



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102421829 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201080020671. 4

(22) 申请日 2010. 05. 12

(30) 优先权数据

12/465, 090 2009. 05. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/034471 2010. 05. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/132519 EN 2010. 11. 18

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P-Y·林 G·P·拉金德兰

G·E·扎尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006. 01)

C08K 9/04(2006. 01)

C08K 3/38(2006. 01)

C08L 79/08(2006. 01)

C08L 63/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6160042 A, 2000. 12. 12, 说明书第1栏第64行~第2栏第4行, 第5栏第26~27行, 第6栏25~26行.

US 2007/0232727 A1, 2007. 10. 04, 说明书第12段、第21段、第30-31段、第52段.

US 5681883 A, 1997. 10. 28, 说明书第3栏第7段~第6栏第2段.

US 6652822 B2, 2003. 11. 25, 权利要求1-85.

US 2006/0127422 A1, 2006. 06. 15, 说明书第18~100段.

JP 特开2007-215705 A, 2007. 08. 30, 权利要求1-10.

审查员 崔明

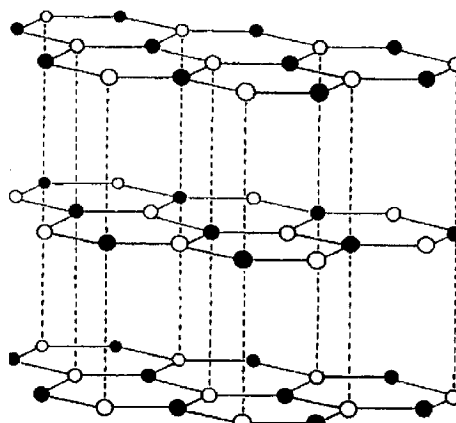
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

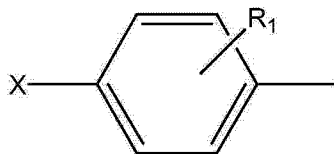
由包含聚合物和表面改性六方氮化硼颗粒的
浇铸组合物制得的薄膜

(57) 摘要

本发明提供了厚度小于 500 μm 的薄膜, 所述薄膜包含聚合物和分散于其中的多个表面改性的六方氮化硼颗粒。所述聚合物可为聚酰亚胺或环氧化物。提供了通过浇铸制备所述薄膜的方法。



1. 薄膜,所述薄膜具有小于 $500\ \mu\text{m}$ 的厚度,包含聚合物和多个分散于其中的表面改性的六方氮化硼颗粒,所述表面改性的氮化硼颗粒包括具有表面和经由共价键与所述表面直接键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:



其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基和取代或未取代的芳基;其中 R^1 为氢、烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或取代或未取代的芳基。

2. 权利要求 1 的薄膜,其中 R^1 为氢,并且 X 为 NH_2- 。

3. 权利要求 1 的薄膜,其中 R^1 为氢,并且 X 为 $\text{HO}-$ 。

4. 权利要求 1 的薄膜,其中所述聚合物为聚酰胺酸。

5. 权利要求 1 的薄膜,其中所述聚合物为聚酰亚胺。

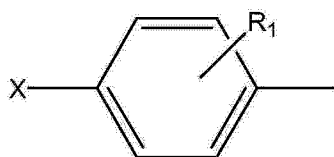
6. 权利要求 1 的薄膜,其中所述聚合物为固化的环氧树脂组合物。

7. 权利要求 1 的薄膜,其中所述聚合物为未固化的环氧树脂组合物。

8. 权利要求 1 的薄膜,其中所述表面改性的六方氮化硼颗粒具有在 0.5 至 $50\ \mu\text{m}$ 范围内的尺寸。

9. 权利要求 8 的薄膜,其中所述表面改性的六方氮化硼的浓度为 30 至 70 重量 %。

10. 制备具有小于 $500\ \mu\text{m}$ 的厚度且包含聚合物和多个分散于其中的表面改性的六方氮化硼颗粒的薄膜的方法,所述方法包括将多个表面改性的六方氮化硼颗粒在溶剂中聚合物的溶液中的分散体浇铸在剥离表面上,使如此浇铸的所述分散体形成粘稠的液体膜,并且将所述溶剂移除以形成厚度小于 $500\ \mu\text{m}$ 的薄膜;其中所述表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和经由共价键与其直接键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:



其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基和取代或未取代的芳基;其中 R^1 为氢、烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或取代或未取代的芳基。

11. 权利要求 10 的方法,其中 R^1 为氢,并且 X 为 NH_2- 。

12. 权利要求 10 的方法,其中 R^1 为氢,并且 X 为 $\text{HO}-$ 。

13. 权利要求 10 的方法,其中所述聚合物为聚酰胺酸。

14. 权利要求 10 的方法,其中所述聚合物为未固化的环氧树脂组合物。

15. 权利要求 10 的方法,其中所述表面改性的六方氮化硼颗粒具有在 0.5 至 $50\ \mu\text{m}$ 范围内的尺寸。

由包含聚合物和表面改性六方氮化硼颗粒的浇铸组合物制得的薄膜

[0001] 相关案号

[0002] 本专利申请涉及与本专利申请同日提交的共同拥有的专利申请 [代理案卷号 CL4388, CL4658 和 CL4660]。

发明领域

[0003] 本发明涉及适于以高浓度掺入到聚合物中的表面改性的六方氮化硼颗粒的制备以及由其制得的薄膜。所述薄膜适用作柔性印刷电路板中的基板。

[0004] 发明背景

[0005] Meneghetti 等人的 U. S. 2007/0041918 公开了用锆酸盐处理的六方氮化硼, 并且其以至多 75 重量%用于聚合物中以制备具有改善的热导率的样品。

[0006] Sainsbury 等人的 WO 2008/140583 公开了通过暴露于 NH_3 等离子体而被胺 (NH_2) 改性的 BN 纳米管。提及了向聚合物中的掺入。

[0007] Ishida 的 U. S. 6, 160, 042 公开了用 1,4- 苯二异氰酸酯表面处理的掺入到环氧树脂中的氮化硼。

[0008] Mévellec 等人在 “Chem. Mater.” (2007, 19, 6323-6330) 中公开, 在乙烯单体的存在下, 芳基重氮盐与铁粉在水溶液中的氧化还原活化作用, 获得强力接枝在各种表面如 (Au、Zn、Ti、不锈钢)、玻璃、碳 (纳米管) 或 PTFE 上的非常均匀的薄的聚合物膜。

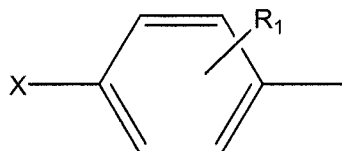
[0009] 环氧化物和聚酰亚胺常用作印刷电路板中的组分。由于电子电路中元件密度的增加, 热量处理是不断加剧的问题。向聚合物中掺入 50 体积%和更多的六方氮化硼 (hBN) 颗粒, 赋予增大的热导率, 而不会损害电绝缘性。一般来讲, 需要表面处理 BN 颗粒, 以获得充分的分散和模压性。

[0010] 然而, 即使采用表面处理, 改善指定聚合物热导率所需的高负载 hBN 颗粒仍造成粘度大幅增加, 同时可加工性下降。这在柔性印刷电路板的基底膜生产中尤其成问题。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明提供了具有小于 $500\ \mu\text{m}$ 厚度的薄膜, 所述薄膜包含聚合物和多个分散于其中的表面改性的六方氮化硼颗粒, 所述表面改性的氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒, 所述取代的苯基由以下结构表示:

[0013]

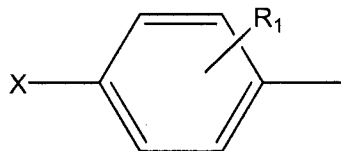


[0014] 其中 X 为基团, 所述基团选自 NH_2 —、 HO —、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})$ —、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}$ —、 HSO_3 —、 NH_2CO —、卤素、烷基和取代或未取代的芳基; 其中 R^1 为烷基或烷氧基, 并且 R^2 为氢、烷基或取代或未取代的芳基。

[0015] 本发明还提供了方法, 所述方法包括将多个表面改性的六方氮化硼颗粒在溶剂中

聚合物的溶液中的分散体浇铸在剥离表面上,使如此浇铸的分散体形成粘稠的液体膜,并且将溶剂萃取以形成具有厚度小于 500 μm 的薄膜;其中表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0016]



[0017] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2 —、 HO —、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})$ —、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}$ —、 HSO_3 —、 NH_2CO —、卤素、烷基和取代或未取代的芳基;其中 R^1 为烷基或烷氧基,并且 R_2 为氢、烷基或取代或未取代的芳基。

