象,当后处理温度为300°C时,孔洞塌陷尤为明显。从图4可以看出,当致孔剂为聚乙二醇单月桂酸酯时,孔洞呈长椭圆

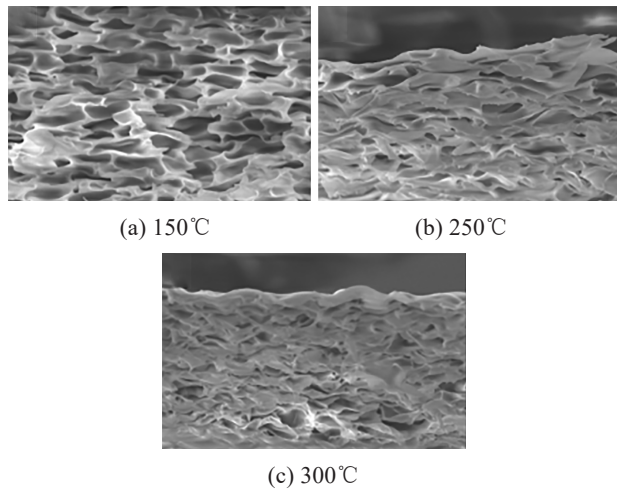


图3 致孔剂为邻苯二甲酸二辛酯时不同热处理温度下PI多孔薄膜的SEM图

Fig.3 SEM images of porous PI films at different temperature when the pore agent is dioctyl phthalate

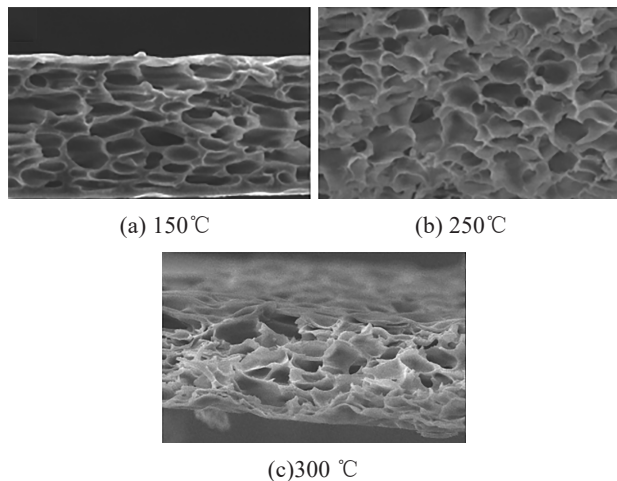


图4 致孔剂为聚乙二醇单月桂酸酯时不同热处理温度下PI多孔薄膜的SEM图

Fig.4 SEM images of porous PI films at different temperature when the pore agent is polyethylene glycol monolaurate

形,孔洞分布密集且相互贯穿连接;随着亚胺化温度的升高,孔洞也出现了逐渐塌陷的现象,300°C时塌陷严重。从图5可以看出,当致孔剂为聚丙二醇1000时,孔洞呈圆形,孔洞分布密集且相互贯穿连接;随着亚胺化温度的升高,孔洞同样出现了逐渐塌陷的现象,300°C时塌陷严重。孔洞塌陷是由于3种致孔剂同时也是增塑剂,在高温挥发的同时,也会促进聚酰亚胺骨架的塑性形变,导致孔洞塌陷。

结合红外光谱和SEM的分析结果可以得出,多孔PI薄膜的成孔机制是:在加入叔胺的条件下,聚

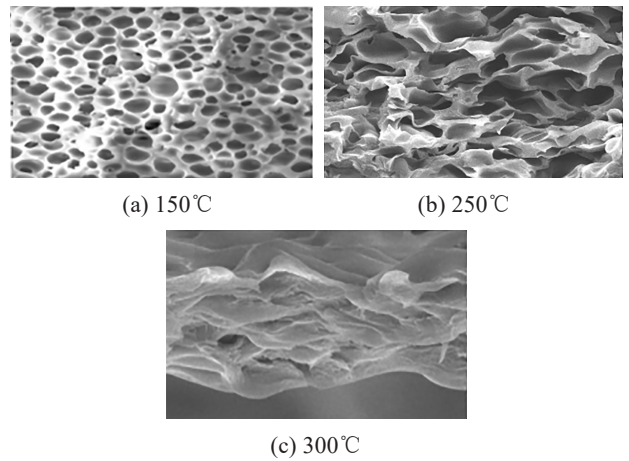


图5 致孔剂为聚丙二醇1000时不同热处理温度下PI多孔薄膜的SEM图

Fig.5 SEM images of porous PI films at different temperature when the pore agent is polypropylene glycol 1000

