



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105960682 B

(45)授权公告日 2019.05.28

(21)申请号 201580007029.5

A·G·普林斯 J·D·萨默斯

(22)申请日 2015.02.06

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105960682 A

代理人 江磊 樊云飞

(43)申请公布日 2016.09.21

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

H01B 1/02(2006.01)

61/937,011 2014.02.07 US

H01B 1/22(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.03

H01B 3/00(2006.01)

H01B 3/38(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/014788 2015.02.06

(56)对比文件

US 2009111948 A1,2009.04.30,

CN 1643621 A,2005.07.20,

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/120253 EN 2015.08.13

CN 101473386 A,2009.07.01,

US 5137751 A,1992.08.11,

US 2007083016 A1,2007.04.12,

(73)专利权人 E.I.内穆尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

审查员 房晓东

(72)发明人 K·J·亚当斯 D·A·格林希尔

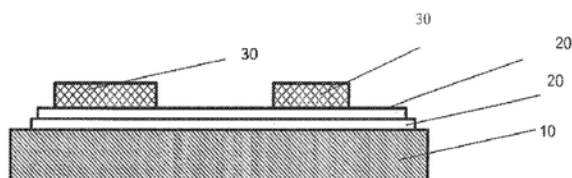
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

导热电子基板及其相关方法

(57)摘要

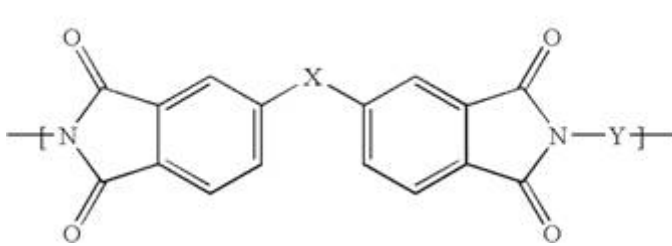
本发明涉及聚酰亚胺浆料及其制备方法。所述聚酰亚胺浆料用于制备电介质材料,以及包括含有聚酰亚胺浆料的至少一个层的装置。



1. 一种导热复合电子基板,包括:

a. 导热层,所述导热层包含金属、石墨或其他热导率大于2、5、10、15、20、25、50、100、250、500或1000瓦特/(米·开氏度)的材料;和

b. 与所述导热层直接接触的电介质层,所述电介质层的厚度不超过100、50、30、25、20、15、12或10微米,所述电介质层包含由式I表示的聚酰亚胺:



c. 任选的,与所述电介质层直接接触的导热导电层,其中所述导热导电层包含由式I表示的聚酰亚胺和另外的导热导电填料;

其中X为C(CH₃)₂、O、S(O)₂或C(CF₃)₂、O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O、O-Ph-O-,或者C(CH₃)₂、O、S(O)₂和C(CF₃)₂中的两种或更多种的混合物;

其中Y为选自下列物质的二胺组分或二胺组分的混合物:

间苯二胺(MPD)、

3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、

4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯(TFMB)、

3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)、

4,4'-(六氟异亚丙基)双(2-氨基苯酚)
(6F-AP)

双-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜(BAPS)和

9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA);

2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺(DAM)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]丙烷(BAPP)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]六氟丙烷(HFBAPP)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(APB-133)、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(Bis-A-AF)、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(双苯胺-M)

前提条件是:

i. 如果X为O,则Y不为间苯二胺(MPD)、双-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜(BAPS)和3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA);2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]丙烷(BAPP)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(APB-133)、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(双苯胺-M);

ii. 如果X为S(O)₂,则Y不为3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS);

iii. 如果X为C(CF₃)₂,则Y不为间苯二胺(MPD)、双-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜(BAPS)、9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA)和3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS);

iv. 如果X为O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O或O-Ph-O-,则Y不为间苯二胺(MPD)、9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺(DAM)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]丙烷(BAPP)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(APB-133)、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(双苯胺-M);

其中所述聚酰亚胺来源于二胺组分,其中15摩尔%至30摩尔%的所述二胺组分选自3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯(HAB)、2,4-二氨基苯酚、2,3-二氨基苯酚、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基-联苯和2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷;

其中所述聚酰亚胺包含或至少部分地来源于热交联剂;

其中所述热交联剂是:

双酚环氧树脂、

苯酚和芳族烃的环氧化共聚物、

表氯醇和苯酚甲醛的聚合物、或

1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷三缩水甘油醚。

2. 根据权利要求1所述的复合电子基板,其中所述聚酰亚胺包含或至少部分地来源于封端异氰酸酯。

3. 根据权利要求1所述的复合电子基板,还包含选自以下物质的金属粘合剂:多羟基苯基醚(PKHH)、聚苯并咪唑和聚酰胺酰亚胺。

4. 根据权利要求1所述的复合电子基板,还包含含有导热填料的电介质层。

5. 根据权利要求4所述的复合电子基板,其中所述导热填料包括金属、碳化物、氮化物、氧化物或者碳的同素异形体形式。

6. 根据权利要求5所述的复合电子基板,其中所述导热填料的至少一种尺寸小于100纳米。

7. 根据权利要求1所述的复合电子基板,其中所述导热导电层是可焊接的。

8. 根据权利要求1所述的复合电子基板,其中所述导热导电层是可用引线键合的。

9. 根据权利要求1所述的复合电子基板,其中所述导热导电层与所述电介质层和下面的导热层直接接触,从而形成散热孔或插塞。

导热电子基板及其相关方法

技术领域

[0001] 本发明的领域涉及用于电子应用的导热复合基板,该基板包含:i.至少一层高导热层,诸如金属(例如,铜、铝)或碳基相(例如,热解石墨或热解石墨烯);和ii.至少一种含聚酰亚胺的可固化油墨,其可用作电介质、导体、电阻器、电容器、封装材料或散热孔。

