



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 24 321 T2** 2007.06.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 395 627 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 24 321.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/15130**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 933 279.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/090422**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.06.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 73/10** (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

848895 04.05.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**DUNBAR, L., Meredith, Canal Winchester, OH
43110, US; EDMAN, James, Circleville, OH 43113,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **POLYIMIDZUSAMMENSETZUNG MIT VERBESSERTEM ABSCHÄLWIDERSTAND**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Polyimidzusammensetzungen und betrifft spezieller daraus hergestellte metallkaschierte Lamine, wobei die Lamine über eine verbesserte Schälfestigkeit verfügen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyimide stellen eine wertvolle Klasse von Polymeren dar, die unter anderen Eigenschaften durch eine hohe thermische Stabilität gekennzeichnet sind, inerten Charakter, Unlöslichkeit in starken Lösemitteln und durch hohe Glasübergangstemperaturen. Polyimid-Präkursoren sind Polyamidsäuren, die dann entweder durch chemische oder thermische Bearbeitung zur Erzeugung eines Polyimids imidiert werden.

[0003] Polyimid-Folien finden eine große Vielzahl von Anwendungen auf dem Gebiet der flexiblen Leiterplatten. Diese Folien werden hauptsächlich verwendet als dielektrisches Basismaterial beim Aufbau des flexiblen Schaltkreises. In der Herstellung von Schaltkreis-Schichtstoffen werden die Polyimid-Folien im Allgemeinen mit einer Metallschicht und gewöhnlich Kupfer kaschiert. Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "Metallschicht" eine aus einem einzelnen Metall hergestellte Lage, wie beispielsweise Kupfer, Zinn, Chrom, Nickel, Silber oder Gold oder eine Metalllegierung. Die Metallschicht kann in Form einer vorgefertigten Metallfolie vorliegen, die anschließend mit der Oberfläche des Substrats der Polyimid-Folie klebend verbunden wird. Das Kleben der Verbindung erfolgt mit Hilfe wohlbekannter Methoden, wie beispielsweise unter Anwendung zahlreicher Arten von Klebstoffen. Ebenfalls bekannt ist das Gießen einer imidierbaren Polyamidsäure-Lösung direkt auf eine Metallfolie, das anschließende Imidieren der Polyamidsäure und das Abtreiben der Lösemittel, womit schließlich das Kleben der Verbindung erzielt wird.

[0004] Eine andere Methode des klebenden Verbindens einer Metallschicht mit einer Polyimid-Folie umfasst das Sputtern oder Beschichten von Metall aus der Dampfphase auf einer Oberfläche der Folie. Bei diesem Schritt folgt im typischen Fall ein Schritt des Elektroplattierens oder stromlosen Abscheidens, womit die angestrebte Dicke der Metallschicht erhöht wird. Für den Fachmann auf dem Gebiet ist offensichtlich, dass Sputtern und Beschichten allgemein zur Anwendung gelangen können, um eine Mehrzahl unterschiedlicher Metallfolien auf der Oberfläche des Polyimidsubstrats abzuschneiden und klebend zu verbinden. Beispielsweise wird bei der Erzeugung einer mit Kupferfolie laminierten Polyimid-Folie bekanntermaßen zuerst eine Schicht aus Chrom gesputtert, gefolgt von einer Schicht aus Kupfer, gefolgt von einem elektrochemischen Beschichten mit Kupfer. Damit ist in dem hierin verwendeten Begriff "Metallschicht" eine einzelne Lage eines einzelnen Metalls einbezogen oder es kann eine Legierung einbezogen sein und es können Mehrfachlagen unterschiedlicher Metalle und Legierungen einbezogen sein.

[0005] Schaltungskomplexe werden mit Hilfe bekannter Ätzmethoden erzeugt, die auf dem Polyimid/Metall-Schichtstoff angewendet werden.

[0006] Es wird angenommen, dass ein üblicher Fehlerort in Schaltkreislaminaten die Außenseite der Polyimid-Folie ist. Theoretisch geht man davon aus, dass an der Oberfläche des Polyimids eine schwache Grenzschicht existieren wird, die schließlich zu dem "schwachen Glied" in dem Schichtstoffaufbau wird. Es wird angenommen, dass die Ausfälle bis zu einer Tiefe von näherungsweise 10 nm in der Polyimid-Folie auftreten können.

[0007] Auf dem Gebiet der Verarbeitung von Polyimid-Folie ist bekannt, zur Verbesserung der Schälfestigkeit der mit einer Metallschicht kaschierten Polyimid-Folien in der Polyimidzusammensetzung Zinn als Zusatz verwendet werden. Von diesen Zusätzen ist allerdings festgestellt worden, dass sie in der Folie eine Farbänderung hervorrufen, die auf dem Gebiet der Schaltungstechnik unerwünscht ist. Daher besteht ein Bedarf nach einer Methode, mit der die Schälfestigkeit des Schichtstoffes der metallkaschierten Polyimid-Folie verbessert wird, ohne die Farbe der Polyimid-Folie zu verändern.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Polyimidzusammensetzung gewählt, die bei Ausführung in Folienform und kaschiert mit einer Metallschicht eine verbesserte Schälfestigkeit zwischen der Folie und der Metallschicht zeigt. Die Polyimidzusammensetzung der Erfindung weist das Reaktionsprodukt von Komponenten

ten auf, umfassend:

- (a) eine Polyamidsäure, wobei die Polyamidsäure in einem Lösemittel aufgelöst ist, um so eine Lösung zu erzeugen;
wobei die Polyamidsäure ein Temperaturminimum der Gelfilmbildung hat und ein damit zusammenhängendes Temperaturminimum der Grünfilmbildung hat;
- (b) ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer, das über zwei bis zwanzig repetierende Einheiten verfügt;
wobei das Oligomer mindestens zwei vernetzbare Gruppen hat, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Carbonyl-, Cyano-, Hydroxy-, Alkin-, Maleinimid-, Norbornen- und Sulfonyl-Gruppen;
wobei das Oligomer eine damit zusammenhängende Imidierungstemperatur hat; und
wobei die Imidierungstemperatur des Oligomers größer ist als das Temperaturminimum der Gelfilmbildung und Temperaturminimum der Grünfilmbildung;
und wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer in der Polyamidsäure-Lösung löslich ist und in einer Menge von 0,5% bis 10 Gew.-% des zusammengenommenen Gewichts der Komponenten (a) und (b) vorliegt.

[0009] Die Schälfestigkeit von Schichtstoffen, die durch Kaschieren der Polyimid-Folie der vorliegenden Erfindung mit einer Metallschicht aus Kupfer erzeugt werden, wurde unter Anwendung der Methode 2.4.9, Überarbeitung C, Methode B "IPC Peel Strength Flexible Printed Wiring Materials" bestimmt, sofern ein Acrylharz als Klebmittel verwendet wurde. Die Schälfestigkeit eines Schichtstoffes bei Anwendung von Methoden des Sputterns und des elektrochemischen Beschichtens in der Herstellung wird unter Anwendung der Methode 2.4.9A der IPC-TM-650 gemessen. Beide Testergebnisse werden in "pounds per linear inch, pli (N/cm)" angegeben. Die hierin angegebenen Testergebnisse zeigen, dass die Schichtstoffe, die erzeugt wurden, indem entweder ein Klebmittel oder ein Sputtern und elektrochemisches Beschichten angewendet wurden, Schälfestigkeiten von mindestens 14 N/cm (8 pli) haben. Schälfestigkeiten bis zu 21 bis 24 N/cm (12 bis 14 pli) sind beobachtet worden. Die vorliegende Erfindung zeigt außerdem das wünschenswerte Merkmal, dass in der Polyimidzusammensetzung keine Farbänderung hervorgerufen wird, wie beispielsweise die in Verbindung mit Zinn-Additiven beobachtete Farbänderung in der Polyimid-Folie.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die Polyimidzusammensetzung der Erfindung weist das Reaktionsprodukt einer Polyamidsäure (a) auf und ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer (b).