酰亚胺酸盐在较低的亚胺化温度(150°C)下几乎完全亚胺化,此时聚合物和成孔剂(部分溶剂)实现相分离;在更高的温度下(250°C或300°C),致孔剂挥发(分解),已经完成亚胺化的骨架能够抵抗表面张力,保留微孔结构。

根据孔隙率的测试方法,测量出每个样品的质量和体积,在测量时每个样品共测试10个数据,计算每个样品的密度,结果如表2所示,由此得到样品的孔隙率如表3所示。

表2 不同PI多孔薄膜的密度计算结果

Table 2 Calculation results of density of different porous PI films

样品	质量/g	体积/cm <sup>3</sup>	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
PI	0.007 8±0.000 2	0.005 6±0.000 1	1.400 0
PI-1-150	0.006 5±0.000 3	0.006 5±0.000 1	0.994 7
PI-1-250	0.003 7±0.000 2	0.007 8±0.000 1	0.471 9
PI-1-300	0.002 0±0.000 1	0.005 6±0.000 1	0.359 5
PI-2-150	0.001 6±0.000 2	0.006 2±0.000 1	0.251 5
PI-2-250	0.000 8±0.000 2	0.009 3±0.000 2	0.088 6
PI-2-300	0.000 3±0.000 1	0.008 6±0.000 2	0.035 0
PI-3-150	0.000 1±0.000 1	0.005 7±0.000 1	0.026 0
PI-3-250	0.000 1±0.000 1	0.010 2±0.000 2	0.010 5
PI-3-300	0.000 1±0.000 1	0.015 8±0.000 3	0.007 1

从表3可以看出,当后处理温度为250°C时,添加3种致孔剂的PI多孔薄膜均具有最高的孔隙率。致孔剂分别为邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚丙二醇1000时,孔隙率分别为52.56%、64.78%、59.63%。当亚胺化温度过高时,由于内部

孔洞塌陷,薄膜的孔隙率下降。

表3 不同PI多孔薄膜的孔隙率与孔径尺寸

Table 3 Porosity and pore size of different porous PI films

样品	孔隙率/%	孔径尺寸/ $\mu\text{m}$
PI-1-150	28.95	2.2~10.2
PI-1-250	52.56	1.6~15.3
PI-1-300	23.81	2.0~8.4
PI-2-150	30.05	3.2~10.0
PI-2-250	64.78	1.4~8.6
PI-2-300	60.53	4.1~10.5
PI-3-150	25.52	0.8~5.2
PI-3-250	59.63	2.4~10.0
PI-3-300	32.54	1.1~4.2

从图3~5和表3还可以看出,添加邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚丙二醇1000致孔剂得到的PI多孔薄膜孔径尺寸分别为1.6~15.3、1.4~10.5、0.8~10  $\mu\text{m}$ 。

表4是热处理温度分别为250 $^{\circ}\text{C}$ 和300 $^{\circ}\text{C}$ 时,添加3种不同致孔剂得到的PI多孔薄膜的介电性能。从表4可以看出,3种致孔剂得到的PI多孔薄膜的介电常数比较接近,这是因为3种PI多孔薄膜在250 $^{\circ}\text{C}$ 时得到的孔隙率接近,即空气替代PI基体的部分也接近,从而使单位体积内的极化分子数都减小,得到较低的介电常数。其中致孔剂为聚乙二醇单月桂酸酯时,介电常数更低一些,为2.09。但是,介质损耗因数呈现不同的变化规律。当致孔剂为邻苯二甲酸二辛酯时,介质损耗因数最低为0.003 0,而致孔剂为聚乙二醇单月桂酸酯和聚丙二醇1000时,介质损耗因数分别为0.009 5和0.029 0,远高于0.003 0。这可能是因为在250 $^{\circ}\text{C}$ 热处理温度下3种致孔剂的残留量不同,残留的致孔剂可能是介质损耗因数不同的原因。因此,从提高温度和延长高温亚胺化时间两个方面进行实验。从表4可以看出,当热处理温度提高到300 $^{\circ}\text{C}$ 时,以邻苯二甲酸二辛酯为致孔剂的PI多孔薄膜,其介质损耗因数基本保持不变;以聚丙二醇1000为致孔剂的PI多孔薄膜,其介质损耗因数从0.029 0降低到0.004 2,但是以聚乙二醇单月桂酸酯为致孔剂的多孔PI薄膜,其介质损耗因数仍然较高(0.010 0),这可能是因为在高温挥发和热降解后,聚丙二醇1000的残留要少于聚乙二醇单月桂酸酯,尽管提高亚胺化温度可以降低介质损耗因数,但是由于孔的塌陷也会造成介电