背景技术

[0002] 对于某些应用,电子封装和其他类似基板需要低热阻抗。对于产生大量热的应用尤其如此,所述应用为诸如高频HF宽禁带半导体器件(例如,基于SiC或GaN的器件)、大功率电子器件(例如,整流器等等)和高亮度发光二极管(HB-LED)。在此类应用中,常规印刷电路板(PCB)由于在高温下具有高热阻抗和/或不良耐久性,因此是有问题的。

[0003] 这些热管理问题的当前解决方案包括使用绝缘金属基板(IMS)和金属芯PCB(MCPCB)。用于MCPCB的导体图案化工艺可能成本高昂,这是因为其为减成法,涉及许多蚀刻步骤,从而导致大量材料浪费,例如铜导体。本发明的可固化聚酰亚胺油墨使得能够例如使用喷墨或丝网印刷,将多层功能性电子材料按照预定电路图案直接加成沉积到导热基板表面上,从而显著减少时间和材料浪费。

[0004] 进一步减小安装有IMS和MCPCB的电路的总热阻抗的手段往往涉及使用热界面材料(TIM)将电路板接合至高质量散热器,以帮助消除界面处的滞留空气。然而,热界面材料本身具有固有热阻值(R_{th}),且典型相关热导率为大约 $1-2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。本发明的聚酰亚胺油墨使得能够例如通过使用喷墨或丝网印刷沉积将电路直接沉积到散热器表面上来完全消除TIM,从而进一步降低基板的 R_{th} 。

[0005] 用于将聚酰亚胺层原位形成到各种基板上的熟知方法为,在高温($>350^\circ\text{C}$)下将聚酰胺酸(PAA)亚胺化达较长时间(通常为2-3小时)。该方法具有多种性能缺陷,最值得注意的是原位亚胺化会产生大量水合产物,所述水合产物可造成固化膜中的多孔性。这在电介质击穿电压性能方面具有显著的不利影响。此外,为了将PAA溶解到油墨中,需要用侵蚀性偶极非质子溶剂来溶解它。这些溶剂可包括但不限于NMP(n -甲基-2-吡咯烷酮)、DMAC(二甲基乙酰胺)和BLO(丁内酯),NMP和DMAC皆为已知的生殖毒素(reprotoxin)。

[0006] 本发明的聚酰亚胺油墨依赖于溶于多种更良性的溶剂中的一系列可溶性聚酰亚胺树脂;包括但不限于二元酯、乳酰胺和乙酸酯。此外,由于本发明中的聚酰亚胺已经历亚胺化,因此在高温下的处理步骤期间不会产生额外的水合产物。这导致了对多孔性的显著改善和由此所得的机电特性。BDV每单位厚度值高于PAA,因此可使用更薄的电介质层来显著减小热阻抗。

[0007] 由本发明的聚酰亚胺油墨提供的其他优点是 150°C 及以上的相对较低处理温度。这些温度使得能够在铸铝基板上使用基于聚酰亚胺的油墨,而没有任何在聚酰亚胺油墨干燥/固化期间软化铸造基板的危险。此外,这些低处理温度还将使得基于聚酰亚胺的油墨能够在铜基板上使用,而不具有预期在较高处理温度(例如,处理基于PAA的油墨所需的温度)下将会出现的氧化水平。

[0008] 另外,由于本发明的聚酰亚胺油墨可容纳白色微粒填料,同时仍然以低涂覆厚度维持可接受的BDV值,因此表现出基于PAA的油墨无法轻易实现的反射特性。这在LED照明应用中使用时将具有极大的益处。

[0009] 授予Dueber等人的美国专利No.7,348,373涉及用于嵌入式无源型电子基板应用的可丝网印刷的聚酰亚胺组合物。

附图说明

[0010] 图1a和图1b为构建用于电子应用的复合基板的示意图。

[0011] 10:高导热层

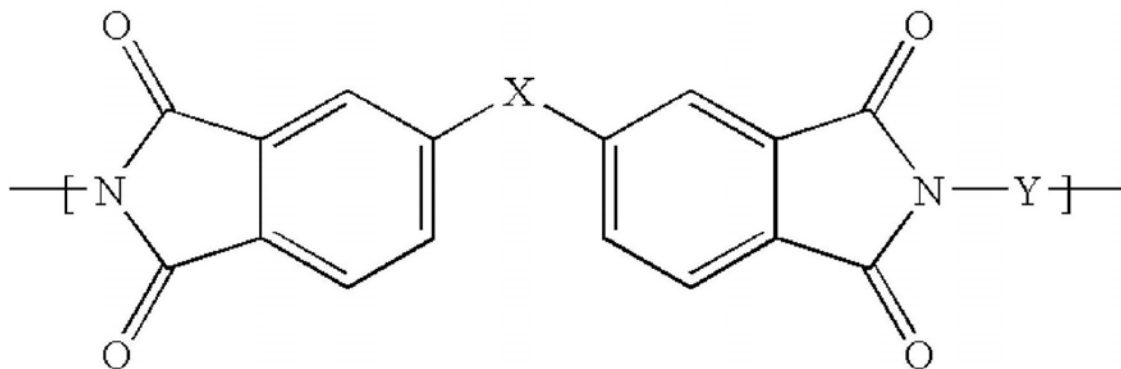
[0012] 20:含可固化聚酰亚胺的电介质层

[0013] 30:导电导热聚酰亚胺层

发明内容

[0014] 本发明涉及用于电子电路制造的一系列含聚酰亚胺的可固化油墨,其中所述油墨包含含有聚酰亚胺组分和有机溶剂的聚合物溶液。所述聚酰亚胺组分由式I表示:

[0015]



I

[0016] 其中X为C(CH₃)₂-O、S(O)₂或C(CF₃)₂-O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O、O-Ph-O-,或者C(CH₃)₂-O、S(O)₂和C(CF₃)₂中的两种或更多种的混合物;O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O、O-Ph-O-;

[0017] 其中Y为选自下列物质的二胺组分或二胺组分的混合物:间苯二胺(MPD)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯(TFMB)、3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)、双-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜(BAPS)、4,4'-(六氟异亚丙基)双(2-氨基苯酚)(6F-AP)和9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA);

[0018] 另外的二胺或“Y”组分:

[0019] 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]丙烷(BAPP)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]六氟丙烷(HFBAPP)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(APB-133)、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(Bis-A-AF)、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(双苯胺-M)

[0020] 前提条件是:

[0021] a.如果X为O,则Y不为间苯二胺(MPD)、双-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜(BAPS)或3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA);BAPP、APB-133、双苯胺-M

[0022] b. 如果X为S(O)₂, 则Y不为3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS); 并且

[0023] c. 如果X为C(CF₃)₂, 则Y不为间苯二胺(MPD)、双-(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜(BAPS)、9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA)或3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)。

[0024] d. 如果X为O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O或O-Ph-O-, 则Y不为间苯二胺(MPD)、FDA、3,4'-ODA、BAPP、APB-133、双苯胺-M。

[0025] 根据本发明已知可用的溶剂包括有机液体, 所述有机液体具有: (i.) 在以下数字中的任意两个数字之间并且包括这两个数字的Hanson极性溶解度参数: 2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0和10.0, 前提条件是聚酰亚胺可充分溶于所述溶剂中以形成可接受的浆料, 具体取决于所选的具体最终应用; 和(ii.) 在以下数字中的任意两个数字之间并且包括这两个数字的标准沸点: 180°C、190°C、200°C、210°C、220°C、230°C、240°C和250°C。

[0026] 通过施加搅拌和任选的加热, 将聚酰亚胺和溶剂混合成浆料。字词“浆料”旨在包括所述两种材料的溶液、混悬液、或换句话说讲均匀或非均匀的共混物。在一个实施方案中, 聚酰亚胺浆料可与热交联剂混合, 或者聚酰亚胺组分可进一步包含聚酰亚胺主链中的交联位点(通过引入交联单体)。在本发明的一些实施方案中, 聚酰亚胺浆料进一步包含封端异氰酸酯、助粘剂和/或无机填料(包括金属或金属氧化物)可为有用的。在浆料含有其他微粒组分的情况下, 通过各种技术(例如, 混合、高剪切分散或三辊磨)来分散这些微粒组分。

[0027] 如本文所用, 术语“金属氧化物”被定义为一种或多种金属与IIIA族、IVA族、VA族、VIA族或VIIA族元素的混合物。具体地, 术语“金属氧化物”还包括: 金属碳化物、金属氮化物和金属硼化物。

[0028] 本发明的组合物通常可用于电子电路型应用中。具体地, 该组合物通常可用于生产电子部件, 诸如电介质、电阻器、分布式电容器或平面电容器、电感器、封装材料、导电粘合剂、电导体和热导体。

具体实施方式

[0029] 在一个实施方案中, 本发明涉及用于制备电介质材料的聚酰亚胺浆料。本发明的电介质浆料组合物可施加至各种基板材料以形成电介质层。一种类型的电子器件为通过丝网印刷或其他合适的沉积技术将一个或多个电介质层印刷到合适的金属散热器上, 所述金属散热器具有适用于沉积电介质的一个或多个平坦表面。将一个或多个导体层后续印刷到电介质上则将通过各种附接技术(如焊接或使用导电粘合剂)来促进电子部件如LED的附接。

[0030] 在本发明的一个实施方案中, 聚合物厚膜(PTF)电阻器组合物由本发明的可丝网印刷的电阻器浆料组合物制成。所述电阻器浆料组合物来源于聚酰亚胺浆料和导电材料(例如, 细粉形式的碳)。

[0031] 在一个实施方案中, 本发明涉及用于制备导电导热材料的聚酰亚胺浆料。所述导电浆料组合物来源于聚酰亚胺浆料和导电材料(例如, 细粉形式的金属或金属的组合)。

[0032] 在另一个实施方案中, 所述导电导热材料为可焊接的和/或可用引线键合的。

[0033] 在另一个实施方案中, 所述导电导热材料可用作散热孔或插塞(plug)。

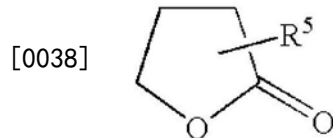
[0034] 在本发明的另一个实施方案中, 本发明涉及用于制备电容材料的聚酰亚胺浆料。所述电容浆料来源于聚酰亚胺浆料和合适的填料(例如, 钛酸钡)。