[0011] Wie auf dem Fachgebiet bekannt ist, ist die Polyamidsäure (a) ein Reaktionsprodukt eines oder mehrerer Disäureanhydrid-Monomere und eines oder mehrerer Diamin-Monomere. Die Polyamidsäure (a) ist zur Imidierung entweder durch chemische oder durch thermische Umwandlung in der Lage, wodurch ein Polyimid erzeugt wird.

[0012] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Polyamidsäure in einem Lösemittel aufgelöst, um so eine Polyamidsäure-Lösung zu erzeugen.

[0013] Bei der Ausführung des Prozesses der chemischen Umwandlung hat die Polyamidsäure-Lösung (a) ein damit zusammenhängendes "Temperaturminimum der Gelfilmbildung". Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "Temperaturminimum der Gelfilmbildung", diejenige Temperatur, bei der die Imidierung der Polyamidsäure in einem chemischen Umwandlungsprozess bis zu einem solchen Maß erfolgt, dass innerhalb von zwanzig Minuten ein trägerloser Gelfilm gebildet wird. Die Minimumtemperatur der Gelfilmbildung kann bis herab zu 15°C betragen. In der Fachwelt gilt jedoch als selbstverständlich, dass die Temperaturen der Gelfilmbildung weit oberhalb des Minimums bevorzugt eingesetzt werden, sodass ein trägerloser Gelfilm in einer sehr viel kürzeren Zeit gebildet wird. Die Bildung des trägerlosen Gelfilms tritt in einem kontinuierlichen Prozess des Filmgießens vorzugsweise in weniger als zwei Minuten auf. Dieses entspricht Temperaturen der Gelfilmbildung zwischen etwa 60° und 125°C. Während des Schrittes der Gelfilmbildung beträgt der Feststoffgehalt des Gelfilms im typischen Fall etwa 20 Gewichtsprozent.

[0014] Wenn ein thermischer Umwandlungsprozess zum Einsatz gelangt, hat die Polyamidsäure-Lösung (a) ein damit zusammenhängendes "Temperaturminimum der Grünfilmbildung". Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "Temperaturminimum der Grünfilmbildung" diejenige Temperatur, bei der in einem Prozess der thermischen Umwandlung ein Lösemittelverlust und eine Imidierung der Polyamidsäure bis zu einem solchen Maß erfolgt, dass innerhalb von sechzig Minuten oder weniger ein trägerloser Grünfilm gebildet wird. Das Temperaturminimum der Grünfilmbildung kann bis herab zu 50°C betragen. Es werden höhere Temperaturen der Grünfilmbildung eingesetzt, um trägerlose Filme innerhalb kürzerer Zeiten zu erzeugen. Allerdings werden aus

praktischen Gründen Temperaturen der Grünfilmbildung oberhalb von 200°C in der Regel aufgrund schlechter Ergebnisse der Filmqualität nicht angewendet. Der Grünfilm hat einen Feststoffgehalt, der im typischen Fall etwa 75 Gew.-% beträgt, wobei der Grad der Imidierung in der Regel lediglich 25 bis 30% der vollständigen Imidierung beträgt.

[0015] Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) ist in der Polyamidsäure-Lösung (a) löslich und hat eine damit zusammenhängende Imidierungstemperatur. Wie in Verbindung mit dem veresterten Polyamid-Oligomer (b) verwendet, bedeutet der Begriff "Imidierungstemperatur" diejenige Temperatur, bei der an den Ester-Stellen eine weitgehende Imidierung stattfindet und ein Alkohol-Nebenprodukt entsteht. Vorzugsweise beträgt die Temperatur der Imidierung des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) mindestens 140°C unabhängig davon, ob eine chemische oder thermische Umwandlung zum Einsatz gelangt. Dieses steht in starkem Gegensatz zu einfachen Polyamidsäuren, wo eine Imidierung bei chemischer Umwandlung bei Raumtemperatur erfolgen kann. Daher ist das Temperaturminimum der Gelfilm- und/oder Grünfilmbildung der Polyamidsäure-Lösung (a) und die zum Einsatz gelangende tatsächliche Temperatur der Gelfilm- und/oder Grünfilmbildung kleiner als die Temperatur der Imidierung des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b).

[0016] Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) verfügt mindestens über zwei vernetzbare Gruppen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Carbonyl-, Cyano-, Hydroxy-, Alkin-, Maleinimid-, Norbornen- und Sulfonyl-Gruppen. Ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen, wird angenommen, dass während der Schritte des Trocknens und der Imidierung bei der Herstellung des Polyimidfilms das Oligomer (b) in Richtung auf die Oberfläche des Films diffundieren kann und diesem Abschnitt des Films eine größere Festigkeit als Ergebnis der Bildung von vernetzten Bindungen vermitteln kann.

[0017] Das veresterte Polyamid-Oligomer (b) kann 2 bis 20 repetierende Einheiten, man bevorzugt 2 bis 7 repetierende Einheiten, haben. Weniger als 2 repetierende Einheiten weist kein Oligomer auf. Bei mehr als etwa 20 repetierenden Einheiten nimmt das Oligomer langsam die Merkmale eines Polymers an. Ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer mit nicht mehr als 20 Einheiten gewährleistet, dass es leicht an die Oberfläche der Polyamidsäure (a) entweder in einem Gelfilm- oder einem Grünfilmzustand vor der vollständigen Imidierung des flächigen Erzeugnisses diffundieren kann.

[0018] Um für eine wirksam verbesserte Schälfestigkeit der durch Kaschieren des erfindungsgemäßen Polyimids mit einer Metallschicht erzeugten Laminates zu sorgen, liegt das Polyamidsäure-Oligomer in einer Menge von 0,5% bis 10 Gew.-% und bevorzugt in einer Menge von 1,0% bis 3,0 Gew.-% bezogen auf die vereinten Trockengewichte der Polyamidsäure und des veresterten Polyamidsäure-Oligomers vor.

POLYAMIDSÄURE-LÖSUNG

[0019] Die Polyamidsäure-Lösung (a) weist eine Polyamidsäure auf, die aus einer Tetracarbonsäure- oder einer Dianhydrid-Komponente und einer Diamin-Komponente hergestellt ist. Dieses erfolgt in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösemittels. Vorzugsweise hat die Polyamidsäure ein Temperaturminimum der Gelfilmbildung oder ein Temperaturminimum der Grünfilmbildung unterhalb von 140°C.