[0018] 附图简述

[0019] 图 1 为六方氮化硼颗粒的结构示意图。

[0020] 图 2a 为原接收状态的 hBN(比较实施例 A)片缘电子传递显微照片(TEM)。

[0021] 图 2b 为根据实施例 1 制得的 SMhBN 片缘 TEM。

[0022] 图 3a 为自片缘观察的实施例 1 SMhBN 基面的 TEM。

[0023] 图 3b 为自基面观察的实施例 1 SMhBN 片缘的 TEM。

[0024] 发明详述

[0025] 在本发明中,提供了 hBN 的新型处理,所述处理在 hBN 颗粒表面上产生新化学物质,使得它们与热固性聚合物如环氧化物和聚酰亚胺高度相容,并且提供了用于柔性印刷电路板的坚韧柔性基板。

[0026] 每当本文提供数值范围时,除非另外具体指明,所述范围旨在包括所述范围的端点。

[0027] 在一个实施方案中,所述聚合物为热固性聚合物,或与其相应的未固化(或未交联)的可热固性聚合前体。当前体聚合物经历高温时,它经历交联反应(或固化反应)或亚胺化反应,所述反应将易流动和/或易成形的聚合物转变成不易流动、不易成形的聚合物。适宜的热固性聚合物包括但不限于聚酰亚胺和固化的环氧树脂。适宜的可热固性前体聚合物包括聚酰胺酸和环氧聚合物。固化方法可能涉及或可能不涉及交联剂的加入。某些聚合物的转化需要加入交联剂。

[0028] 术语“易流动”涉及施加剪切力时移动的粘稠物质。术语“易成形”涉及可形成成型制品并且将所述形状保持足够的时间使得可通过冷却、固化或亚胺化使它固定为该形状的粘稠物质。一般来讲,所有易成形物质均是易流动的,但是不是所有易流动物质均是易成形的。易成形物质一般比不易成形但易流动的物质具有更高的粘度。

[0029] 聚酰亚胺是非交联的热塑性聚合物,其一般在它们熔融前分解。聚酰亚胺在高达 500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下不表现出流动性。然而,如本文所用,术语“热固性聚合物”包括聚酰亚胺,而术语“可热固性聚合物”包括聚酰胺酸。

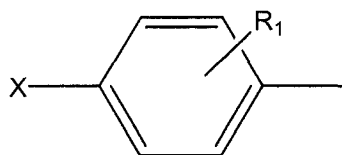
[0030] 本发明提供了具有小于 500 μm 厚度的薄膜。薄膜一般通过例如熔融浇铸或溶液流铸在剥离表面上来制得。在一个实施方案中,所述薄膜具有在 10 至 100 μm 范围内的厚度。在另一个实施方案中,所述薄膜具有在 15 至 80 μm 范围内的厚度。过薄的薄膜可能表

现出不足以用作用于印刷电路板的基板的坚韧性。过厚的薄膜可能表现出不足以用作用于柔性印刷电路板的基板的柔韧性。

[0031] 在室温下,根据 ASTM D 2196-05,使用 DV-II+ 型 Brookfield 粘度计、转子 #28 测定如本文所述的粘度。

[0032] 在一个方面,本发明提供了包含六方氮化硼颗粒的组合物(本文特指的 SMhBN),所述六方氮化硼颗粒具有表面和与所述表面键合的取代的苯基,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0033]



[0034] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基和芳基(包括取代的芳基);其中 R^1 为氢、烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

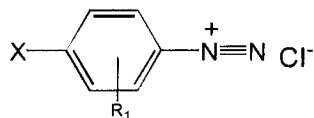
[0035] 在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 或 $\text{HO}-$ 。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 。在另一个实施方案中,X 为 $\text{HO}-$ 。取代的苯基与 hBN 的表面键合。

[0036] 已知,六方氮化硼颗粒由图 1 中所示结构表示,由多个堆叠成层的晶片构成,提供用于反应的高表面积。白色和黑色交替的圆代表排列在六方晶格内的氮原子和硼原子。本文所用的 hBN 颗粒没有粒度限制。通常可商购获得的 hBN 颗粒粒度在约 0.7 微米,约 10 至 12 μm ,和约 14 至 15 μm 范围内。随着粒度变得更小,颗粒就更难分散。在另一方面,随着粒度变得更大,复合膜可能表现出不可取的表面粗糙度。

[0037] 在一个实施方案中,SMhBN 具有以 SMhBN 为基准,在 0.1 至 4.0 重量%范围内的取代的苯基的浓度。

[0038] 在另一方面,本发明提供了制备 SMhBN 的方法,所述方法包括在金属铁和稀 HCl 的存在下,使六方氮化硼颗粒与取代的苯基氯化重氮在醇/水溶液中反应,并且从其中回收反应产物;其中醇/水溶液具有至少 50 体积%的水浓度;并且其中所述取代的苯基氯化重氮由下式表示

[0039]



[0040] 其中 X 选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基和芳基(包括取代的芳基); R^1 为烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 或 $\text{HO}-$ 。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 。在另一个实施方案中,X 为 $\text{HO}-$ 。

[0041] 在一个实施方案中,水/醇溶液具有至少 80 体积%的水。

[0042] 可由已知的方法制得适宜的取代的苯基氯化重氮。例如,4-氨基氯化重氮苯的制备描述于英国专利 GB1536320 中,4-羟基氯化重氮苯的制备描述于 Grieve 等人的“Helvetica Chimica Acta”(English;68;1985;1427-1443)中,而 4-羧基氯化重氮苯的

制备描述于 Weedon 的“American Chemical Journal”(33;1905;417)中。

[0043] 在一个实施方案中,反应混合物中取代的氯化重氮苯与 hBN 的摩尔比在 0.005 : 1 至 0.1 : 1 范围内。在一个实施方案中,加入相对于取代的苯基氯化重氮的量摩尔过量的铁。在另一个实施方案中,加入粉末形式的铁。在另一个实施方案中,铁粉在至少一个维度上小于 1-2mm(10 目)。

[0044] 保留在 hBN 表面上的改性剂量取决于 hBN 的表面积和苯基的反应性。包含供电子基团(如氨基或烷基)的苯基反应性较高,而包含吸电子基团(如 COOH 或 OH)的苯基反应性较低。hBN 表面积对指定苯基吸收量的影响示于表 1 中:

[0045]	表 1		
	粒度 (hBN)	表面积 (m ² /g)	苯基浓度
[0046]	NX1 (0.7 μ m)	20	1.93%
	PT120 (12-13 μ m)	2.0	0.42%

[0047] 已发现,反应速率受基团反应性和半衰期以及底物发生反应难易性的控制。当原料为相同比率时,与反应性较高的氨基苯基相比,反应性较低的羟基苯基产生较少量的取代的苯基表面改性的 hBN。

[0048] 在所述方法的一个实施方案中,存在过量的铁。据信,铁提供表面,在所述表面上发生重氮盐至基团的还原。如果存在过量的铁,还原反应可以较高的程度进行。过量的铁确保所有重氮盐均被还原,避免与具有残余的重氮盐相关联的爆炸危险。

[0049] 稀酸降低了重氮盐的反应速率,从而降低了爆炸危险。已发现,就本文所公开的方法而言,稀 HCl(在一个实施方案中为 0.1-1.0M,在另一个实施方案中为 0.3 至 0.7M)是符合要求的。由于氯化重氮的相对稳定性,因此期望使用 HCl 以避免可能发生的爆炸。

[0050] 在一个实施方案中,反应在室温下进行。

[0051] 在批量方法的一个实施方案中,将取代的氯化重氮苯的水溶液与 hBN 在水/醇混合物中的分散体混合。然后将铁颗粒加入到所述混合物中并且搅拌几分钟,接着加入 HCl,接着再搅拌约 30 分钟。HCl 在反应混合物中的浓度不超过 0.1M。

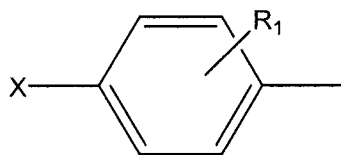
[0052] 在一个实施方案中,用磁铁移除铁颗粒,并且通过过滤分离出 SMhBN 并干燥。

[0053] 通过将醇与水混合,获得适于处理和混合反应混合物的粘度。适宜的醇包括但不限于 C₁ 至 C₆ 烷基醇,包括甲醇、乙醇和丙醇。大于 50 体积%的醇浓度对粘度几乎没有附加的影响,但是呈现安全隐患。本文所用的氯化重氮组合物是天然不稳定的,尤其是在溶液中时。如果发生失稳事件,易燃性液体如醇的存在将向火灾加入不可取的燃料。

[0054] 在一个实施方案中,使用 50/50 体积的水与醇的混合物作为用于表面改性反应的溶剂。在另一个实施方案中,使用 80 体积%水与 20 体积%甲醇的混合物。

[0055] 在另一个实施方案中,将 SMhBN 与聚合物混合制备聚合物组合物,所述聚合物组合物包含聚合物和分散于其中的许多表面改性的六方氮化硼颗粒,所述表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0056]



[0057] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2 —、 HO —、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})$ —、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}$ —、 HSO_3 —、 NH_2CO —、卤素、烷基和芳基(包括取代的芳基); R^1 为烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

[0058] 在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2 — 或 HO —。在另一个实施方案中,X 为 NH_2 —。在另一个实施方案中,X 为 HO —。