[0035] 在另一个实施方案中,聚酰亚胺可用作包封材料。所述包封材料组合物来源于聚酰亚胺浆料并且包含任选的填料(例如,颜料或染料)。

[0036] 在一个实施方案中,溶剂为二元酯或其共混物,即二羧酸(其示例包括但不限于己二酸、戊二酸和琥珀酸)的酯,其中醇(其与二羧酸反应以形成二元酯)可为甲醇或更高分子量的单醇。可用的二元酯溶剂包括邻苯二甲酸、己二酸和壬二酸与各种醇生成的二元酯。此外,已经发现,一系列乙酸酯溶剂也提供聚酰亚胺树脂在与本文所述的一种或多种其他溶剂结合使用时的充分溶解度。

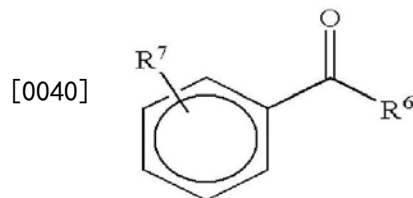
[0037] 其他可用的溶剂由式II、式III和/或式IV中的任一种或任意组合表示。

II



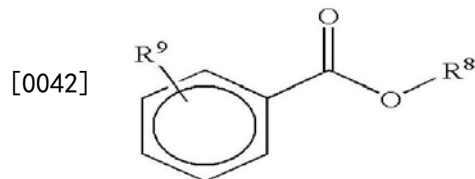
[0039] 其中R5为H、CH3或CH3CH2

III



[0041] 其中R6为H、CH3、CH3CH2或OCH3,并且其中R7为H、CH3或CH3CH2,并且

IV



[0043] 其中R8为CH3或CH3CH2,并且其中R9为H、CH3或CH3CH2。

[0044] 在本发明的一个实施方案中,聚酰亚胺具有可交联的位点。可交联的位点可通过以下方式提供:在第二种二胺、优选含有一个或多个酚基的第二种二胺的存在下制备聚酰亚胺。一种优选的可交联二胺为3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯(HAB)。

[0045] 其他可交联的二胺选自:2,4-二氨基苯酚、2,3-二氨基苯酚、3,3'-二氨基-4,4'-二羟基-联苯和2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷。出于本发明的目的,可交联的二胺可用作总量在0,2,4,6,10,15,20,25,直至30摩尔%并且包括30摩尔%的范围内的二胺组分的一部分。

[0046] 通过使一种或多种二酸酐(或其对应的二酸二酯、二酸卤酯或四羧酸)与一种或多种二胺反应来制备本发明的聚酰亚胺。二酸酐与二胺的摩尔比优选为0.9至1.1。最优选地,使用略微过量摩尔的二酸酐来获得约1.01至1.02的摩尔比。

[0047] 可通过使用与本文所述的溶剂不同的溶剂进行热亚胺化和化学亚胺化来制备本发明的聚酰亚胺。可将聚酰亚胺去溶剂干燥,然后重新溶解于本文所公开的溶剂中。使用热法,可将二酸酐添加到二胺在以下极性溶剂中的任一种的溶液中:间甲酚、2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-

二甲基甲酰胺 (DMF) 和 γ -丁内酯 (BLO)。用于制备聚酰胺酸或聚酰胺酸酯的反应温度通常介于 25°C 和 40°C 之间。另选地, 将二酞酰溶解于这些溶剂中的一种溶剂内, 并将二胺添加至该二酞酰溶液中。

[0048] 在产生聚酰胺酸 (或聚酰胺酸酯) 后, 将反应溶液的温度极大地升高以完成脱水环闭合。用于完成环闭合的温度通常为 150°C 至 200°C。所使用的高温是为了确保将聚酰胺酸转化成聚酰亚胺。

[0049] 所述化学方法包括使用化学亚胺化试剂, 该化学亚胺化试剂用于催化脱水或环闭合。可使用诸如乙酸酐和 β -甲基吡啶的化学亚胺化试剂。反应溶剂不受特别限制, 只要其能够溶解所获得的聚酰亚胺。随后通过将聚酰亚胺溶液添加到沉淀溶剂如甲醇、乙醇或水中来沉淀所得聚酰亚胺。用溶剂洗涤固体若干次, 并将沉淀物烘干。一旦干燥, 就可将分离的树脂溶解于先前所述的一系列合适溶剂中。

[0050] 这些聚酰亚胺浆料可与其他材料混合以产生用于电子电路应用中的可丝网印刷应用的浆料。可充分溶于合适的丝网印刷溶剂中的一些本发明聚酰亚胺列出于以下实施例中。

[0051] 使用本发明中公开的溶剂的另一优点是, 在某些实施方案中, 当处理浆料组合物时, 观察到极少 (如果有的话) 的聚酰亚胺沉淀。此外, 可避免使用聚酰胺酸溶液。代替使用在处理期间稍后可被热亚胺化成聚酰亚胺的聚酰胺酸, 使用已经形成的聚酰亚胺。这允许使用更低的固化温度, 温度无需将聚酰胺酸接近完全地转化为聚酰亚胺。简言之, 可将所得溶液直接并入用于涂覆和丝网印刷应用的液体或浆料组合物中, 而无需固化聚酰亚胺。