AUSWAHL DES POLYAMIDSÄURE-MONOMERS;

[0020] Die in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende Polyamidsäure wird hergestellt durch Copolymerisieren von im wesentlichen äquimolaren Mengen einer organischen Tetracarbonsäure (oder ihrem Dianhydrid) und einem Diamin. Es können aromatische Tetracarbonsäuren und -diamine eingesetzt werden. Die aromatische Tetracarbonsäure-Komponente kann Biphenyltetracarbonsäure oder ihr funktionales Derivat einschließen, Pyromellithsäure, oder andere funktionale Derivate oder Kombinationen derbeiden. Einige geeignete Beispiele von aromatischen Tetracarbonsäurekomponenten schließen Pyromellithsäure und ihr Dianhydrid ein; 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid; Naphtalen-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid; Naphtalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid; 4,4'-Oxydiphthalsäuredianhydrid; 3,3',4,4'-Biphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid; 2,3,2',3'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid; 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid; Bis(3,4-Dicarboxyphenyl)sulfid-dianhydrid; Bis(3,4-Dicarboxyphenyl)methan-dianhydrid; 2,2-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl)propan-dianhydrid; 2,2-Bis(3,4-Dicarboxyphenyl)hexafluorpropan; 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid; 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid; 2,6-Dichlornaphtalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid; 2,7-Dichlornaphtalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid; 2,3,6,7-Tetrachlornaphtalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid; Phenanthren-8,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid; Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid; Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid und Thio-phen-2,3,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid.

[0021] Einige geeignete organische Diamine schließen ein: m-Phenylendiamin; p-Phenylendiamin; 1,2-Diaminobenzol; 4,4'-Diaminodiphenylmethan; 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan; 4,4'-Diaminodiphenylpropan; 4,4'-Diaminodiphenylsulfid; 4,4'-Diaminodiphenylsulfon; 3,3'-Diaminodiphenylsulfon; 3,4'-Diaminodiphenylether; 4,4'-Diaminodiphenylether; 2,6-Diaminopyridin; Bis(3-aminophenyl)diethylsilan; 4,4'-Diaminodiphenyldiethylsilan; Benzidin; 3,3'-Dichlorbenzidin; 3,3'-Dimethoxybenzidin; 4,4'-Diaminobenzophenon; N,N-Bis(4-aminophenyl)-n-butylamin; N,N-Bis(4-aminophenyl)methylamin; 1,5-Diaminonaphthalen; 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl; 4-Aminophenyl-3-aminobenzoat; N,N-Bis(4-aminophenyl)anilin; 2,4-Bis(beta-amino-tert-butyl)toluol; Bis(p-beta-amino-tert-butylphenyl)ether; p-Bis-2-(2-methyl-4-aminopentyl)benzol; p-Bis(1,1-dimethyl-5-aminopentyl)benzol; 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol; m-Xylylendiamin; p-Xylylendiamin; 4,4'-Diaminodiphenyletherphosphinoxid; 4,4'-Diaminodiphenyl-N-methylamin und 4,4'-Diaminodiphenyl-N-phenylamin.

[0022] Die Herstellung von Polyimiden und Polyamidsäuren wurde eingehender beschrieben in den U.S.P.3 179 614; 3 179 630 und 3 179 634.

[0023] Die am meisten bevorzugte Polyamidsäure der vorliegenden Erfindung wird aus Dianhydrid-Monomeren hergestellt, die Pyromellithsäuredianhydrid allein oder in Verbindung mit bis zu 70 Mol-% Biphenyldianhydrid aufweisen und bevorzugt 20 bis 70 Mol-% Biphenyldianhydrid. Bevorzugte Diamine weisen Oxidianilin auf, das allein oder in Kombination mit bis zu 90 Mol-% p-Phenylendiamin und bevorzugt 10 bis 90 Mol-% p-Phenylendiamin verwendet wird. Die Copolymerisation der Dianhydrid- und Diamin-Monomere wird in einem inerten Lösemittel bei Temperaturen nicht höher als 140°C und bevorzugt nicht höher als 90°C für etwa eine Minute oder mehrere Tage ausgeführt. Die Komponenten können unvermischt, können als eine Mischung oder können als Lösungen dem organischen Lösemittel zugegeben werden, oder das organische Lösemittel lässt sich den Komponenten zugeben.

[0024] Eine Verwendung der Tetracarbonsäure (oder ihres Dianhydrids) und der Diamin-Komponenten in absolut äquimolaren Mengen ist nicht erforderlich. Um das Molekulargewicht einzustellen, kann das Molverhältnis von Tetracarbonsäure zur Diamin-Komponente im Bereich von 0,90 bis 1,10 liegen.

[0025] Die entsprechend der vorstehenden Beschreibung hergestellte Polyamidsäure-Lösung kann Polyamidsäure-Polymer in einer Menge von näherungsweise 5% bis 40 Gew.-% und bevorzugt 10% bis 25 Gew.-% in dem Lösemittel enthalten.

ORGANISCHES LÖSEMittel:

[0026] Das organische Lösemittel sollte die monomeren Komponenten und die daraus gebildete Polyamidsäure auflösen. Das Lösemittel muss weitgehend mit allen monomeren Komponenten und mit der Polyamidsäure reaktionsunfähig sein. Bevorzugte Lösemittel schließen normalerweise flüssige N,N-Dialkylcarboxylamide ein, wie beispielsweise N,N-Diethylformamid und N,N-Diethylacetamid. Andere Lösemittel, die zur Anwendung gelangen können, sind: Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, N-Cyclohexyl-2-pyrrolidon, Tetramethylharmstoff, Dimethylsulfon, Hexamethylphosphoramid, Tetramethylensulfon, Diglyme, Pyridin und dergleichen. Die Lösemittel lassen sich allein oder in Kombination untereinander oder in Kombination mit schwachen Lösemitteln verwenden, wie beispielsweise Benzol, Benzonitril und Dioxan.

VERESTERTES POLYAMIDSÄURE-OLIGOMER:

[0027] Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) ist in der Polyamidsäure-Lösung (a) löslich und hat eine Imidierungstemperatur, die größer ist als das Temperaturminimum der Grünfilmbildung oder das Temperaturminimum der Gelfilmbildung des Polyamidsäure-Polymers. Das Oligomer schließt mindestens zwei vernetzbare Gruppen ein (Gruppen, die im typischen Fall speziell auf dem Gebiet des warmhärtenden Polyimids verwendet werden) und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Carbonyl-, Cyano-, Hydroxy-, Alkin-, Maleimid-, Norbornen-, und Sulfonyl-Gruppen. Die vernetzbaren Gruppen können ihren Ursprung in dem Dianhydrid- oder Diamin-Komponenten oder in einem Terminierungsmittel haben, wie nachfolgend erläutert wird.

[0028] Geeignete Dianhydride für die Herstellung des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) schließen ein: Pyromellithsäuredianhydrid, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid; 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid; 4,4'-Oxydiphthalsäuredianhydrid; 2,3,2',3'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid; 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid; Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methandianhydrid; 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propandianhydrid und das am meisten bevorzugte ist 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.

[0029] Geeignete Diamine für die Herstellung des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) schließen ein: m-Phenylendiamin; p-Phenylendiamin; Diaminobenzophenon und 4,4'-Oxydianilin; 3,4'-Oxydianilin; 4,4'-Diaminodiphenylmethan; 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan; 4,4'-Diaminodiphenylpropan; 4,4'-Diaminodiphenylsulfon; 3,3'-Diaminodiphenylsulfon; Bis(3-aminophenyl)diethylsilan; 4,4'-Diaminodiphenyldiethylsilan; Benzidin; 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol; p-Diaminodiphenylacetylen; 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl; 3,3'-Diaminon-4,4'-dihydroxybiphenyl; 1,3-Bis(3-aminophenoxy)-5-cyanobenzol, wobei das am meisten bevorzugte m-Phenylendiamin ist.