[0059] 在一个实施方案中,所述聚合物包括聚酰胺酸。在另一个实施方案中,所述聚酰胺酸呈溶液形式。在另一个实施方案中,所述聚合物为聚酰亚胺。在另一个实施方案中,所述聚合物呈液态或溶液形式的包含环氧化物的聚合物。在另一个实施方案中,所述聚合物为固化的环氧树脂。

[0060] 聚酰亚胺化学是本领域非常熟知的;参见例如 Bryant 在“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”中的文章(DOI10.1002/0471440264.pst272.pub2)。缩合聚酰亚胺一般通过相应聚酰胺酸的亚胺化反应制得。适宜的聚酰胺酸组合物包括但不限于等摩尔量的二胺与四羧酸二酐(或二酐的酸酯或酰卤酯衍生物)在适宜溶剂中的反应制得的聚合物。在一个实施方案中,所述酸酐部分选自均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、2,2'-双(3,4-二羧基苯基)1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐(FDA)和 2,3,6,7-萘四甲酸二酐。

[0061] 适宜的二胺包括 1,4-苯二胺(PPD)、1,3-苯二胺(MPD)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、1,3-双-(4-氨基苯氧基)苯(APB-134)、1,3-双-(3-氨基苯氧基)苯(APB-133)、2,2'-双-((4-氨基苯基))-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(6F 二胺)和双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚(BAPE)。

[0062] 所形成的聚酰胺酸可为均聚物或无规共聚物(如果聚合反应使用一种以上的二胺和/或二酸酐)。通过起始时与过量的第一二胺或第一二酸酐聚合,然后分别加入不同的二酸酐或二胺,可形成嵌段式共聚物。

[0063] 聚酰胺酸由于它们在多种溶剂中的溶解度,因此比相应的聚酰亚胺更加可高度加工。本领域的惯例是对聚酰胺酸组合物实施任何混合和成形操作,接着亚胺化。熟知聚酰亚胺对溶剂和高温是高度惰性的。

[0064] 环氧化物化学是本领域非常熟知的;参见例如 Pham 和 Marks 在“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”中的文章(DOI10.1002/0471440264.pst119)。“环氧树脂”是用于表示固化环氧化物的专门术语。未固化的环氧化物具有沿着聚合物链的环状环氧基团。固化环氧化物是其中大多数环状环氧基团已经历与固化剂(还被称为交联剂)的反应,在聚合物链之间形成交联,从而形成刚性、基本上惰性的聚合物链 3-D 网络的固化环氧化物。适宜的未固化的环氧化物组合物包含一种或多种多官能或双官能环氧树脂、环氧化物固化剂、增韧剂和固化加速剂。

[0065] 适宜的多官能环氧树脂包括但不限于线形酚醛环氧树脂、甲酚醛环氧树脂、二氨基二苯甲烷的四缩水甘油基醚、三缩水甘油三(羟基苯基)甲烷、对氨基苯酚的三缩水甘油

基醚、萘环氧树脂、氰尿酸的三缩水甘油基衍生物、联苯二酚的环氧衍生物。适宜的双官能环氧树脂包括但不限于双酚 A、双酚 F 和双酚 S 的缩水甘油基醚,以及反应性稀释剂如脂族环氧化物。

[0066] 适用于环氧化物的固化剂包括但不限于胺、酰胺、酸酐、聚酰胺、多胺加合物、有机酸、苯酚和酚醛树脂。酚醛树脂固化剂因它们对组合物粘度和水分吸收的调节作用、良好的电特性和高温机械特性,所以是尤其优选的。适宜的酚醛树脂固化剂包括双酚 A、新酚醛树脂型酚树脂、二环戊二烯型苯酚、萘烯改性的酚醛树脂、酚树脂和聚乙烯苯酚。

[0067] 在一个实施方案中,环氧化物组合物还包含聚合物增韧剂,其具有在 5000-100000 范围内的平均分子量,并且可溶于环氧树脂溶液中。适宜的聚合物增韧剂包括但不限于苯氧化物、丙烯酸、聚酰胺、聚氰酸酯、聚酯和聚亚苯基醚。

[0068] 在另一个实施方案中,所述环氧化物组合物还包含固化加速剂。适宜的固化加速剂包括但不限于胺、胍、咪唑、三苯基膦、三苯基磷四氟硼酸盐、或它们的环氧化物加合物。

[0069] 未固化的环氧化物由于它们在室温下的固有流动性或在多种溶剂中的溶解度,因此比相应的固化环氧化物更加可高度加工。本领域的惯例是对未固化的环氧化物组合物实施任何混合和成形操作,接着固化。熟知固化的环氧聚合物对溶剂和高温是高度惰性的。

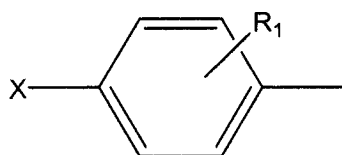
[0070] 在一个实施方案中,所述聚合物组合物包含 30-70 重量%的 SMhBN。在另一个实施方案中,所述聚合物组合物包含 40-65 重量%的 SMhBN。在一个实施方案中,SMhBN 的平均当量球径在 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 范围内。在另一个实施方案中,SMhBN 的平均当量球径在 0.5 至 $25\ \mu\text{m}$ 范围内。

[0071] 不必破坏附聚的 SMhBN。通常,SMhBN 不易附聚。PT620 以附聚的 hBN 形式由供应商出售。在一些实施方案中,附聚的 SMhBN 因改善的热导率而是优选的。SMhBN 附聚物可以是软的或硬的。通过表面改性 PT620,形成硬附聚物,尺寸在 0.5 - 50 微米范围内的附聚物是适宜的。在一个实施方案中,分散在聚合物中的 SMhBN 的特征在于所谓的多重模态粒度分布的多个粒度分布的峰特征。

[0072] 尺寸为所期望膜厚度约 $1/10$ 或更小的颗粒适于制备光面膜,所述膜具有各向同性的平衡的机械特性和热特性。增加粒度,引起各向异性和表面粗糙性。

[0073] 在另一方面,本发明提供了方法,所述方法包括将许多表面改性的六方氮化硼颗粒与包含溶剂的聚合物溶液混合,然后萃取所述溶剂,其中所述表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0074]



[0075] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2 —、 HO —、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})$ —、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}$ —、 HSO_3 —、 NH_2CO —、卤素、烷基和芳基(包括取代的芳基); R^1 为烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

[0076] 在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2 — 或 HO —。在另一个实施方案中,X 为 NH_2 —。在另一个实施方案中,X 为 HO —。

[0077] 在一个实施方案中,所述方法还包括将 SMhBN 在第一有机液体中的分散体与聚合物在第二有机液体中的溶液混合,前提条件是所述第一有机液体和第二有机液体可混溶,并且两种均是所述聚合物的溶剂。

[0078] 当聚合物为聚酰胺酸时,适宜的有机液体包括但不限于 N, N' - 二甲基乙酰胺、N, N' - 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、四甲基脲、二甲基亚砷和六甲基磷酰胺。

[0079] 当聚合物为环氧树脂时,适宜的有机液体包括但不限于丙酮、甲基乙基酮、环己酮、丙二醇一甲醚乙酸酯、卡必醇、丁基卡必醇、甲苯和二甲苯。

[0080] 在一个实施方案中, SMhBN 以在 20 至 70 重量%范围内的固体含量分散于第一有机液体中。在另一个实施方案中,固体含量在 30-40 重量%范围内。所述分散体易于通过采用任何机械搅拌器简单混合而获得。

[0081] 在一个实施方案中,第一有机液体和第二有机液体均为二甲基乙酰胺 (DMAc),并且 SMhBN 浓度为 30-40%。在该实施方案中,在室温下分散体粘度低于 100cp。已发现,低于 100cp 的粘度通常不足以获得分散的 SMhBN 在聚合物溶液中的均匀混合。在另一个实施方案中,通过加入基于 SMhBN 重量约 5-20 重量%的聚合物,制得在 DMAc 中 30-40% SMhBN 的母料。聚合物的存在使得浓度增至 100cp 以上,并且使得聚合物和 SMhBN 彼此良好分散,获得具有在 96/4 至 80/20 范围内的 SMhBN/ 聚合物相对浓度的母料。然后使所制得的母料与其它聚合物溶液混合,获得最终所期望的 SMhBN 在聚合物中的浓度,即 SMhBN 基于总固体在 30-70 重量%范围内,在一个实施方案中按总固体重量计在 40-65%范围内。在一个实施方案中,所述聚合物为聚酰胺酸。在可供选择的实施方案中,所述聚合物为未固化的环氧树脂。

[0082] 聚合物分散体通过高剪切混合制得。适宜的高剪切搅拌器包括但不限于匀化器(得自 Silverson Mechanics Inc, East Long Meadow, MA)、共混机、超声搅拌器、或具有碾磨介质的辊磨。适于高剪切混合的包含有机液体、SMhBN 和聚合物的分散体粘度范围可在 100 至 2000cp 范围内,优选在 200 至 1500cp 粘度范围内。