[0052] 大部分厚膜组合物通过丝网印刷、孔版印刷、滴涂 (dispensing)、刮刀涂布成光成像或以其他方式执行的模式, 或者本领域技术人员已知的其他技术而施加到基板上。这些组合物还可通过复合材料工业中所使用的任何其他技术来形成, 所述技术包括冲压、层合、挤出、模塑等。然而, 大部分厚膜组合物通过丝网印刷施加到基板上。因此, 这些组合物必须具有适当的粘度以便可轻易穿过筛网。此外, 还应当具有触变性, 以便其在过筛后可迅速恢复原来的状态, 从而提供良好的分离度。虽然流变性很重要, 但是有机溶剂还应提供固体和基板的合适可润湿性、良好的干燥速率, 以及足以耐受粗处理的膜强度。

[0053] 最终浆料组合物的固化通过任意数量的标准固化方法来实现, 包括对流加热、强制空气对流加热、蒸汽相凝结加热、传导加热、红外加热、感应加热、或本领域技术人员已知的其他技术。

[0054] 在一些应用中, 相较于本发明的相应的不可交联的聚酰亚胺, 在液体或浆料组合物中使用可交联的聚酰亚胺可提供重要的性能优点。例如, 聚酰亚胺在热固化期间与交联剂交联的能力可提供具有增强的耐热性和耐湿性的电子器件涂料。所得的交联聚酰亚胺可稳定化粘合剂基体、提升 T_g 、增大耐化学性、或者增大固化涂料组合物的热稳定性。相较于不含交联官能度的聚酰亚胺, 可容忍聚酰亚胺的 T_g 略低或聚酰亚胺的吸湿性略高。

[0055] 在本发明的另一个实施方案中, 将热交联剂添加到聚酰亚胺配方 (通常为聚酰亚胺溶液) 中以提供另外的交联官能团。高度交联的聚合物在热固化循环后可产生具有增强的耐热性和耐湿性的电子器件涂料。热交联剂的作用是稳定化粘合剂基体、提升粘合剂的 T_g 、增大耐化学性、以及增大固化的最终涂料组合物的耐热性。

[0056] 可用于本发明的优选热交联剂包含 (1) 环氧树脂, 其可与可交联的聚酰亚胺中的

酚官能团反应；(2) 封端异氰酸酯，其可与羟基反应，所述羟基包括来源于环氧基可交联的聚酰亚胺反应的那些；以及(3) 聚羟基苯乙烯，其可与含环氧基的树脂中的环氧官能团反应。

[0057] 其他优选的热交联剂选自：双酚环氧树脂、苯酚和芳族烃的环氧化共聚物、表氯醇和苯酚甲醛的聚合物、以及1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷三缩水甘油醚。

[0058] 本发明的液体或浆料组合物还可包含羟基封端剂。据信羟基封端剂提供额外的溶液稳定性。封端异氰酸酯试剂可用作羟基封端剂。

[0059] 用于电子器件涂料应用的不同涂料组合物需要允许获得所需电特性、热特性或绝缘体特性的不同功能性填料。用于电介质、电阻器和导电体的功能性填料包括但不限于一种或多种金属或金属氧化物(例如，氧化钨以及美国专利4,814,107中所述的其他电阻器材料，该专利的全部公开内容以引用方式并入本文。)

[0060] 如本文所用，术语“金属氧化物”被定义为一种或多种金属与IIIA族、IVA族、VA族、VIA族或VIIA族元素的混合物。具体地，术语“金属氧化物”还包括：金属碳化物、金属氮化物和金属硼化物。

[0061] 用于电容器的功能性填料包括但不限于钛酸钡、铌镁酸铅和氧化钛。用于包封材料的功能性填料包括但不限于气相二氧化硅、氧化铝和二氧化钛。包封材料组合物可为未填充的，仅使用有机粘结剂体系，其优点为提供透明的涂料以便更好地检测被封装的组分。用于导热涂料的功能性填料包括但不限于氮化钡、氮化铝、氮化硼、氧化铝、石墨、氧化铍、银、铜和金刚石。

[0062] PTF材料已经在商用产品中获得了广泛认可，对柔性膜开关、触控键盘、汽车零部件和电信设备来说尤为如此。这些组合物包含用本发明的聚酰亚胺分散的填料材料。对于可交联的聚酰亚胺组合物，所述组合物可在相对较低的温度下处理，即去除组合物中的溶剂并固化聚酰亚胺粘合剂体系所需的温度。所得浆料所需的实际电阻率/电导率将根据电子应用而变化。

[0063] 本发明的液体或浆料组合物还可包含一种或多种金属粘合剂。优选的金属粘合剂选自多羟基苯基醚、聚苯并咪唑、聚醚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺。通常，这些金属粘合剂溶解于本发明的聚酰亚胺溶液中。

[0064] 本发明的聚酰亚胺还可溶解到溶液中并用于IC和晶圆级封装，如半导体应力缓冲器、互连电介质、保护罩面层(例如，防刮保护、钝化、蚀刻掩模等)、接合焊盘再分配(bond pad redistribution)、用于液晶显示器的对齐层、以及底部填充的焊料凸块。本发明的预亚胺化材料的一个优点(相对于聚酰胺酸型浆料)是在下游处理中需要的固化温度较低。当前的封装要求固化温度为约300°C±25°C。