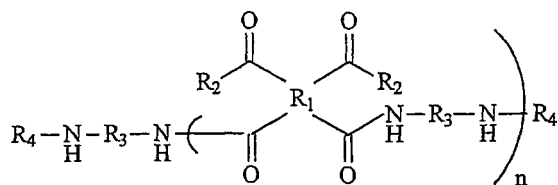
[0030] Das Molekulargewicht des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) kann in zweierlei Weise kontrolliert werden. In der ersten Form können Alkohole oder Amin-Verbindungen dem Dianhydrid zur Erzeugung eines Monoanhydrids zugesetzt werden. Beispielsweise wird im Fall eines zu dem Dianhydrid zugesetzten Alkohols das Monoanhydrid gebildet, das eine Säuregruppe und eine Estergruppe hat oder zwei Estergruppen haben kann. In der Regel beträgt die Menge des Alkohols oder der Amin-Verbindung, die benötigt wird, etwa 10 bis 70 Mol-% und bevorzugt 50 Mol-% bezogen auf die Gesamtzahl der Anhydrid-Gruppen. Schließlich ist es die Bildung einer Estergruppe an dem Anhydrid, die später eine Polymerisation mit einem Diamin verhindern wird. Allerdings ist diese Methode nicht bevorzugt, da die endgültige Kettenlänge des Oligomers schwer zu kontrollieren ist.

[0031] Das bevorzugte Verfahren zur Regelung der Kettenlänge des Oligomers besteht darin, dass dem Diamin des Oligomers eine terminierende Verbindung zugegeben wird, wie beispielsweise Nadic-Anhydrid, Maleinsäureanhydrid, Phenylethynylphthalsäureanhydrid und am meisten bevorzugt Phthalsäureanhydrid. Die Menge der terminierenden Verbindung sollte 10 bis 70 Mol-% betragen und vorzugsweise 50 Mol-% bezogen auf die Gesamtzahl der Amin-Gruppen. Durch das Terminieren des Diamins vor der Reaktion mit dem Dianhydrid wird die endgültige Kettenlänge des Oligomers geregelt. Nach der Anwendung einer der vorstehend beschriebenen Methoden werden im Wesentlichen die gesamten Anhydrid- und Amin-Spezies miteinander unter Erzeugung eines Polyamidsäure-Oligomers umgesetzt.

[0032] Um die Veresterung des Polyamidsäure-Oligomers zu ermöglichen, wird ein Katalysator, wie beispielsweise Trifluoressigsäureanhydrid, zugegeben, um unter Erzeugung eines Oligo(isoimids) einen "Ringschluss" des Präkursors des Polyamidsäure-Oligomers herbeizuführen. Nach der Erzeugung des Oligo(isoimids) wird ein stöchiometrischer Überschuss eines Alkohols in Bezug auf die Zahl der Isoimid-Gruppen dem Oligo(isoimid) zugegeben, um das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

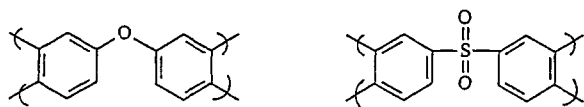
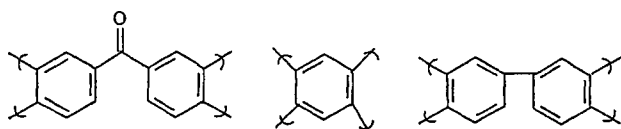
[0033] Der bevorzugt verwendete Alkohol für die Veresterung des Präkursors des Polyamidsäure-Oligomers ist Ethanol. Allerdings wird angenommen, dass jeder beliebige aliphatische Alkohol, der über weniger als etwa zehn Kohlenstoffatome verfügt, verwendet werden kann. Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung sollte darauf geachtet werden, dass bei Zugabe einer Überschussmenge an Alkohol, die theoretisch eine vollständige Veresterung gewährleisten sollte, eine erhebliche Zahl an Amidsäure-Gruppen zurückbleibt. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben festgestellt, dass, um die verbesserten Schälfestigkeiten zu erhalten, für die die vorliegende Erfindung steht, ein Minimum von mindestens 10% der Isoimid-Gruppen verestert sein sollte. Bevorzugt ist eine Veresterung von 30% bis 40%.

[0034] Vorzugsweise wird das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) dargestellt durch die folgende Formel:



worin n 2 bis 20 beträgt;

worin jedes R₁ unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

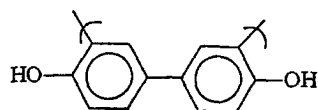
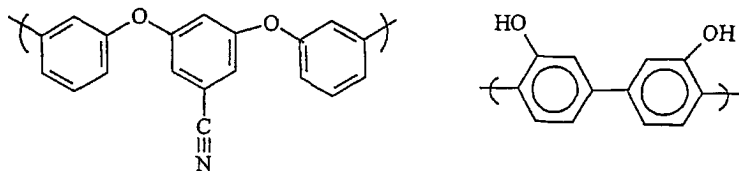
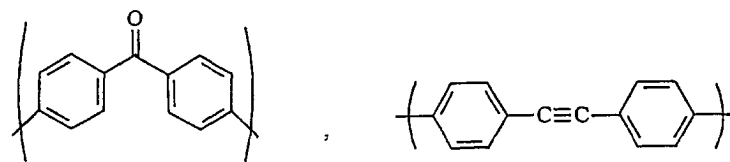
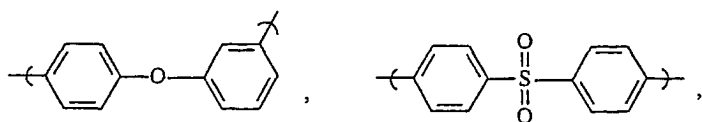
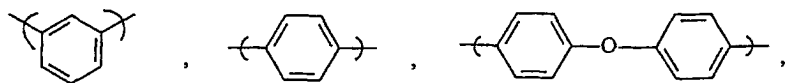


worin jedes R_2 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

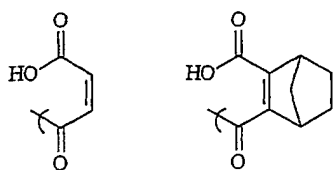
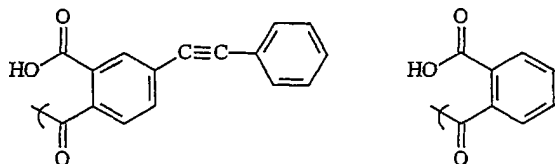
{OH, {O-CH₃, {O-C₂H₅,
{O-C₃H₇, {O-C₄H₉, {O-C₅H₁₁,
{O-C₆H₁₃, {O-C₇H₁₅

unter der Voraussetzung, dass nicht mehr als 90% der R_2 -Gruppen OH-Gruppen sind;

worin jedes R_3 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



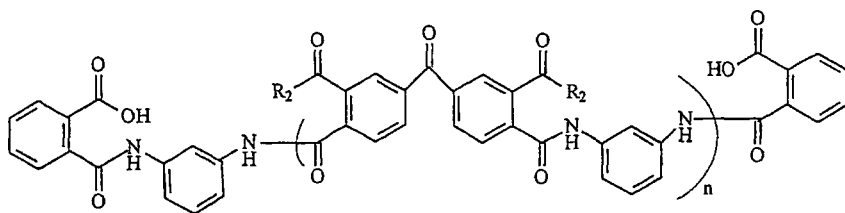
worin jedes R_4 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:



unter der Voraussetzung, dass das Oligomer über mindestens zwei vernetzbare Gruppen verfügt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Carbonyl-, Cyano-, Hydroxy-, Alkin-, Maleinimid-, Norbornen- und Sulfonyl-Gruppen.