常数有所提高。

表4 不同PI多孔薄膜的介电性能

Table 4 Dielectric properties of different porous PI films

样品	孔隙率/%	介电常数(10 GHz)	介质损耗因数(10 GHz)
PI-1-250	52.56	2.18	0.003 0
PI-2-250	64.78	2.09	0.009 5
PI-3-250	59.63	2.47	0.029 0
PI-1-300	23.81	2.48	0.003 2
PI-2-300	60.53	2.12	0.010 0
PI-3-300	32.54	2.89	0.004 2

将250 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理时间从2 h延长到4 h,得到PI多孔薄膜的介电性能如表5所示。从表5可以看出,热处理时间从2 h延长至4 h,3种PI多孔薄膜的孔隙率均有所提升,说明适当延长热处理时间有助于降低致孔剂的残留。以邻苯二甲酸二辛酯为致孔剂的多孔薄膜,其介质损耗因数基本保持不变;以聚丙二醇1000和乙二醇单月桂酸酯为致孔剂的多孔薄膜,其介质损耗因数明显降低。这表明延长热处理时间可减小致孔剂残留,进而降低介质损耗因数。同时,在降低致孔剂残留对介电性能的影响后,采用不同致孔剂所形成多孔膜的介质损耗因数和介电常数是接近的<sup>[16]</sup>。

表5 250 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理4 h时PI多孔薄膜的介电性能

Table 5 Dielectric properties of porous PI films after heat treatment at 250 $^{\circ}\text{C}$  for 4 h

样品	孔隙率/%	介电常数(10 GHz)	介质损耗因数(10 GHz)
PI-1-250-4h	54.23	2.14	0.002 8
PI-2-250-4h	65.62	2.26	0.004 6
PI-3-250-4h	61.37	2.74	0.005 2

### 2.3 热稳定性

PI多孔薄膜的TGA测试结果如图6所示。从图6可以看出,经过250 $^{\circ}\text{C}$ 热处理4 h后,PI多孔薄膜在300 $^{\circ}\text{C}$ 以下的热失重很小,说明叔胺和水蒸气等小分子物质在热亚胺化的过程中已经挥发。采用邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚丙二醇1000作为致孔剂时,PI多孔薄膜的5%热分解温度( $T_{d5\%}$ )分别为491.45、462.03、466.70 $^{\circ}\text{C}$ 。热分解温度的差异也对应了在聚酰亚胺骨架中残留的致孔剂沸点和热分解温度的差异。从图6还可以看出,经过150 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的PI多孔薄膜,在200 $^{\circ}\text{C}$ 左右时其热分解曲线就开始出现急速下降的趋势,说明致孔剂残留较多。而热处理温度提高到250 $^{\circ}\text{C}$ 并延长热

处理时间到4 h后,PI多孔薄膜的 $T_{d5\%}$ 提高了,说明热处理时间延长至4 h后,致孔剂残留较少。

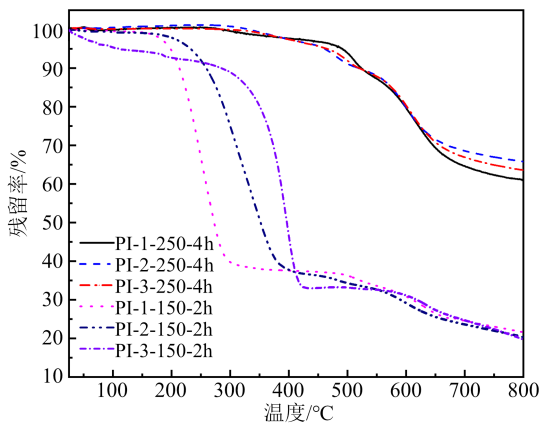


图6 在250°C处理4 h和150°C处理2 h时不同PI多孔薄膜的TGA曲线

Fig.6 TGA curves of different porous PI films treated at 250°C for 4 h and treated at 150°C for 2 h