[0065] 本发明材料的优点在以下实施例中示出。

[0066] 实施例

[0067] 术语表

[0068] 下列术语表包含所用每种成分的名称和缩写列表：

[0069] 化学品和缩写

[0070] 3,4'-ODA 3,4'-二氨基二苯醚

[0071] TFMB 4,4'-二氨基-2,2'-双(三氟甲基)联苯

| | | |
|--------|-------|------------------------|
| [0072] | 6F-AP | 4,4'-(六氟异亚丙基)双(2-氨基苯酚) |
| [0073] | BAPP | 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷 |
| [0074] | 6FDA | 4,4'-(六氟异亚丙基)双-邻苯二甲酸酐 |
| [0075] | BPAD | 4,4'-双酚A二酸酐 |
| [0076] | DSDA | 3,3',4,4'-二苯砜四羧基二酐 |
| [0077] | BDV | 击穿电压 |

[0078] 浆料的制造

[0079] 通过以下步骤制备仅由聚酰亚胺和溶剂构成的浆料：在搅拌和施加热量（通常在60-80℃的范围内）的情况下，将聚酰亚胺溶解于玻璃反应烧瓶中的一种或多种溶剂内。

[0080] 通过高剪切处理来制备含有微粒填料和任选的另外添加剂（诸如交联剂、表面活性剂和催化剂）的浆料。首先使用小型搅拌器在低剪切下混合所述成分。然后将经混合的浆料在三辊研磨机上进一步处理，以增大分散度并得到经混合的均匀浆料。

[0081] 丝网印刷

[0082] 为了测试聚酰亚胺浆料的性能，首先需要用聚酰亚胺浆料形成合适的测试部件。这是通过使用MPME印刷机进行丝网印刷实现的。所使用的基板是各种等级的铝基板，通常切割成50mm×50mm的部分。在清理毛刺并清洁后，使用基板制备各种测试部件。为了形成所需的测试模式架构，在测试部件的制备中使用各种不锈钢丝网。通常使用两次湿印法来施加电介质层。通常将各层在150℃下干燥30分钟，然后再进行任何后续电介质层的印刷。印刷并干燥所有电介质层后，在浆料中存在热交联剂的情况下采用额外的固化方法。通常此固化将为200℃下持续1小时。在所有情况下，干燥和固化都在箱式烘炉中进行。随后将导热导电层印刷到现制备的电介质层上。印刷后，通常在200℃下将这些后续层干燥一小时。

[0083] BDV测试

[0084] 使用EuroDidact HT6000直流BDV测试仪测量制备用于BDV测试的部件。通常，总共测试五个单独的基板，每个基板上三个不同的导体垫，以获得总共十五个值。

[0085] 电导率测量

[0086] 采用四线设置的测试探针，使用Keithley 2000万用表测量制备用于电导率测量的部件。通常将测量十个单独的测试部件，以获得十个测量值的平均值。

[0087] 厚度测量

[0088] 在Taylor Hobson Talysurf系列2轮廓曲线仪上测量制备用于电导率测量的测试部件的厚度值。通常，在电导率测量中所使用的图案为螺线型，并且从每个测试部件可获得总共十个或更多个厚度测量值。随后使用整体平均厚度归一化电阻测量值。

[0089] 实施例1 (6FDA//TFMB/6F-AP共聚物, 15摩尔%6F-AP, 热亚胺化)

[0090] 通过用热亚胺化法将聚酰胺酸转化成聚酰亚胺来制备聚酰亚胺。向配备氮气入口、机械搅拌器和冷凝器的干燥三颈圆底烧瓶中，加入800.23克NMP、70.31克3,3'-双-(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、14.18克2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6F-AP)和0.767克邻苯二甲酸酐。

[0091] 在一个小时内，向此搅拌的溶液中加入113.59克2,2'-双-3,4-(二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6-FDA)。聚酰胺酸溶液达到31℃的温度，并且在不加热的情况下搅拌16小时。然后，将100g Aromatic 150溶剂添加到聚(酰胺酸)溶液中。所述烧瓶配备有Dean Stark分水

器 (Dean Stark Trap), 并且随后将聚(酰胺酸)溶液加热至Aromatic 150的回流温度, 大约 158°C。所述回流的Aromatic 150从反应中将亚胺化的水作为共沸物去除, 所述水收集在 Dean Stark分水 器 (Dean Stark Trap) 中。使亚胺化反应进行十二小时。

[0092] 然后将溶液冷却至室温, 并且在搅拌机中, 将溶液加入到过量的甲醇中, 以沉淀出产物聚酰亚胺。通过过滤收集固体, 并且通过将所述固体再次共混到甲醇中, 将所述固体洗涤2次。在真空烘箱中将产物于150°C下干燥16小时同时用氮气吹扫, 得到135.2克数均分子量为48,200并且重均分子量为134,700的产物。

[0093] 以类似的方式制备含有5摩尔%、10摩尔%和0摩尔%的6F-AP的聚合物。

[0094] 实施例2 (6FDA//TFMB/6F-AP共聚物, 15摩尔%6F-AP, 化学亚胺化)

[0095] 通过用化学亚胺化方法将聚酰胺酸转化成聚酰亚胺来制备聚酰亚胺。向配备有氮气入口、机械搅拌器和冷凝器的干燥三颈圆底烧瓶中, 加入800.23克DMAC、70.31克3,3'-双-(三氟甲基)联苯胺 (TFMB)、14.18克2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷 (6F-AP) 和 0.767克邻苯二甲酸酐。

[0096] 在一个小时内, 向此搅拌的溶液中加入113.59克2,2'-双-3,4-(二羧基苯基)六氟丙烷二酐 (6-FDA)。聚酰胺酸溶液达到32°C的温度, 并且在不加热的情况下搅拌16小时。接着向104.42克乙酸酐中添加95.26克3-甲基吡啶, 并且将溶液加热至80°C达1小时。