[0035] Das am meisten bevorzugte veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) wird dargestellt durch die folgen-

de Formel:



worin n 2 bis 7 beträgt, jedes R_2 ist unabhängig ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethoxy- und Hydroxy-Gruppen unter der Voraussetzung, dass nicht mehr als 90% der R_2 -Gruppen Hydroxy-Gruppen sind.

[0036] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Menge des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) von näherungsweise 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die vereinten Trockenmassen der Polyamidsäure und des veresterten Polyamidsäure-Oligomers betragen. Vorzugsweise beträgt die Menge des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) 1,0 bis 3,0 Gew.-% bezogen auf die vereinten Trockenmassen der Polyamidsäure und des veresterten Polyamidsäure-Oligomers.

VERFAHREN ZUM HERSTELLEN DER FOLIE

[0037] Die Polyamidsäure (a) und das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) können unter Anwendung entweder eines chemischen oder eines thermischen Folienumwandlungsprozesses umgewandelt werden.

CHEMISCHE UMWANDLUNG:

[0038] In dem chemischen Umwandlungsprozess wird die Polyamidsäure-Lösung (a) (einschließlich das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b)) entweder in Chemikalien zur Umwandlung eingetaucht oder mit diesen gemischt. Chemikalien zur Umwandlung der Polyamidsäure sind im typischen Fall das Anhydrid dehydrierende Materialien und tertiäre Amin-Katalysatoren. Das bevorzugte Material zum Dehydratisieren des Anhydrids ist Essigsäureanhydrid und wird oftmals in einem molaren Überschuss der Menge der Amidsäure-Gruppen in der Polyamidsäure verwendet. Im typischen Fall werden etwa 2 bis 2,4 Mol Material zum Dehydratisieren des Anhydrids pro repetierende Einheit der Polyamidsäure verwendet. Oftmals wird eine vergleichbare Menge an tertiärem Aminkatalysator verwendet.

[0039] Andere einsetzbare Anhydride niederer Fettsäure, die anstelle des Essigsäureanhydrids verwendet werden können, schließen Propansäureanhydrid ein, Butansäureanhydrid, Pentansäureanhydrid und Mischungen davon. Diese Anhydrid-Mischungen können auch mit Mischungen aromatischer Monocarbonsäuren kombiniert werden, wie beispielsweise Benzoesäure oder Naphthoesäure oder mit Mischungen von Anhydriden von Carbon- und Ameisensäuren, sowie mit aliphatischen Ketenen (Keten und Dimethylketen). Ketene lassen sich als Anhydride von Carbonsäuren betrachten, die durch eine starke Entwässerung der Säuren deriviert sind.

[0040] Die bevorzugten tertiären Amin-Katalysatoren sind Pyridin und β -Picolin. Diese werden in unterschiedlichen Längen bis zu mehreren Molen pro Mol Anhydrid dehydratisierenden Material verwendet. Andere tertiäre Amine, die näherungsweise die gleiche Aktivität wie das bevorzugte Pyridin und β -Picolin haben, können ebenfalls verwendet werden. Diese schließen ein: α -Picolin; 3,4-Lutidin; 3,5-Lutidin; 4-Methylpyridin; 4-Isopropylpyridin; N,N-Dimethylbenzylamin; Isochinolin; 4-Benzylpyridin, N,N-Dimethyldodecylamin und Triethylamin.

[0041] In dem chemischen Umwandlungsprozess wird die Polyamidsäure-Lösung (a) (einschließlich das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) und die Umwandlungschemikalien) auf eine Oberfläche gegossen, wie beispielsweise einen Metallzylinder oder ein solches Band und bis zu einer Temperatur bei oder oberhalb des Temperaturminimums der Gelfilmbildung der Polyamidsäure (a) erhitzt, jedoch bis unterhalb der Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b). Der trägerlose Gelfilm wird von der Oberfläche abgezogen und zu einem Reckofen transportiert, um die Imidierung unter Hochtemperaturverarbeitung zu vervollständigen. In dem Reckofen wird der Film bis zu Temperaturen oberhalb der Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) erhitzt. Auf diese Weise wird der Film von den restlichen Lösemitteln getrocknet, wird vollständig imidiert und das Vernetzen des Oligomers zu dem Rest der Polyimid-Folie wird vervollständigt.

[0042] Eine andere Methode der chemischen Umwandlung der Polyamidsäure-Lösung (a) (einschließlich des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b)) ist das Extrudieren der Säurelösung in ein Bad von Umwandlungschemikalien. Das Bad enthält Anhydrid und tertiäre Amin-Komponenten und kann unter Umständen ein verdünnendes Lösungsmittel enthalten. Die extrudierte Säurelösung wird sodann einer Temperatur bei oder oberhalb des Temperaturminimums der Gelfilmbildung unterworfen, nicht jedoch bis zu einer Temperatur, die größer ist als die Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b). Wiederum wird ein trägerloser Gelfilm erzeugt.

[0043] Danach wird der Gelfilm in einem Reckofen bis zu einer Temperatur oberhalb der Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt, die vollständige Imidierung wird erreicht und das Vernetzen des Oligomers fertig gestellt. Da der Gelfilm in dem Prozess der chemischen Umwandlung einen hohen Flüssigkeitsgehalt hat, muss er während des Schrittes des Erhitzens eingespannt gehalten werden, um eine unerwünschte Schrumpfung zu vermeiden.

[0044] Während der kontinuierlichen Erzeugung einer Folie, wird die Folie an den Rändern der Einspannung festgeklemt oder verstiftet. Als Bestandteil des Fertigungsprozesses kann die Folie entweder in Verarbeitungsrichtung oder in Querrichtung während des abschließenden Erhitzens verstreckt werden. Um ein Optimum an Folieneigenschaften zu erzielen, sind Endtemperaturen der Folie erforderlich, die zwischen 400° und 500°C liegen.

THERMISCHE UMWANDLUNG:

[0045] In einem Prozess zur thermischen Umwandlung wird die Polyamidsäure-Lösung (a) (einschließlich das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b)) auf eine Oberfläche gegossen und bis zu einer Temperatur bei oder oberhalb des Temperaturminimums der Grünfilmbildung erhitzt. Die höchste Gießtemperatur, die zum Einsatz gelangt, sollte unterhalb der Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) liegen.

[0046] Der trägerlose Grünfilm wird von der Gießoberfläche abgezogen und zu einem Reckofen für die Hochtemperaturbehandlung und vollständige Imidierung transportiert. In dem Reckofen wird der Film bis zu Temperaturen oberhalb der Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) erhitzt, sodass der Film von den übrigen Lösemitteln getrocknet wird und vollständig imidiert wird und das Vernetzen des Oligomers abgeschlossen wird.