[0083] 在一个实施方案中,第二有机液体可为液体聚合物,例如具有较低分子量和粘度的液体环氧树脂。适用于所述方法中的液体环氧树脂由双酚 A、双酚 F、环氧化物改性的液体橡胶、衍生自多元醇如乙二醇、丙二醇、新戊二醇等的环氧树脂制得。反应性稀释剂如烯丙基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基苯基缩水甘油基醚也可用于改善 SMhBN 的分散。已发现,适于高剪切混合物的粘度在 200 至 1500cp 范围内。溶剂可用于稀释分散体,直至它在上述粘度范围内。

[0084] 在另一个实施方案中,第二有机液体选自 N, N' - 二甲基乙酰胺、N, N' - 二甲基甲酰胺或 N- 甲基吡咯烷酮,并且所述聚合物以在 10 至 30 重量%,优选 15 至 25 重量%范围内的浓度溶解于其中。当第二有机液体为液体聚合物时,为实现可与第一有机液体混溶,所述液体聚合物在它们混合时溶于第一有机液体中。在一个实施方案中,所述第一有机液体和所述第二有机液体相同。在一个实施方案中,所述第一有机液体和第二有机液体均为二甲基乙酰胺 (DMAc)。

[0085] 在一个实施方案中,与聚酰胺酸 SMhBN/ 聚酰胺酸分散体中二酸酐部分相应的二酸酐增加亚胺化聚合物的分子量,可适宜地改善所述薄膜的机械特性。适宜的方法是加入 10 至 25 毫克量的相应二酸酐(聚酰胺酸的一部分),将所述分散体搅拌十分钟,直至酸酐

完全溶于所述分散体中,并且测定所述分散体的粘度。加入少量的酸酐,混合所述分散体并且测定所述分散体的粘度应持续进行,直至获得粘度在 60,000 至 150,000cp 范围内,并且优选粘度在 75,000 至 100,000cp 范围内的分散体。这些粘度一般与聚酰胺酸溶液相关,所述溶液适于溶液流铸薄膜,接着亚胺化成坚韧牢固的聚酰亚胺薄膜。

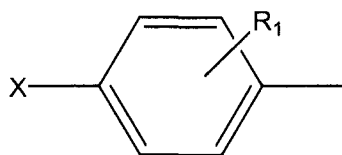
[0086] 就 SMhBN/ 环氧化物分散体而言,优选具有在 40 至 80 重量%,优选 50 至 70 重量%范围内的总固体含量。而且,优选使所述分散体粘度在 100 至 2000cp 范围内,优选在 200 至 1500cp 范围内。

[0087] 所述组合物可形成制品如薄膜或片材、棒状其它制件形状,接着经由固化、亚胺化或其它方法,实现从易流动或易成形复合材料至不易流动、不易成形复合材料的转变。根据非固化复合材料的具体特征和组分,可能期望萃取至少一部分有机液体以获得适宜的易成形复合材料。萃取可通过任何便利的方法实现,包括但不限于在真空炉或空气循环烘箱中加热、或通过浇铸在热滚筒上蒸发。

[0088] 在一个实施方案中,第二有机液体为液体聚合物,并且仅第一有机液体经历萃取。在一个实施方案中,第二有机液体为聚合物溶液的溶剂,并且也经历萃取。

[0089] 在另一方面中,本发明提供了具有小于 500 μm 厚度的薄膜,所述薄膜包含聚合物和多个分散于其中的表面改性的六方氮化硼颗粒,其中表面改性的氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0090]



[0091] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $\text{R}^2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基或芳基(包括取代的芳基);其中 R^1 为烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

[0092] 在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 或 $\text{HO}-$ 。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 。在另一个实施方案中,X 为 $\text{HO}-$ 。

[0093] 在一个实施方案中,所述聚合物包括聚酰胺酸。在另一个实施方案中,所述聚酰胺酸呈溶液形式。在另一个实施方案中,所述聚合物为聚酰亚胺。在另一个实施方案中,所述聚合物呈液态或溶液形式的包含环氧化物的聚合物。在另一个实施方案中,所述聚合物为固化的环氧树脂。

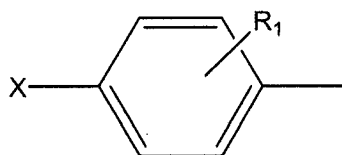
[0094] 在一个实施方案中,所述聚合物组合物包含 30-70 重量%的 SMhBN。在另一个实施方案中,所述聚合物组合物包含 40-65 重量%的 SMhBN。在一个实施方案中,聚合物中 SMhBN 的平均当量球径在 0.5 μm 至 50 μm 范围内。在另一个实施方案中,聚合物中 SMhBN 的平均当量球径在 0.5 至 25 μm 范围内。在一个实施方案中,分散在聚合物中的 SMhBN 的特征在于所谓的多重模态粒度分布的多个粒度分布的峰特征。

[0095] 在一个实施方案中,所述薄膜还包含有机液体。在一个实施方案中,所述薄膜是易成形的。在可供选择的实施方案中,所述薄膜是不易成形的。一般来讲,易成形的薄膜是不易成形薄膜的前体。在一个实施方案中,首先形成易成形薄膜,然后在单程连续方法中转变成不易成形薄膜。在可供选择的实施方案中,易成形薄膜被制成例如卷材。卷材被传递至

制造机,其使易成形薄膜形成复杂的形状,然后致使其固化或亚胺化成不易成形状态,同时保持所述复杂形状。

[0096] 在另一个方面中,本发明提供了方法,所述方法包括将多个表面改性的六方氮化硼颗粒在溶剂中聚合物的溶液中的分散体浇铸在表面上,使如此浇铸的分散体形成粘稠的液体膜,并且将溶剂萃取以形成厚度小于 500 μm 的薄膜;其中表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0097]



[0098] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC(O)}-$ 、 $\text{R}^2\text{C(O)O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基和芳基(包括取代的芳基); R^1 为烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

[0099] 在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 或 $\text{HO}-$ 。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 。在另一个实施方案中,X 为 $\text{HO}-$ 。

[0100] 术语“浇铸”是指由此将聚合物组合物施用到表面上形成薄膜的方法。适宜的浇铸方法包括但不限于可调节的微米膜施用装置(刮粉刀)、绕线计量杆(Meyer 杆)或狭槽冲模(其通常用于大规模生产中)。

[0101] 适于薄膜浇铸的组合物(“浇铸组合物”)包含有机液体、溶解于其中的聚合物和多个分散于其中的 SMhBN 颗粒。在一个实施方案中,浇铸组合物包括聚合物复合材料,所述复合材料包含第一有机液体、混溶于第一有机液体中的第二有机液体、溶于至少第一有机液体或第二有机液体中的聚合物、以及分散于其中的多个 SMhBN 颗粒的混合物。在一个实施方案中,所述聚合物为聚酰胺酸。在可供选择的实施方案中,所述聚合物为未固化的环氧聚合物。

[0102] 在另一个实施方案中,所述第一有机液体和第二有机液体相同。在另一个实施方案中,所述第一有机液体和第二有机液体均是 DMAc。在可供选择的实施方案中,浇铸组合物包括聚合物复合材料,所述复合材料包含液体聚合物和混溶于液体聚合物中的第一有机液体、以及分散于其中的多个 SMhBN 颗粒的混合物。在另一个实施方案中,所述第一有机液体为 DMAc。在另一个实施方案中,所述液体聚合物为液体环氧聚合物。

[0103] 在一个实施方案中,选择浇铸组合物浇铸于其上的表面,以提供溶剂萃取后与流延膜的粘合接触,并且固化或亚胺化,从而获得多层层压体,其中至少一个层包含所述的固化或亚胺化的膜。在一个实施方案中,浇铸组合物包含聚酰胺酸,并且适宜的表面为聚酰亚胺。在另一个实施方案中,浇铸组合物包含环氧树脂,并且适宜的表面为固化的环氧化物。在另一个实施方案中,所述表面为金属箔表面。在另一个实施方案中,金属箔为铜箔。

[0104] 当将薄膜浇铸在金属箔上时,可使金属表面粗糙以获得粘附力。在一个实施方案中,在电解沉积铜箔的粗糙面上实施浇铸。在可供选择的实施方案中,在电解沉积铜箔的发光面上实施浇铸,并且所述箔用作剥离层。如果在粗糙表面上实施浇铸,但是聚合物没有完全固化或亚胺化,则还有可能通过常规方法分离两层。然而,如果聚合物完全固化或亚胺

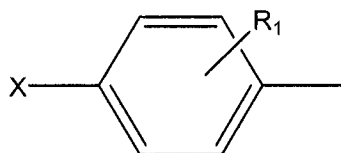
化,则所述层牢固地粘合。

[0105] 适用作剥离层的其它材料包括但不限于聚乙烯、聚氯乙烯、对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚碳酸酯。