[0097] 将溶液冷却至室温, 并且在搅拌机中, 将溶液加入到过量的甲醇中, 以沉淀出产物聚酰亚胺。通过过滤收集固体, 并且通过将所述固体再次共混到甲醇中, 将所述固体洗涤2次。在真空烘箱中将产物于150°C下干燥16小时同时用氮气吹扫, 得到165.6克数均分子量为54,600并且重均分子量为151,400的产物。

[0098] 实施例3

[0099] 使用以下方法交联根据实施例1制备的聚合物。将8g聚酰亚胺溶解于32g DBE-3中。然后将0.75g环氧树脂RSS-1407添加到此溶液中, 并通过搅拌溶解。随后在搅拌下添加0.1g二甲基苄胺催化剂。将一部分溶液使用铸棒浇注至玻璃板上并且在170°C下固化1小时, 接着在强制空气对流烘箱中于230°C下固化两分钟。所得膜不再可溶于NMP中。相比之下, 根据实施例2在没有6F-AP共聚单体的情况下制备的聚酰亚胺表现出在NMP中的溶解性, 而用5摩尔%和10摩尔%6F-AP制备的聚酰亚胺在NMP中表现出溶胀性能, 但不溶解。

[0100] 实施例4

[0101] 使用以下方式, 将根据实施例2用15摩尔%6F-AP制备的聚合物转化成可丝网印刷的电介质油墨。

[0102] 首先, 通过以下方式制备27重量%的溶液: 将所述聚合物添加到己二酸二乙酯、乙酸丁基卡必醇酯和DBE-3二元酯的大约3:3:1比率的经加热和搅拌的混合物中。在加热至60-70°C之间达8小时的时间后, 获得澄清、略粘稠的溶液。

[0103] 随后将此聚酰亚胺溶液与氮化硼填料 (D_{50} 为约2微米)、表面活性剂、环氧交联剂和催化剂以及另外的溶剂混合, 以在混合、三辊研磨和过筛后获得10rpm下约100Pa.s的粘度。

[0104] 所述组合物为如下:

[0105]

| 成分 | 油墨A (重量%) |
|-----------|-----------|
| 聚酰亚胺溶液聚合物 | 66.0 |

| | |
|----------|------|
| 环氧交联剂 | 3.3 |
| 催化剂 | 0.1 |
| 表面活性剂 | 1.0 |
| 氮化硼 | 21.7 |
| 乙酸丁基卡必醇酯 | 7.9 |

[0106] 随后将上述油墨丝网印刷至铝基板上,以在印刷两个单独的层后获得在20-25微米范围内的电介质厚度。将第一层在150℃下干燥30分钟,然后印刷第二层。第二层在印刷后也在150℃下干燥30分钟。随后将完全印刷的组件在200℃下固化另外60分钟,然后再进行顶部导体的印刷。

[0107] 顶部导体由具有分散在低tg聚酯溶液聚合物中的约69重量%的银(D₅₀为约1-2微米)的可丝网印刷的油墨构成。所述导体被印刷为单层,并且在200℃下干燥60分钟。

[0108] 然后将用上述方法生产的测试部件放置到热循环腔室中,所述热循环腔室被编程为在-40℃和+125℃之间循环。在250、500和1000次循环后取出部件以进行BDV测量。此外,在任何热循环前均测量一系列部件以提供对照样本。在每种情况下,在0、250、500和1000次循环后获得总共十五个BDV值。所获得的值示出如下。

[0109]

| 热循环次数 | 平均BDV (kV) | 最大BDV (kV) | 最小BDV (kV) |
|-------|------------|------------|------------|
| 0 | 3.88 | 4.78 | 2.17 |
| 250 | 3.78 | 4.45 | 3.09 |
| 500 | 3.50 | 4.51 | 2.66 |
| 1000 | 4.07 | 5.12 | 2.12 |

[0110] 实施例5

[0111] 使用以下方式,将根据实施例2用15摩尔%6F-AP制备的聚合物转化成可丝网印刷的银色油墨。

[0112] 首先,通过以下方式制备27重量%的溶液:将所述聚合物添加到己二酸二乙酯、乙酸丁基卡必醇酯和DBE-3二元酯的大约3:3:1比率的经加热和搅拌的混合物中。在加热至60-70℃之间达8小时的时间后,获得澄清、略粘稠的溶液。

[0113] 随后将此聚酰亚胺溶液与各种浓度的银粉(表面积为约2m²/g)混合。混合和三辊研磨后,将油墨用合适的溶剂稀释以获得粘度在10rpm下在200-300Pa.s的范围内的油墨。所产生的组合物为如下:

[0114]

| | 油墨B(重量%) | 油墨C(重量%) | 油墨D(重量%) |
|-----------|----------|----------|----------|
| 银 | 74.8 | 79.1 | 82.2 |
| 聚酰亚胺溶液聚合物 | 18.9 | 13.9 | 9.1 |
| 乙酸丁基卡必醇酯 | 6.3 | 7.0 | 8.7 |