[0047] Die vorteilhaften Eigenschaften der vorliegenden Erfindung lassen sich unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele erkennen, mit denen die Erfindung veranschaulicht wird, die diese jedoch nicht einschränken. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Anteile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen. In der vorangegangenen Diskussion und in den Beispielen bedeutet "RH" die relative Luftfeuchtigkeit.

BEISPIELE

METHODE ZUR BESTIMMUNG DER ERHÖHTEN SCHÄLFESTIGKEIT:

[0048] Die Zunahme der Schälfestigkeit wurde unter Anwendung des "IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials Method 2.4.9, Revision C, Method B" ("IPC Schälfestigkeit, flexible Leiterplattenmaterialien, Methode 2.4.9, Überarbeitung C, Methode B") mit einem Acryl-Klebstoff mit der folgenden Zusammensetzung:

BESTANDTEILE	MENGE (GEW.-%)
Ein Terpolymer als Reaktionsprodukt von 35 Gew.-%	95
Acrylnitril, 60 Gew.-% Butylacrylat und 5 Gew.-% Methacrylsäure	
Phenolformaldehydharz	5

[0049] Methode B fordert als Probentyp ein kaschiertes flexibles Material. Die 5 Lagen des kaschierten flexiblen Materials sind 28,375 g (1 oz.) RA-Kupfer, Acryl-Klebstoff, Polyimid-Folie, Acryl-Klebstoff, RA-Kupfer, und wurde hergestellt durch Laminieren der Lagen bei einem Druck von 2.412 kPa (350 psi) und einer Temperatur von 180°C (350°F). Die optimale Heizgeschwindigkeit betrug 5°–8°C/min (10–15°F/min).

[0050] Der IPC-Test, Nr. 2.4.9, Überarbeitung C, Methode B, wurde an einem 5lagigen Laminat ausgeführt. Die kaschierte Probe wurde zu Streifen mit einer Breite von 1,27 cm (0,5 inch) und einer Länge von 22,86 cm

(9 inch) mit Hilfe eines Probenschneiders nach Thwing-Albert geschnitten. Zum Testen wurden mindestens vier Proben vorbereitet. Die Proben wurden bei 23°C, 50% RH für 24 Stunden vorbereitet, bevor sie dem Schälversuch unterworfen wurden.

[0051] Sodann wurden die Proben mit doppelseitigem Klebeband an einen German-Radtestaufbau mit einem Durchmesser von 15,24 cm (6 inch) aufgespannt. Unter Verwendung einer Kreuzkopfgeschwindigkeit von 5,08 cm/min. (2 inch/min.) wurde die Kupferfolie hoch- und abgezogen. Die Abziehkraft wurde kontinuierlich bei einem Minimum von 5,72 cm (2,25 inch) gezeichnet. Die Daten werden hierin als Schälfestigkeit in N/cm (pounds per linear inch, pli) entsprechend wohl der Luftseite als auch der Trommelseite des Polyimids angegeben. Dieses wurde mit einer mittleren Last pro Breite einer 1,27 cm–Probe (0,5 inch) gemessen.

BEISPIEL 1

HERSTELLUNG DER POLYAMIDSÄURE-LÖSUNG:

[0052] Es wurden 21,812 kg (0,1 kMol) gereinigtes pulverförmiges Pyromellithsäuredianhydrid in kleinen Portionen unter Bewegung bei 20°C einer Lösung von 20,024 kg (0,1 kMol) 4,4'-Diaminodiphenyläther in 190,6 kg wasserfreiem N,N-Dimethylacetamid zugegeben. Die Lösung wurde kontinuierlich für eine Stunde nach der letzten Zugabe gerührt, um eine klare Polyamidsäure-Lösung mit einer Viskosität von 3.500 Poise bei 20°C zu ergeben.

HERSTELLUNG DES VERESTERTEN POLYAMIDSÄURE-OLIGOMERS:

[0053] Es wurde ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer hergestellt, indem 0,03 Mol Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (BTDA) zu dem Dimethylacetamid (DMAC)-Lösemittel bei etwa 100°C zugegeben wurden. Die Mischung wurde solange gerührt, bis das BTDA wahrnehmbar aufgelöst war und wurde bis etwa 60°C gekühlt. Eine anschließende Zugabe von 0,015 Mol Ethanol erfolgte zum Terminieren von 0,015 Molen BTDA durch Erzeugung eines Säureesters. Die Mischung wurde gerührt und gekühlt für eine Stunde, um die Vollständigkeit der Reaktionen zu gewährleisten. Nach Zugabe von 0,0225 Molen Metaphenylendiamin aufgelöst in DMAC wurde ein Polyamidsäure-Oligomer erzeugt. Wiederum wurde die Mischung gerührt und für mindestens zwei Stunden gehalten, um die Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten. Die Zugabe von 0,045 Molen unvermischten Trifluoressigsäureanhydrid zu dem Polyamidsäure-Oligomer erzeugte ein Oligo(isoimid). Die Zugabe des Trifluoressigsäureanhydrids erfolgte tropfenweise zu der Lösung unter Rühren, um eine unkontrollierte Ausfällung von zwischenzeitlichem Niederschlag zu vermeiden. Das Reaktionsgemisch wurde wiederum für zwei Stunden gehalten, um eine Vollständigkeit zu gewährleisten. Abschließend wurde eine Addition zur Ringöffnung an dem Isoimid durch Zugabe von 0,09 Molen Ethanol und mäßiges Erhitzen bei 50°C unter Rühren ausgeführt. Sobald auf Raumtemperatur gekühlt war, wurde das Reaktionsgemisch in deionisiertes Wasser gegossen und mit Azeton das resultierende veresterte Polyamidsäure-Oligomer ausgefällt. Es wurde eine Filtration und Trocknung ausgeführt, um das veresterte Polyamidsäure-Oligomer abzutrennen. Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer hatte 4 bis 5 repetierende Einheiten und eine Imidierungstemperatur von 150°C. Der mit Hilfe eines NMR-Tests gemessene Veresterungsgrad betrug zwischen 30 und 40%.

PROZESS DES FILMGIESENS:

[0054] Das in DMAC aufgelöste veresterte Polyamidsäure-Oligomer wurde sodann der Polyamidsäure-Lösung in variierenden Konzentrationen zugegeben. Danach wurden entsprechende Mengen von Umwandlungschemikalien in Form von Essigsäureanhydrid und Betapicolin zugegeben.

[0055] Nach heftigem Mischen wurde die vereinigte Polyamidsäure-Lösung (einschließlich Umwandlungschemikalien und verestertes Polyamidsäure-Oligomer) auf eine bis etwa 80°C erhitzte Oberfläche gegossen. Der auf diese Weise gebildete Gelfilm wurde sodann einem Schritt des Erhitzens unterworfen, wonach er für 30 Minuten bei 150°C gehalten und danach für 5 Minuten bei 430°C einem abschließenden Trocknen, in einer Imidierung und einem Vernetzen unterworfen wurde.