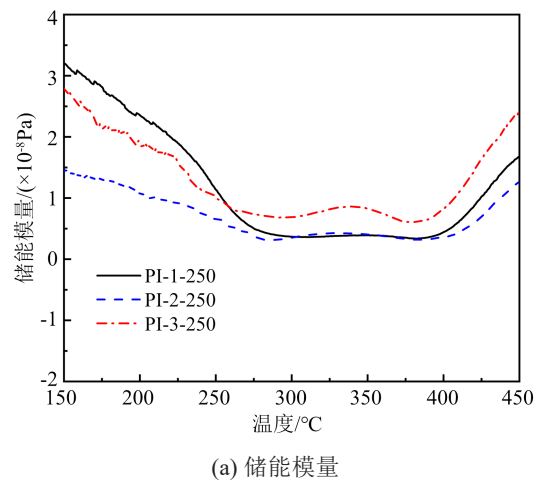
PI多孔薄膜的DMA曲线如图7所示。从图7可以看出,分别采用邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇单月桂酸酯、聚丙二醇1000作为致孔剂时,PI多孔薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别为277.67、269.98、260.03°C。3种PI多孔薄膜由于具有相同的分子结构,理论上应该具有接近的玻璃化转变行为,然而3种PI多孔薄膜的 $T_g$ 出现了差异,这反映出残留致孔剂的增塑效果不同<sup>[17]</sup>。当后处理温度超过PI多孔薄膜的 $T_g$ 后,聚合物分子链段更容易运动,薄膜中的孔洞易于坍塌融合,孔隙率也会相应下降,这也对应了图3~5中后处理温度升高到300°C时,孔洞严重塌陷的现象。

#### 2.4 力学性能

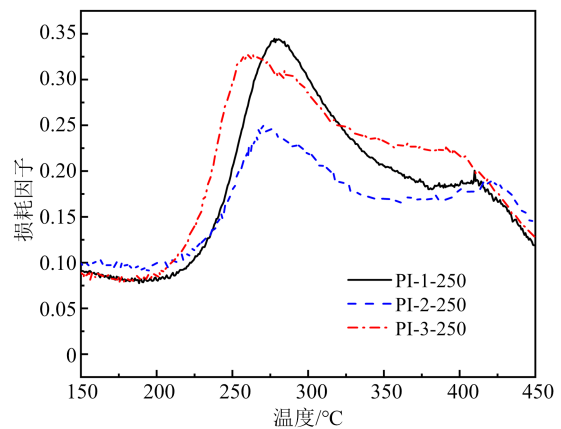
通过对多孔PI薄膜进行力学性能测试,得到PI-1-250多孔薄膜的拉伸强度为58.6 MPa,弹性模量为1 565.4 MPa,断裂伸长率为8.8%,其应力-应变曲线图如图8所示。由于较高的孔隙率,牺牲了部分力学性能,当致孔剂为聚乙二醇单月桂酸酯和聚丙二醇1000时,由于薄膜太脆无法测试力学性能。

#### 2.5 热尺寸稳定性

不论是刚性覆铜板(CCL)还是柔性覆铜板(FCCL),都对绝缘基材的热膨胀系数提出了较高的要求。当基材的热膨胀系数大于或小于铜箔的热膨胀系数( $17 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ )时,材料在使用过程中因温度反复变化,易造成绝缘层与铜箔分离。因此,基材的热膨胀系数需与铜箔的热膨胀系数接近,以便



(a) 储能模量



(b) 损耗因子

图7 热处理温度为250°C时不同PI多孔薄膜的DMA曲线  
Fig.7 DMA curves of different porous PI films at the heat treatment temperature of 250°C

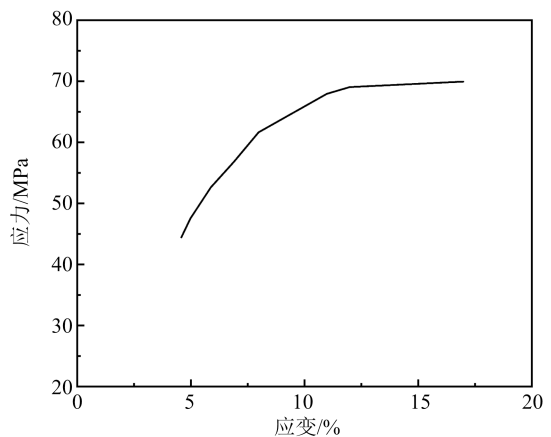


图8 PI-1-250多孔薄膜的应力-应变曲线  
Fig.8 Stress-strain curves of the PI-1-250 porous film

提高线路板的稳定性和可靠性。

图9为PI-1-250多孔薄膜的TMA曲线图。从图9可以看出,在测试温度区间内,PI-1-250表现出很小的尺寸变化,其CTE值为 $14.02 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ,与铜