[0115] 随后按照1000平方的螺旋型图案将这些样本丝网印刷到铝基板上,以便测量电阻率并由此计算标准化厚度下的电阻率。将经印刷的部件在150℃下干燥30分钟,接着在200℃下进行第二次干燥达60分钟的时间。干燥后,接下来测量厚度和电阻特征。所获得的结果示出如下。

| | 油墨 批次 | 平均电阻 (Ω) | 平均厚度 (μm) | 平均电阻率 ($25\mu\text{m}$ 下每平方的 $\text{m}\Omega$) |
|--------|----------|----------------------|---------------------------|---|
| [0116] | B | 10.7 | 26.9 | 11.5 |
| | C | 3.8 | 34.7 | 5.3 |
| | D | 2.3 | 43.5 | 4.1 |

[0117] 实施例6

[0118] 使用以下方式,将根据实施例2用15摩尔%6F-AP制备的聚合物转化成可丝网印刷的电介质油墨。

[0119] 首先,通过以下方式制备27重量%的溶液:将所述聚合物添加到己二酸二乙酯、乙酸丁基卡必醇酯和DBE-3二元酯的大约3:3:1比率的经加热和搅拌的混合物中。在加热至60-70°C之间达8小时的时间后,获得澄清、略粘稠的溶液。

[0120] 随后将此聚酰亚胺溶液与氮化铝填料(PSD info公司)、二氧化钛填料(PSD info公司)、表面活性剂、环氧交联剂和催化剂以及另外的溶剂混合,以在混合、三辊研磨和过筛后获得10rpm下约100Pa.s的粘度。

[0121] 所制备的组合物为如下:

[0122]

| 成分 | 油墨E(重 量%) | 油墨F(重 量%) | 油墨G(重 量%) | 油墨H(重 量%) |
|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 聚酰亚胺溶液聚合物 | 67.20 | 66.51 | 65.18 | 63.90 |
| 环氧交联剂 | 0.00 | 0.67 | 1.96 | 3.20 |
| 催化剂 | 0.00 | 0.02 | 0.06 | 0.10 |
| 表面活性剂 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| 氮化铝 | 16.00 | 16.00 | 16.00 | 16.00 |
| 二氧化钛 | 8.00 | 8.00 | 8.00 | 8.00 |
| 乙酸丁基卡必醇酯 | 7.80 | 7.80 | 7.80 | 7.80 |

[0123] 随后将上述油墨丝网印刷到多个铝基板上。在这种情况下,仅进行单层印刷。将样本在150°C下干燥达30分钟的时间。随后将这些部件在150-275°C范围内的温度下固化达60分钟的时间。接着将经干燥和固化的部件浸渍于溶剂混合物(约3:3:1比率的己二酸二乙酯、乙酸丁基卡必醇酯和DBE-3二元醇)达一周的时间,以评估每种油墨随固化温度变化的交联程度。所获得的结果为如下。

[0124]

| | 油墨E | 油墨F | 油墨G | 油墨H |
|--------------|-----|-----|-----|-----|
| 150°C下固化60分钟 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| 200°C下固化60分钟 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| 250°C下固化60分钟 | 2 | 2 | 3 | 3 |
| 275°C下固化60分钟 | 2 | 3 | 3 | 3 |

[0125] 1-经印刷和固化的层在溶剂浸渍测试期间溶解。

[0126] 2-经印刷和固化的层在溶剂浸渍测试期间部分溶解。

[0127] 3-经印刷和固化的层在溶剂浸渍测试后保持完整。

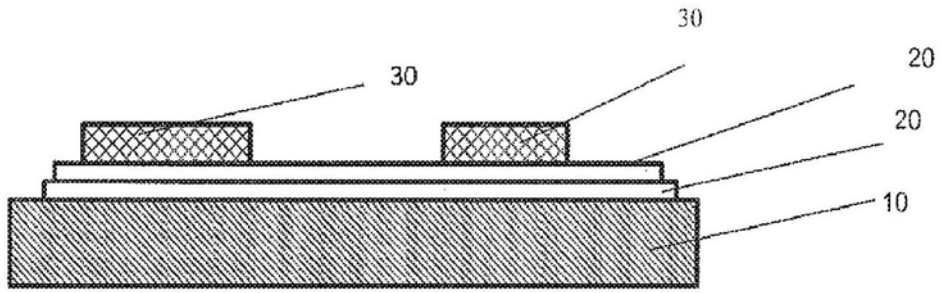


图1a

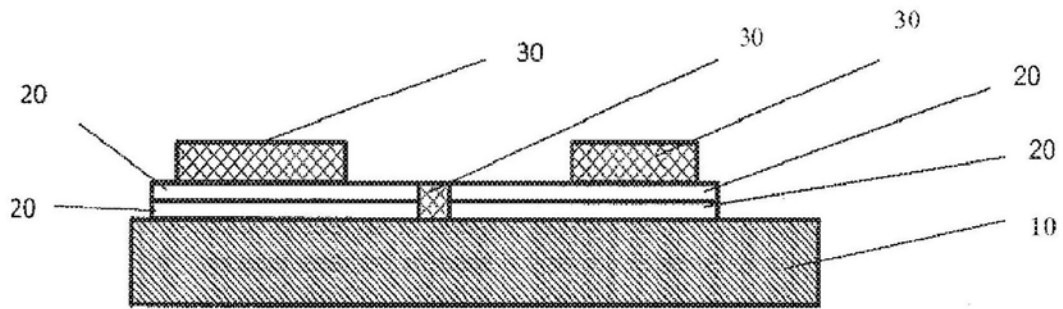


图1b

10 高导热相

20 含固化的聚酰亚胺的层(电介质)

30 含固化的聚酰亚胺的层{导电导热}