[0106] 如此浇铸的膜的质量取决于涂覆组合物中分散体的均匀度、无夹带气泡、所述分散体的粘度、计量浇铸组合物形成均匀厚度的精度等。浇铸组合物的均匀度部分取决于通过溶剂和树脂所达到的对颗粒的润湿度,部分取决于粒度和附聚度。优选使用高剪切混合物将所述颗粒分散于适度粘稠的树脂溶液中。在分散体的低粘度聚合物溶液储存期间,颗粒趋于沉降。适宜的环氧化物涂覆组合物具有在 100-2000cp 范围内的粘度。适宜的聚酰胺酸涂覆组合物具有在 75000-100000cp 范围内的粘度。可通过真空搅拌移除气泡。

[0107] 在另一个方面,本发明提供了方法,所述方法包括将导电性金属层放置于厚度小于 500 μm 、具有表面的聚合物复合膜表面上,接着施加压力或压力和热的组合,以在其间实现粘合,所述聚合物复合膜包含聚合物和分散于其中的多个表面改性的六方氮化硼颗粒,所述表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由以下结构表示:

[0108]



[0109] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}_2\text{OC(O)}-$ 、 $\text{R}_2\text{C(O)O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基或芳基(包括取代的芳基);其中 R_1 为烷基或烷氧基,并且 R_2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

[0110] 在一个实施方案中, R_1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 或 $\text{HO}-$ 。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 。在另一个实施方案中,X 为 $\text{HO}-$ 。

[0111] 在一个实施方案中,金属为铜。在另一个实施方案中,铜呈铜箔形式。在一个实施方案中,导电性金属层呈导电性通路形式。

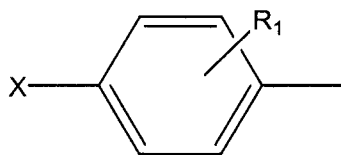
[0112] 在一个实施方案中,所述方法还包括在聚合物复合膜与导电性金属层之间放置粘合剂层。

[0113] 其它适宜的导电性金属层适于包括但不限于不锈钢、铜合金、铝、金、银、钨、镍、以及它们的合金。

[0114] 适用于粘合剂层中的材料包括但不限于环氧化物、丙烯酸、酚醛树脂、热塑性聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酯、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚-酮、聚醚-砜和液晶聚合物。

[0115] 在另一个方面中,本发明提供了多层制品,所述制品包括粘合性接触厚度小于 500 μm 、具有表面的聚合物复合膜表面的导电性金属层,所述聚合物复合膜包含聚合物和分散于其中的多个表面改性的六方氮化硼颗粒,所述表面改性的六方氮化硼颗粒包括具有表面和与所述表面键合的取代的苯基的六方氮化硼颗粒,所述取代的苯基由下列结构表示:

[0116]



[0117] 其中 X 为基团,所述基团选自 NH_2- 、 $\text{HO}-$ 、 $\text{R}^2\text{OC(O)}-$ 、 $\text{R}^2\text{C(O)O}-$ 、 HSO_3- 、 $\text{NH}_2\text{CO}-$ 、卤素、烷基和芳基(包括取代的芳基); R_1 为烷基或烷氧基,并且 R^2 为氢、烷基或芳基(包括取代的芳基)。

[0118] 在一个实施方案中, R^1 为氢。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 或 $\text{HO}-$ 。在另一个实施方案中,X 为 NH_2- 。在另一个实施方案中,X 为 $\text{HO}-$ 。

[0119] 在一个实施方案中,金属为铜。在另一个实施方案中,铜呈铜箔形式。在一个实施方案中,导电性金属层呈导电性通路形式。在一个实施方案中,所述多层制品还包括介于聚合物复合膜与导电性金属层之间的粘合剂层。

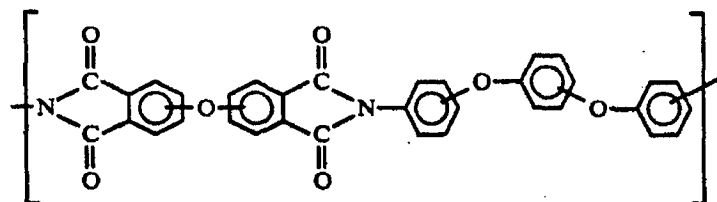
[0120] 金属层可由任何金属形成,所述金属包括铜、金、银、钨或铝。在一个实施方案中,金属层为铜箔。所述铜箔可以本领域已知的任何方式形成,包括电镀或轧制的铜箔。

[0121] 在一个实施方案中,粘合剂层包含热塑性聚合物。适宜的热塑性聚合物包括但不限于通过芳族二酸酐与脂族二胺反应制得的聚酰亚胺。可用作介电粘合剂层的其它材料包括聚酯、聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚-酮、聚醚-砜和液晶聚合物。在可供选择的实施方案中,粘合剂层包含热固性聚合物。适宜的热固性聚合物包括但不限于环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、丙烯酸树脂、氰酸酯树脂、以及它们的组合。一般来讲,粘合剂层具有在 3 至 $35\mu\text{m}$ 范围内的厚度,并且在 20°C 下具有 25 至 $90\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的平面内热膨胀系数 (CTE)。

[0122] 在一个实施方案中,粘合剂层包含玻璃化转变温度为 150 至 350°C 的聚酰亚胺。一般来讲,粘合温度比玻璃化转变温度高 20 至 50 度。在另一个实施方案中,通过芳族二酸酐与包含 50 至 90 摩尔%脂族二胺和包含 1 至 50 摩尔%芳族二胺的二胺组分缩合,来合成粘合剂聚酰亚胺。在另一个实施方案中,脂族二胺为己二胺 (HMD),而芳族二胺为 1,3-二-(4-氨基苯氧基)苯,芳族二酸酐为 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA) 和玻璃化转变温度在 150 至 200°C 范围内的 3,3',4,4'-联苯四羧酸聚合物的组合。

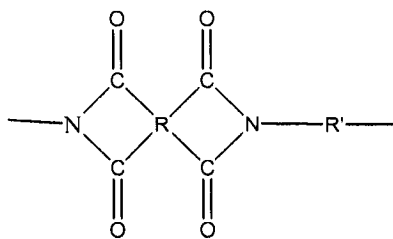
[0123] 在另一个实施方案中,所述粘合剂为可热密封的共聚酰亚胺,其包含 60 至 98 摩尔%的式 I 的酰亚胺重复单元

[0124]



[0125] 和包含 2 至 40 摩尔%的其它式 II 的酰亚胺重复单元

[0126]



[0127] 其中 R 为四价有机羧酸二酐基团,所述基团选自均苯四甲酸二酐、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、2,2'-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐、二(3,4-二羧基苯基)砜二酸酐和间亚苯基二(1,2,4-苯三酸)二酸酐;并且其中 R' 为二价芳族或脂族二胺基团,其选自对苯二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、1,3-二(4-氨基苯氧基)苯、1,2-二(4-氨基苯氧基)苯、1,3-二(4-氨基苯甲酰氧基)苯、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、4,4'-二(4-氨基苯氧基)苯醚和聚硅氧烷二胺,前提条件是式(I)的酰亚胺重复单元不同于式(II)的酰亚胺重复单元。

[0128] 导电性金属层厚度一般可在 2 至 500 μm 范围内,并且在一个实施方案中,所述导电性金属层厚度在 3 至 35 μm 范围内。在一个实施方案中,导电性金属层为铜箔,其在 20°C 下具有介于 15 和 17ppm/°C 范围内的 CTE。

[0129] 所述导电性层可被机械或化学预处理以改善层压粘附性。本领域常用的预处理包括但不限于电镀;沿着铜、锌、铬、锡、镍、钴、其它金属、以及这些金属合金的薄层粘结表面浸入沉积。除了使表面变得粗糙以外,化学预处理还致使形成金属氧化物基团,能够改善金属层与介电多层之间的粘合性。在一个实施方案中,在金属的两面上实施预处理,能够增强金属两面的粘合性。

[0130] 在一个实施方案中,通过用上述浇铸组合物涂覆金属箔(优选铜箔)来制备树脂涂覆的箔。在一个实施方案中,在连续方法中使用涂料辊和压实辊的组合,将浇铸组合物定量施用在移动的铜箔上。其它适宜的涂覆方法是刮刀或刀片涂布、狭槽或挤压涂布、凹版涂布、坡流涂布和帘式涂布。在一个实施方案中,通常在烘箱中将涂覆的箔干燥以提高未固化涂层的粘度,将它部分固化或亚胺化以形成所谓的 B 阶组合物。在一个实施方案中,所述方法为连续涂层方法,并且可将用 B 阶组合物涂覆的箔卷绕在辊上以进一步使用。在一些实施方案中,将第一涂层完全固化,然后用一个或多个附加层进一步涂覆所涂布的箔。

[0131] 在一个实施方案中,通过干镀或湿镀,在薄膜表面上形成导电性金属层。本领域已知的干镀方法包括喷溅涂覆或离子镀。在湿镀中,首先用氧化剂如高锰酸盐、重铬酸盐、臭氧、过氧化氢/硫酸或硝酸使固化层的表面变粗糙,以形成不平坦的表面(“锚定剂”)以锚固导电层。然后通过结合非电镀和电镀的方法形成导体。