箔的热膨胀系数( $17 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )基本匹配,表明薄膜面内的热膨胀较低,即分子链在薄膜面内取向程度较高。影响聚酰亚胺薄膜面内取向的因素主要是分子链的线性、刚性以及分子间作用力(氢键等)。所合成的PI多孔薄膜由含刚性联苯结构的二酐和二胺聚合得到,结构中的刚性联苯单元有助于分子链的紧密堆砌,降低自由体积,提高面内取向。

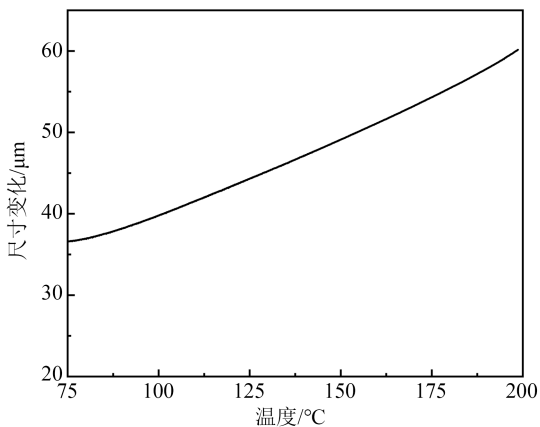


图9 PI-1-250多孔薄膜的TMA曲线

Fig.9 TMA curve of PI-1-250 porous film

## 2.6 覆铜板中的应用

将多孔薄膜PI-1-250的两面涂布热塑性聚酰亚胺(TPI)形成三层复合膜,再将其与铜箔高温压合成双面覆铜板,并进行性能测试。

按照IPC-TM-650-2.4.9,将柔性覆铜板基板蚀刻成宽度为3 cm的条状,然后利用刀片将覆铜板挑开约0.5 cm并用强力胶把覆铜板的PI一面粘在夹具上,用拉力机夹住铜箔,调整滚轮转速为50.8 mm/min,测试张角为90°时的剥离强度。每个样条测试5组并取平均值,剥离强度平均值 $\geq 0.7$  N/mm视为合格。测试结果表明,涂布TPI的三层复合膜与铜箔的剥离强度为1.2 N/mm,达到行业标准指标( $>0.7$  N/mm)要求,显示出PI多孔膜能够与铜箔形成很好的结合力。这是因为多孔膜表面的高粗糙度有助于TPI的界面结合,高温压合后形成高粘强度的覆铜板。

按照IPC-TM-8503对覆铜板进行耐焊锡测试,按照GB/T 2408—2021进行燃烧性能测试,得到覆铜板的耐锡焊温度为310°C,阻燃性能达到UL94 V-0级,满足双面挠性覆铜板的基本性能要求。

## 3 结论

(1)分别以邻苯二甲酸二辛酯、聚乙二醇单月

桂酸酯和聚丙二醇1000为致孔剂,制备了3种PI多孔薄膜。热处理温度为250°C时,3种PI多孔膜均具有高孔隙率,而热处理温度过高会造成孔洞塌陷。

(2)致孔溶剂的残留是影响PI多孔薄膜介电性能的重要因素。在降低溶剂残留后,当致孔剂为邻苯二甲酸二辛酯,且经250°C下热处理4 h后,PI多孔薄膜在10 GHz下的介电常数为2.14,介质损耗因数为0.002 8。

(3)多孔PI薄膜具有优异的热稳定性,5%的热分解温度都达到490°C以上。

(4)虽然不同致孔剂制备的PI薄膜孔隙率接近,但其力学性能呈现明显差异,与聚乙二醇单月桂酸酯、聚丙二醇1000相比,采用邻苯二甲酸二辛酯为致孔剂时,PI多孔薄膜具有较好的力学性能,在250°C下热处理4 h后的拉伸强度为58.6 MPa,模量为1 565.4 MPa,断裂伸长率为8.8%。这可能是不同致孔剂构筑出不同的孔形貌特征,进而对力学性能产生不同影响。

(5)制备的PI多孔薄膜仍然具有很低的热膨胀系数,当致孔剂为邻苯二甲酸二辛酯,PI多孔薄膜在250°C下热处理4 h后的CTE为 $14.02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。由这种多孔膜制成的无胶挠性覆铜板,其剥离强度、耐焊锡等性能均达到行业标准要求。