[0056] Tabelle 1 zeigt die Schälfestigkeit von Laminaten, die aus dem Polyimidfilm, kaschiert mit einer Metallschicht, entsprechend dem vorstehend beschriebenen Schältest erzeugt wurden, ausgeführt auf jeder Seite des Polyimidfilms, das heißt entweder im Kontakt mit der Gieboberfläche oder der Luftseite.

Tabelle 1

Schälfestigkeit in N/cm (pli)

<u>% Oligomer</u>	<u>Luftseite</u>	<u>Gießoberfläche</u>
0	6,0 (10,5)	6,4 (11,2)
0,33	6,5 (11,4)	6,9 (12,1)
0,66	8,5 (14,9)	7,7 (13,5)
0,99	9,1 (15,9)	8,8 (15,4)
1,32	14,2 (24,9)	15,1 (26,4)
1,64	14,0 (24,5)	14,1 (24,7)

BEISPIEL 2

[0057] Entsprechend Beispiel 1 wurde Polyamid-Lösung (a) hergestellt.

[0058] Es wurde ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer (b) hergestellt, indem 0,75 Mol m-Phenylendiamin in Dimethylacetamid-Lösemittel gegeben wurde. Die Mischung wurde so lange gerührt, bis das Diamin sichtbar aufgelöst war. Danach wurde eine Zugabe von 0,375 Mol Phthalsäureanhydrid vorgenommen. Die Mischung wurde gerührt und für 0,5 Stunden gehalten, um eine Vollständigkeit der Reaktionen zu gewährleisten. Nach Zugabe von 0,5625 Molen Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid wurde ein Polyamidsäure-Oligomer erzeugt. Wiederum wurde die Mischung gerührt und für 2 Stunden gehalten, um eine Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten. Die Zugabe von 1,125 Molen unvermischem Trifluoressigsäureanhydrid zu dem Polyamidsäure-Oligomer unter Rühren erzeugt ein intermediäres Oligo(isoimid). Die Geschwindigkeit der Zugabe war entscheidend, um eine unkontrollierte Ausfällung von zwischenzeitlichem Niederschlag zu vermeiden und wurde daher unterhalb von 0,54 Mol/min. gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde wiederum für 2 Stunden gehalten, um eine Vollständigkeit zu gewährleisten. Abschließend wurde eine ringöffnende Addition an dem Isoimid durch Zugabe von 2,25 Mol Ethanol und durch mäßiges Erhitzen bei 50°C unter Rühren vorgenommen. Sobald auf Raumtemperatur gekühlt war, wurde das Reaktionsgemisch in deionisiertes Wasser gegossen und das resultierende veresterte Polyamidsäure-Oligomer ausgefällt. Zur Abtrennung des veresterten Polyamidsäure-Oligomers wurden Filtration und Trocknung ausgeführt. Dieses veresterte Polyamidsäure-Oligomer hatte zwischen 4 und 5 repetierende Einheiten und eine Imidierungstemperatur von 150°C. Der mit Hilfe der NMR-Messung bemessene Veresterungsgrad betrug 39,5%.

[0059] Das Oligomer wurde erneut in DMAC unter Erzeugung einer 10 gew.-%igen Lösung aufgelöst. Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer und die Umwandlungskemikalien wurden der Polyamidsäure-Lösung entsprechend der Beschreibung in Beispiel 1 in der gleichen Weise mit der Ausnahme zugegeben, dass die Beladungsmenge an Oligomer bei 1,5 Gew.-% der vereinten Gewichte sowohl der Polyamidsäure als auch des veresterten Polyamidsäure-Oligomers konstant gehalten wurden.

[0060] Nach heftigem Mischen wurde die Polyamidsäure-Lösung, die die Umwandlungskemikalien und das veresterte Polyamidsäure-Oligomer enthielt, auf eine Oberfläche gegossen und unter Erzeugung eines Gelfilms bis zu etwa 80°C erhitzt. Der Gelfilm wurde sodann eines nachfolgenden Erhitzens unterworfen, wo die Temperatur stufenweise von 80° bis 430°C über 10 Minuten hochgefahren wurde, wonach man Abkühlen ließ.

[0061] Die Wärmen 1 und 2 repräsentieren unterschiedliche Temperaturstufenprofile, die während des vorstehend beschriebenen Schritts des Erhitzens angewendet wurden.

Tabelle 2

Schälfestigkeit in Einheiten von N/cm (pli)

	<u>Gießoberfläche</u>	<u>Luftseite</u>
Kontrolle (kein Oligomer)	9,2 (16,1)	9,9 (17,3)
Wärme 1	12,1 (21,2)	12,6 (22,1)
Wärme 2	13,4 (23,5)	14,1 (24,7)

BEISPIEL 3

[0062] Es wurde ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer hergestellt, indem 0,75 Mol m-Phenylendiamin zu Dimethylacetamid-Lösemittel zugegeben wurden. Die Mischung wurde solange gerührt, bis das Diamin sichtbar aufgelöst war. Eine nachfolgende Zugabe von 0,375 Molen Phthalsäureanhydrid wurde vorgenommen, um das Diamin zu terminieren. Die Mischung wurde gerührt und für 30 Minuten gehalten, um eine Vollständigkeit der Reaktionen zu gewährleisten. Bei Zugabe von 0,5625 Mol Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid wurde ein Polyamidsäure-Oligomer gebildet. Wiederum wurde die Mischung gerührt und für 2 Stunden gehalten, um eine Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten. Unter Zusatz von 1,125 Mol unvermischem Trifluoressigsäureanhydrid zu dem Polyamidsäure-Oligomer unter Rühren wurde ein intermediäres Oligo(isoimid) gebildet. Die Zugabegeschwindigkeit wurde unterhalb von 0,54 Mol/min. gehalten, um ein unkontrolliertes Ausfällen von zwischenzeitlichem Niederschlag zu verhindern. Das Reaktionsgemisch wurde wiederum für 2 Stunden gehalten, um eine Vollständigkeit zu gewährleisten. Abschließend wurde eine ringöffnende Addition an dem Oligo(isoimid) durch Zugabe von 2,25 Mol Ethanol und bei mäßigem Erhitzen bei 50°C unter Rühren vorgenommen. Sobald auf Raumtemperatur gekühlt war, wurde das Reaktionsgemisch in deionisiertes Wasser gegossen, womit das resultierende veresterte Polyamidsäure-Oligomer ausgefällt wurde. Zur Abtrennung des veresterten Polyamidsäure-Oligomers wurden eine Filtration und Trocknung ausgeführt. Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer hatte zwischen 4 und 7 repetierende Einheiten und eine Imidierungstemperatur von 150°C. Der Veresterungsgrad wurde anhand einer NMR-Messung mit 33,3% gemessen.

[0063] Das Oligomer wurde erneut in DMAC aufgelöst, um eine 10 gew.%ige Lösung zu erzeugen. Das veresterte Polyamidsäure-Oligomer und die Umwandlungskemikalien wurden entsprechend der Beschreibung in Beispiel 2 in der gleichen Weise zu einer Polyamidsäure zugegeben.

[0064] Nach heftigem Mischen der vereinten Polyamidsäure-Lösung wurde die Lösung auf eine Oberfläche gegossen und bis etwa 80°C erhitzt, um einen Gelfilm zu erzeugen. Der Gelfilm wurde sodann einem nachfolgenden Schritt des Erhitzens unterworfen, wobei er stufenweise von 80° bis 430°C über 10 Minuten oder weniger erhitzt wurde und wonach man abkühlen ließ.