[0132] 然而,所形成的多层层压体可用作印刷电路板生产中的原料。通过将光致抗蚀剂材料施加到金属表面上制得印刷电路板。就正性光致抗蚀剂而言,将电路图案成像于光致抗蚀剂表面上,从而光聚正性光致抗蚀剂。成像可涉及相干性和/或非相干性光源。一种成像方法是经由相位掩模。光聚合图案复现了待形成的电路。成像后,使树脂涂覆的箔接触溶剂,所述溶剂溶解未聚合的光致聚合物。然后使由此处理的树脂涂覆的箔经历暴露的金属化学处理。化学移除暴露的金属后,接着使树脂涂覆的箔经历蚀刻如离子束刻蚀,以移

除光聚材料层,从而暴露出下方的导电性通路图案,制得现已准备好接纳电子元件的印刷电路板。如此形成的印刷电路板可用作如上所述的多层印刷电路板的芯层,或它可仍然为单层印刷电路板。根据由涂层组合物制得的涂层的厚度、以及其固化或亚胺化聚合物的特性,印刷电路板可以是刚性的或柔性的。

[0133] 在另一个实施方案中,可用钻头、激光等将固化或亚胺化层钻孔,形成通路孔或通孔。

实施例

[0134] 测量 :

[0135] 依照 IPC 测试方法号 2.4.24.5,采用热力学机械分析仪,测定固化膜的玻璃化转变温度 (T_g) 和平面内热膨胀系数 (CTE)。在薄膜平面单向上测定 CTE。依照 IPC 测试方法号 2.4.24.4,采用动力学机械分析仪,测定所述膜的玻璃化转变、模量和损耗模量。

[0136] 利用该关系计算与膜平面垂直方向上的导热率 :

[0137] 导热率 = 扩散率 $\times C_p \times$ 堆积密度。

[0138] 采用标准方法,使用以兰宝石标准品为标准的差示扫描量热法 (DSC) 测定薄膜的比热 (C_p)。厚度 t 和堆积密度 ρ ($w/\{\pi r^2 \cdot t\}$) 的值基于在室温下的测量。

[0139] 在 25°C 下使用得自 NETZSCH-Gerätebau GmbH (Selb, Germany) 的 Netzsch LFA 447 NanoFlash® 氙闪光设备测定热扩散率。在每个 1 英寸直径 (25.4mm) 冲切样本的两面上溅射涂覆金层,接着喷涂石墨层。将如此制得的样本安放在循环溶液冷却的夹持器中,以保持测定期间样本温度恒定。1260 处的闪光灯增益设定在 78 至 5000 范围内。使用 10 和 66ms 的脉冲宽度。检测器为液氮冷却的 IR 检测器。每个数据点代表四个样本的平均值。

[0140] 实施例 1 和比较实施例 A :

[0141] 在室温下将 8.0g 对苯二胺溶于 100mL 去离子水和 57mL 0.5M 盐酸中。将溶于 50mL 去离子水中的 5.1g 亚硝酸钠加入到所述溶液中以制得相应的氯化重氮。将重氮盐溶液加入到分散于 200mL 甲醇和 800mL 水中的包含 25g hBN (NX1 级, Momentive Performance Materials (Strongsville, USA)) 的分散体中。在室温下将 6.0g 铁粉 (325 目) 加入到该分散体中并且搅拌。五分钟后,将 250mL 0.5M 盐酸加入到该分散体中,并且再搅拌 30 分钟 (min)。将分散体过滤,用水、氨溶液 (25cc 氨溶液于一升水中) 洗涤,然后用甲醇洗涤。将产物在 100°C 真空炉中干燥过夜,制得干燥的 SMhBN。

[0142] 热重量分析 (TGA—10°C/min 加热速率,空气气氛) 表明,基于 250°C 至 600°C 间的重量损失,如此制得的样本基于所述 SMhBN 的重量包含 2.55 重量% (重量%) 的氨基苯基。SMhBN 的飞行时间—二次离子质谱仪 (ToF-SIMS) 分析示出 m/z 92 和 106 处的阳离子峰。 m/z 92 处的阳离子峰证实在 hBN 表面上存在 $-C_6H_4-NH_2$ 基团。106 处的 m/z 离子峰对应于结构 $-N-C_6H_4-NH_2$,证实氨基苯基通过共价键连接在 hBN 中的 N 原子上。

[0143] 图 2a 为原接收状态的 hBN (比较实施例 A) 片缘电子传递显微照片 (TEM)。图 2b 为根据实施例 1 制得的 SMhBN 片缘 TEM。两个样本几乎相同的外观表明 hBN 晶片之间几乎没有或没有插入氨基苯基。图 1a 和 1b 分别示出 3.55Å 和 3.46Å 的 'd' (0002) 间距。

[0144] 图 3a 为自片缘观察的实施例 1 SMhBN 基面的 TEM。图 3b 为自基面观察的实施例 1 SMhBN 片缘的 TEM。图 3a 和 3b 示出基面上的非晶态涂层,并且边缘上无涂层,从而表明表

面改性仅发生在基面上。

[0145] 实施例 2-5

[0146] 依照实施例 1 的方法,但是改变对苯二胺 (PPD) 的量。亚硝酸钠、盐酸和铁的量以摩尔为基准与对苯二胺成比例地变化。将从 TGA (介于 250-600℃之间) 测得的重量损失数据作为接枝在 hBN 表面上的氨基苯基的量。结果示于表 2 中。

[0147]

表 2				
实施例	反应物量			接枝在 hBN 表面上的氨基苯基的量 (重量%)
	PPD (g)	Na (NO ₂) (g)	Fe (g)	
2	1.0	0.638	0.75	0.38
3	2.0	1.275	1.5	1.02
4	4.0	2.55	3.0	1.93
5	8.0	5.10	6.0	2.55

[0148] 实施例 6 至 8

[0149] 采用实施例 1 的方法来表面改性不同等级的 hBN。在室温下将 4.0gPPD 溶于 50mL 去离子水和 28.5mL 0.5M 盐酸中。将溶于 50mL 去离子水中的 2.55g 亚硝酸钠加入到该溶液中以制得相应的氯化重氮。将该重氮盐溶液加入到在 100mL 甲醇和 400mL 水分别包含 25g 一定等级六方氮化硼 (NX1, PT120&PT620, Momentive Performance Materials(Strongsville, USA)) 的分散体中。室温下将 3.0g 铁粉 (325 目) 加入到每个分散体中并且搅拌。五分钟后,将 125mL 0.5M 盐酸加入到每个分散体中,并且再搅拌 30 分钟。将每个分散体过滤,用水、由 25cc 氢氧化铵的一升水溶液组成的氨溶液洗涤,然后用甲醇洗涤,并且在 100℃真空炉中干燥。由热重量分析测定表面官能团量。结果示于表 3 中。

[0150]

表 3				
实施例	hBN 等级	粒度* (μm)	表面积* (m ² /g)	接枝的表面量 (%)
6	NX1	0.7	20.0	1.93
7	PT120	12-13	2.0	0.42
8	PT620	16.0	4.4	0.52

[0151] * 供应商数据

[0152] 实施例 9

[0153] 同样适宜实施例 1 中报导的该相同方法,以使羟基苯基接枝在 hBN 表面上。用相同量的对氨基苯酚替代 PPD。反应后, TGA 示出,如此制得的 SMhBN 基于 SMhBN 总重量包含约 0.51 重量%的羟基苯基。SMhBN 的 ToF-SIMS 分析示出 m/z 93 和 107 处的阳离子峰。93 处的阳离子峰证实 hBN 表面上的 -C₆H₄-OH 基团。107 处的峰对应于 -N-C₆H₄-OH, 证实羟基苯基经由共价键连接在 hBN 中的 N 原子上。

[0154] 实施例 10 和比较实施例 B

[0155] 通过在室温和氮气氛下使 1.0 摩尔的 1,3-(4-氨基苯氧基) 苯 (134APB) 与 0.8 摩尔的 4,4'-氧基-3,4,3',4'-双邻苯二甲酸酐 (ODPA) 以及 0.2 摩尔均苯四甲酸二酐 (PMDA) 在二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶剂中反应,形成聚酰胺酸溶液。在 1.40s⁻¹ 剪切速率下,

如此制得的聚酰胺酸溶液的粘度为 8500cp ;固体含量为 19.5 重量%。

[0156] 比较实施例 B

[0157] 使 40.0g 上述聚酰胺酸溶液与 7.8g 原接收状态的 hBN 混合,并且将分散体在室温下搅拌 30 分钟。使用 Brookfield DV-II+ 型粘度计测定分散体的粘度。结果示于表 4 中。该组成与包含 50 重量%树脂和 50 重量% hBN 的固化膜的组成一致。

[0158] 实施例 10

[0159] 使用相同量的聚酰胺酸、实施例 1 中的 SMhBN 制备与比较实施例 B 中的分散体相类似的分散体,并且测定粘度。数据总结于表 4 中。

[0160]	表 4	
	剪切速率 (1/s)	粘度 (cp)
		比较实施例 B 实施例 10
	1.40	36000 28700
	1.12	42120 30000
	0.70	52200 32000