## 参考文献 References

- [1] 李会录,夏婷,苏建锋,等. 碳氢树脂高频覆铜板的研究进展[J]. 绝缘材料,2024,57(1):1-8.  
LI H L, XIA T, SU J F, et al. Research progress of hydrocarbon resin high-frequency copper clad lamina[J]. Insulating Materials, 2024,57(1):1-8.
- [2] 皇甫梦鸽,李一丹,张燕,等. 面向5G应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展[J]. 绝缘材料,2020,53(8):1-9.  
HUANGFU M G, LI Y D, ZHANG Y, et al. Research and application progress of low-dielectric polymer materials for 5G application requirements[J]. Insulating Materials, 2020,53(8):1-9.
- [3] 孟远东,方克洪. 聚苯醚在覆铜板行业中的应用与改性[J]. 印制电路信息,2011(增刊1):24-27.  
MENG Y D, FANG K H. Application and modification of polyphenylene ether in copper clad laminate industry[J]. Printed Circuit Information, 2011(S1):24-27.
- [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):5.  
YAO H B, JIN I Z, KANG C Q, et al. Preparation and properties of polyimide glue-free copper clad laminates containing diphenylpyridine[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(10):5.
- [5] HASEGAWA M, NOMURA R. Thermal- and solution-process-

- able 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] 李子寓, 寇开昌, 陈虹, 等. 低介电常数聚酰亚胺材料制备方法研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(5): 141-144.  
LI Z Y, KOU K C, CHEN H, et al. Research progress in preparation methods of polyimide materials with low dielectric constant [J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(5): 141-144.
- [7] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.  
DING M X. *Polyimides: chemistry, structure-properties relationships and materials*[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [8] 张希, 彭忠泉, 张文祥, 等. 高频柔性覆铜板用聚酰亚胺与液晶高分子改性研究进展[J]. *塑料工业*, 2022, 50(7): 26-31.  
ZHANG X, PENG Z Q, ZHANG W X, et al. Research progress on modification of polyimide and liquid crystal polymer for high-frequency flexible copper clad laminates[J]. *Plastics Industry*, 2022, 50(7): 26-31.
- [9] 刘俊凯. 多孔低介电聚酰亚胺薄膜的制备及其性能表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.  
LIU J K. *Preparation and characterization of porous low- $k$  polyimide film*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [10] XI K, MENG Z, HENG L, et al. Polyimide-polydimethylsiloxane copolymers for low-dielectric-constant and moisture-resistance applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(3): 1633-1641.
- [11] ZHANG Y, YU L, SU Q, et al. Fluorinated polyimide-silica films with low permittivity and low dielectric loss[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(4): 1958-1963.
- [12] WANG Q, WANG C, WANG T. Controllable low dielectric porous polyimide films templated by silica microspheres: microstructure, formation mechanism, and properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 389: 99-105.
- [13] LU Z, SUI F, MIAO Y, et al. Polyimide separators for rechargeable batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58(7): 170-197.
- [14] 金盈, 曾广赋, 朱丹阳, 等. 聚酰胺酸结构及其亚胺化的红外光谱分析[J]. *应用化学*, 2011, 28(3): 258-262.  
JIN Y, ZENG G F, ZHU D Y, et al. Infrared spectroscopy analysis of polyamic acid structure and imidization[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2011, 28(3): 258-262.
- [15] 柏雨婷, 严岑琪, 李祯, 等. 采用原位成孔法制备热闭孔特性的高强度聚酰亚胺多孔薄膜[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(9): 2306010.  
BAI Y T, YAN C Q, LI Z, et al. Preparation of high-strength polyimide porous films with thermal closed-cell characteristics by in-situ pore formation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(9): 2306010.
- [16] LI H, KONG X, WANG S, et al. Sustainable dielectric films with ultralow permittivity from soluble fluorinated polyimide[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3095.
- [17] 孙娟萍, 吴广明, HALARY J L, 等. DOP增塑PMMA的弛豫和力学行为[J]. *材料导报*, 2009, 23(10): 38-41.  
SUN J P, WU G M, HALARY J L, et al. Relaxation and mechanical behavior of DOP plasticized PMMA[J]. *Materials Reports*, 2009, 23(10): 38-41.

收稿日期: 2024-05-23; 修回日期: 2024-08-16。

#### 作者简介:

马姣姣(1993-), 女(汉族), 吉林长春人, 助理研究员, 博士, 主要从事高分子合成及性能的研究工作;

郭海泉(1973-), 男(汉族), 河北张家口人, 研究员, 博士, 主要从事高分子合成及性能研究工作。