[0161] 实施例 11 :

[0162] 使用机械搅拌器将 30g 按实施例 1 制得的 SMhBN 与 60g DMAc 混合形成分散体。将 51.3g 实施例 10 中的聚酰胺酸溶液加入到 SMhBN 分散体中,并且使用 Silverson 匀化器以 75%的速率充分混合四分钟,形成 SMhBN/ 聚酰胺酸浓缩物或母料。

[0163] 使用机械搅拌器将 56.51g 如此制得的 SMhBN/ 聚酰胺酸母料与附加的 29.84g 聚酰胺酸溶液混合约 20 分钟,制得 SMhBN/ 聚酰胺酸分散体 / 溶液,其相当于固化膜中 55 重量%的 SMhBN 浓度。将 25mgODPA 等分试样加入到 SMhBN/ 聚酰胺酸分散体 / 溶液中。每次加入后,将分散体 / 溶液混合约十分钟,直至固体完全溶解。共加入六个 ODPA 等分试样后, $0.70s^{-1}$ 剪切速率下的分散体 / 溶液粘度已增至 77400cp。将由此制得的分散体 / 溶液在真空干燥器中保存 30 分钟以移除夹带的气泡。使用具有 0.010 英寸 (in) 开口的刮粉刀将所得分散体 / 溶液浇铸在聚酯膜表面上,以制得长 12" 和宽 8" 的薄膜。在空气循环炉中将由由此制得的两层薄膜在 80℃下烘焙三十分钟。分离两层,并且将 SMhBN/ 聚酰胺酸薄膜固定夹在金属框中,并且在 100℃空气循环炉中烘焙十五分钟。然后通过在熔炉中将如此制得的 B 阶膜以 5℃ /min 速率加热至 300℃,在 300℃下保持五分钟 ;然后快速加热至 375℃,并且在 375℃下保持五分钟来固化。五分钟润湿结束时,将熔炉关闭,并且仍在熔炉中使如此处理的样本冷却至室温。

[0164] 比较实施例 C :

[0165] 通过使用机械搅拌器将 60gDMAc 与 30g 原接收状态的 hBN(NX1 级) 混合来制备 hBN 浓缩物。然后将 51.3g 实施例 10 中所述的聚酰胺酸溶液加入到该分散体中,并且使用高剪切 Silverson 匀化器以 75%速率充分混合四分钟。使用机械搅拌器将 56.51g 如此制得的 hBN 浓缩物与 29.84g 聚酰胺酸溶液混合约 20 分钟,制得聚酰胺酸分散体 / 溶液,其在固化膜中包含 55 重量%的 hBN。将 25 毫克的 ODPA 等分试样加入到如此制得的分散体 / 溶液中,并且将每个等分试样搅拌约十分钟,直至固体完全溶解于分散体中。将共两个该 ODPA 等分试样加入到所述分散体 / 溶液中,使得 $0.70s^{-1}$ 剪切速率下所述分散体 / 溶液的粘度增至 79200cp。将所得分散体 / 溶液脱气,浇铸成膜,并且以实施例 11 中分散体 / 溶液所述

的方式后处理。

[0166] 使用实施例 10 中的聚酰胺酸溶液制备对照用聚酰亚胺膜。使用机械搅拌器将 100g 聚酰胺酸溶液和 100mg ODPA 混合约 10 分钟,直至所有固体溶解。0.70s⁻¹ 下由此制得的所述分散体 / 溶液的粘度为 72200cp。采用实施例 11 中报导的相同方法来制备并且固化薄膜。

[0167] 使用热力学机械分析和动力学机械分析,测定实施例 11、比较实施例 C 中制得的薄膜以及未填充的聚酰亚胺薄膜的热特性和机械特性。结果示于表 5 中。

[0168]

表 5: 聚酰亚胺薄膜的比较			
	聚酰亚胺薄膜	实施例 11	比较实施例 C
T _g (°C) *	244	244	244
CTE (ppm/°C) :			
25-200°C	62	24	31
250-290°C	2806	112	215
T _g (°C) **	236	241	236
25°C 下的模量 (GPa)	3.522	10.63	11.16
在 500°C 下的模量	薄膜在 415°C 下 破裂	1.97	0.87

[0169] * 由 TMA 测定。** 由 DMA 测定。

[0170] 实施例 12-14 和比较实施例 D

[0171] 将实施例 1 中的 SMhBN 与聚酰胺酸溶液混合,并且转变成实施例 1 中所述的聚酰亚胺薄膜,但是相对比例不同,如表 6 中所示。表 6 示出了如此制得的薄膜的 CTE。

[0172]

表 6		
	薄膜组成	CTE (ppm/°C)

[0173]

	SMhBN (%)	聚酰亚胺 (%)	50-225°C	260-300°C
比较实施例 D	--	100	62	2806
实施例 12	40	60	34	141
实施例 11	55	45	24	112
实施例 13	60	40	18	69
实施例 14	65	35	14	52

[0174] 实施例 15-22 和比较实施例 D

[0175] 依照实施例 11 中的方法,将实施例 6-8 中制得的 SMhBN 样品以一定的比例范围与聚酰胺酸混合,制得表 7 中所列的 SMhBN / 聚酰亚胺复合膜。测定与薄膜平面垂直的热导率,并且结果也示于表 7 中。

[0176]

表 7

	薄膜组成		
	氨基苯基接枝的 hBN (重量%)	聚酰亚胺 (重量%)	热导率 (W/m.°K)
比较实施例 D	0	100	0.209
实施例 15	55 NX1	45	1.130
实施例 16	60 NX1	40	1.128
实施例 17	65 NX1	35	1.356
实施例 18	50 PT620	50	0.993
实施例 19	25 NX1 + 25 PT120	50	1.033
实施例 20	30 NX1 + 30 PT120	40	1.292
实施例 21	25 PT120 + 25 PT620	50	1.377
实施例 22	30 PT120 + 30 PT620	40	2.219

[0177] 实施例 23

[0178] 将 24.8g ODPA 与 4.25g PMDA 混合形成混合物。将如此形成的混合物在两小时内缓慢加入到 29.2g 1,3-(4-氨基苯氧基)苯 (134APB) 的 350mL DMAc 溶液中,形成 15%聚酰胺酸溶液。粘度达到 10000cp 后,加入 11g 实施例 1 中的 SMhBN,并且充分搅拌获得均匀的分散体。然后通过持续搅拌下缓慢加入少量 PMDA,使聚合物粘度升至 75000 厘泊。

[0179] 然后将溶液混合物真空脱气,并且在玻璃板上浇铸成膜,制得约 12×12" 尺寸的薄膜。将如此涂覆的板在设为 100℃的热板上干燥 15 分钟。将薄膜从热板上取下并且冷却至室温。将薄膜安装在栓框上。在烘箱中干燥并且固化如此安装的薄膜,所述烘箱在一小时内温度从 120℃程序化升至 300℃。然后将安装在框中的薄膜从烘箱中取出,并且立即放入到已预热至 400℃的第二烘箱中。将安装在框中的薄膜在第二烘箱中加热五分钟,然后取出,并且在工作台上冷却。

[0180] 将冷却的薄膜从框中取出,并且修剪边缘获得 8×10in 的样本。然后将如此修剪的薄膜放置在两个 12×12in(18um 厚)铜箔之间。然后将如此形成的包装插入到由填隙板/铝箔、Teflon®PFA 片材/铜箔/SMhBN-聚酰亚胺复合膜/铜箔/Teflon®PFA 片材/铝箔/填隙板组成的更大夹层结构中。将如此形成的多层夹层结构放置在真空炉内的温度设定在 150℃的液压机压印板之间。然后将液压机加热至 350℃,并且向压印板施加 350psi 的压力。将液压机冷却至 150℃,从液压机中取出包装,并且移除层压体。

[0181] 实施例 24 和比较实施例 E 和 F

[0182] 通过将 9.0g 聚(邻甲基苯基缩水甘油基醚)-共聚-甲醛(分子量 1080,Aldrich, USA)、0.9g PKHH 苯氧基树脂(Phenoxy Specialties(Rock Hill, SC, USA))、0.9g 双酚 A、3.6g Durite®D_SD-1819(二环戊二烯-苯酚加合物,Borden Chemical Inc.(Louisville, KY)) 和 0.86g 2-乙基-4-甲基咪唑溶于 25mL 甲基乙基酮中,制备环氧树脂组合物。在室温下使用磁力搅拌器,将如此形成的环氧化物溶液搅拌 30 分钟。

[0183] 将 14.4g 实施例 9 中的羟基苯基接枝的 SMhBN 加入到上文制得的环氧化物溶液中,并且在室温下搅拌所得混合物,之后使用超声探针(Dukane Sonic Welder,配备 1 瓦探

头和 1/4" 音波号角) 搅拌四分钟。将如此制得的分散体真空脱气。使用具有 0.010in 开口的刮粉刀将如此超声的分散体浇铸在聚酯薄膜上。将流延膜在 50℃ 的空气循环炉中干燥三十分钟, 将薄膜从基底聚酯薄膜上剥离。将干燥的薄膜放置多孔玻璃纤维 /Teflon 片材上, 通过在空气循环炉中, 在 130℃ 下加热三十分钟, 在 150℃ 下加热十分钟, 并且在 170℃ 下加热一小时来固化。

[0184] 比较实施例 E :

[0185] 制备与实施例 24 中的薄膜相同的薄膜, 不同的是使用原接收状态的 NX1 hBN。

[0186] 比较实施例 F

[0187] 以相同的方式制备另一片膜, 但是无任何 hBN。

[0188] 表 8 示出了三种薄膜的 CTE 结果。

[0189]

	比较实施例 F	实施例 16	比较实施例 E
CTE (ppm/°C)			
25-150°C	79	27	28
170-240°C	156	56	66

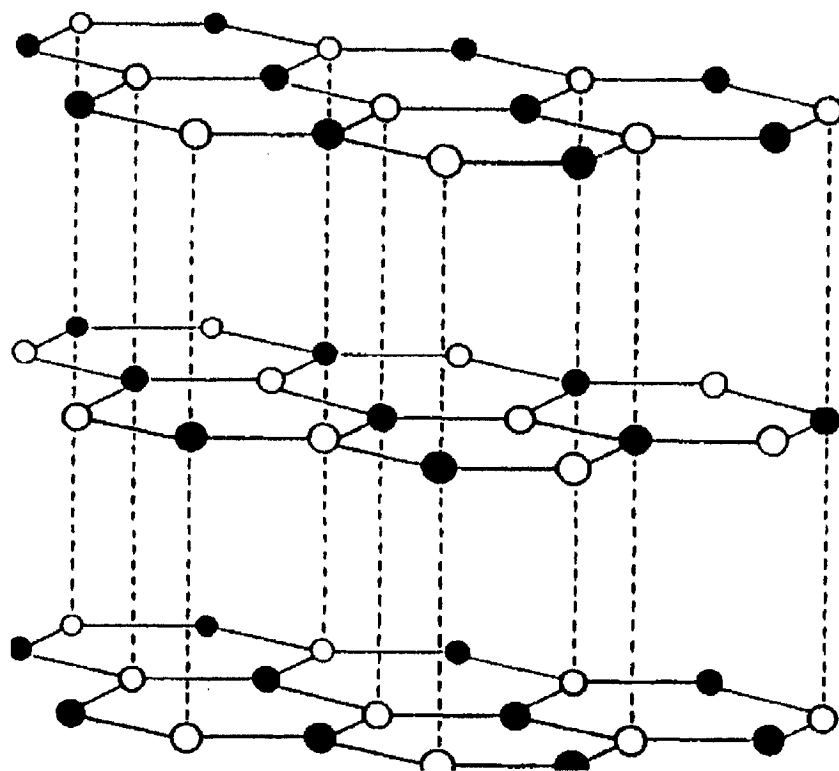


图 1

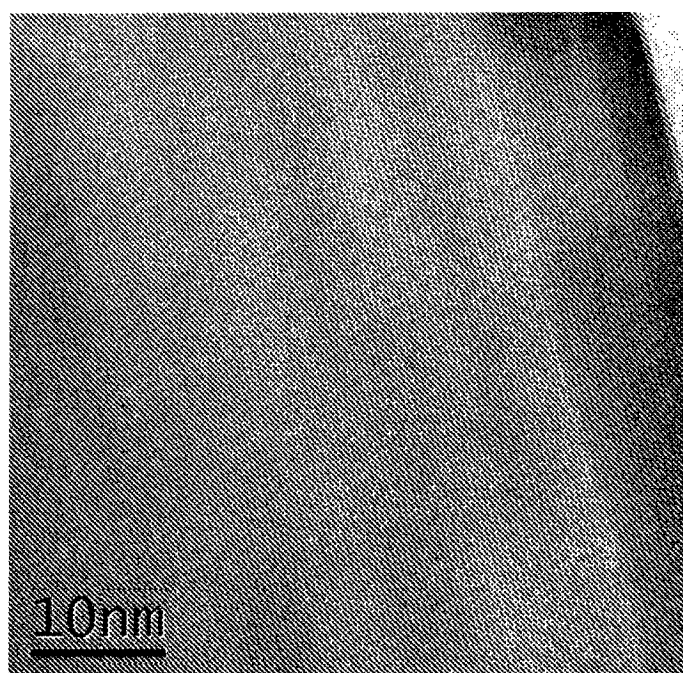


图 2A

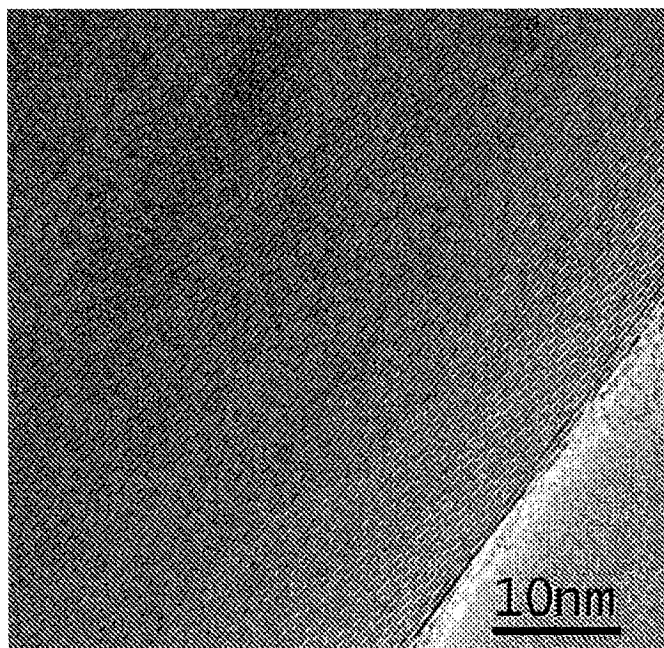


图 2B

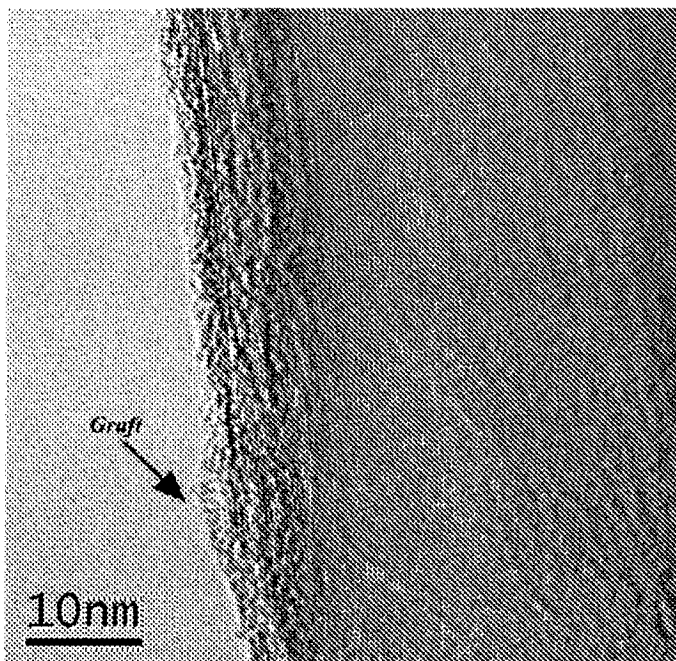


图 3A

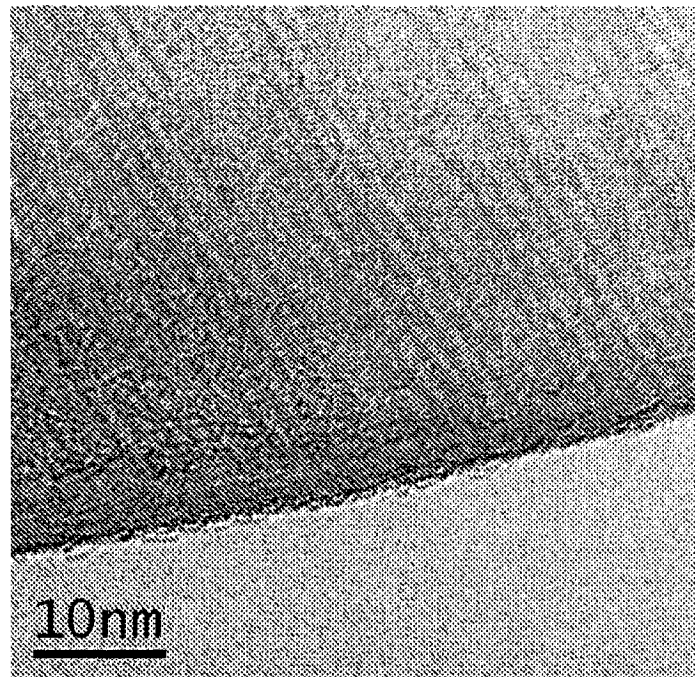


图 3B