[0065] Einige Polyimid-Filmproben wurden ohne verestertes Polyamidsäure-Oligomer hergestellt und als eine Kontrolle gemessen.

[0066] Die Polyimid-Filmproben, die sowohl mit als auch ohne Zugabe von verestertem Polyamidsäure-Oligomer hergestellt wurden, wurden metallisiert. Beide Filmtypen wurden zuerst unter Vakuum bei 250° bis 350°C getrocknet, einer Plasmaentladung unterworfen und anschließend mit einer 65/35-Ni/Cu-Ankerschicht bei 1×10^{-3} bis 5×10^{-3} Millibar (100 kPa bis 500 kPa) Druck bis zu einer Dicke von 250 bis 375 Angström sowohl auf der Luft- als auch auf der Trommelseite der Filme gesputtert. Anschließend wurde auf die Ni/Cu-Verbindungsschicht bis zu einer Dicke von 2.500 bis 3.500 Angström auf beiden Seiten des Films Kupfer durch Sputterbeschichtung aufgetragen. Abschließend wurde Kupfer auf den gesputterten Oberflächen bis zu einer Dicke von 36 Mikrometer \pm 10% unter Verwendung einer Lösung von Kupfersulfat und einer Schwefelsäurelösung elektrochemisch abgeschieden.

[0067] Für die vorgenannten Verbundstoffe wurde die Schälfestigkeit der metallisierten Polyimid-Folie mit Hilfe des IPC-TM-650-Schälversuchs, Methode 2.4.9 bestimmt. Die Proben wurden durch Maskieren und Ätzen des Kupfers hergestellt, um Kupferstreifen und Abstände einer Breite von 3,175 mm (1/8 inch) zu erhalten. Die Kupferstreifen von 3,175 mm (1/8 inch) wurden sodann von der Polyimid-Folie nach der Methode A des IPC-TM-650-Schälversuchs, Methode 2.4.9 unter Verwendung eines German-Rades als Prüfvorrichtung abgelöst. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass die Zugabe des veresterten Polyamidsäure-Oligomers zu einer

Polyimid-Film-Formulierung die Schälfestigkeit um etwa 3,5 N/cm (2 pli) sowohl auf der Luftseite als auch auf der Trommelseite verbesserte.

Tabelle 3

Schälfestigkeit in Einheiten von N/cm (pli)

	<u>Gießoberfläche</u>	<u>Luftseite</u>
Kontrolle (kein Oligomer)	8,6 (15,1)	9,0 (15,8)
Probe (mit Oligomer)	10,6 (18,6)	10,7 (18,7)

Patentansprüche

1. Polyimidzusammensetzung, aufweisend das Reaktionsprodukt von Komponenten, umfassend:
 (a) eine Polyamidsäure, wobei die Polyamidsäure in einem Lösemittel aufgelöst ist, um so eine Lösung zu erzeugen;
 wobei die Polyamidsäure ein Temperaturminimum der Gelfilmbildung hat und ein damit zusammenhängendes Temperaturminimum der Grünfilmbildung hat;
 (b) ein verestertes Polyamidsäure-Oligomer, das über zwei bis zwanzig repetierende Einheiten verfügt;
 wobei das Oligomer mindestens zwei vernetzbare Gruppen hat, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Carbonyl-, Cyano-, Hydroxy-, Alkin-, Maleinimid-, Norbornen- und Sulfonyl-Gruppen;
 wobei das Oligomer über eine damit zusammenhängende Imidierungstemperatur verfügt; und
 wobei die Imidierungstemperatur des Oligomers größer ist als mindestens ein Temperaturminimum der Gelfilmbildung und Temperaturminimum der Grünfilmbildung; sowie
 wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer in der Polyamidsäure-Lösung löslich ist und in einer Menge von 0,5% bis 10 Gew.-% des zusammengenommenen Gewichts der Komponenten (a) und (b) vorliegt.

2. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Imidierungstemperatur des veresterten Polyamidsäure-Oligomers (b) 140°C oder mehr beträgt.

3. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer zwei bis sieben repetierende Einheiten hat.

4. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyamidsäure-Lösung (a) aus dem Reaktionsprodukt gebildet wird von:

einem Tetracarbonsäuredianhydrid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:
 Pyromellithsäuredianhydrid, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,2',3'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, Naphthalen-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid, Naphthalen-1,4,5, 8-tetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-Oxydiphthalsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid, 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfid, Bis(3,4-Dicarboxyphenyl)methandianhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propandianhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluorpropan, 2,6-Dichlor-naphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,7-Dichlornaphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Tetrachlornaphthalen-1,4,5,8-tetracarbonsäuredianhydrid, Phenanthren-8,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid und Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid sowie Kombinationen davon; sowie

einem Diamin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 1,2-Diaminobenzol, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan, 4,4'-Diaminodiphenylpropan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, 3,4'-Diaminodiphenylether, 4,4'-Diaminodiphenylether, 2,6-Diaminopyridin, Bis(3-aminophenyl)diethylsilan, 4,4'-Diaminodiphenyldiethylsilan, Benzidin, 3,3'-Dichlorbenzidin, 3,3'-Dimethoxybenzidin, 4,4'-Diaminobenzophenon, N,N-Bis(4-aminophenyl)-n-butylamin, N,N-Bis(4-aminophenyl)methylamin, 1,5-Diaminonaphthalen, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 4-Aminophenyl-3-aminobenzoat, N,N-Bis(4-aminophenyl)anilin, Bis(p-beta-amino-t-butylphenyl)ether, p-Bis-2-(2-methyl-4-aminopentyl)benzol, p-Bis(1,1-dimethyl-5-aminopentyl)benzol, 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol, m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenyletherphosphinoxid, 4,4'-Diaminodiphenyl-N-methylamin, 4,4'-Diaminodiphenyl-N-phenylamin und Kombinationen davon.

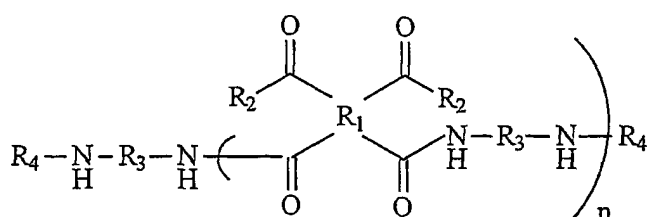
5. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyamidsäure-Lösung (a) ein polares aproti-

sches Lösemittel aufweist.

6. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) gebildet wird aus dem Reaktionsprodukt von:

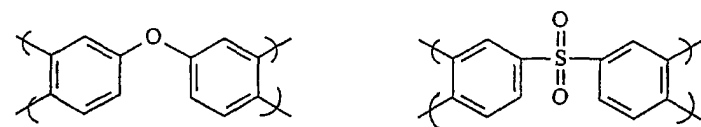
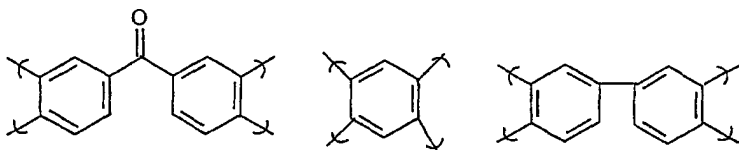
einem Tetracarbonsäuredianhydrid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Pyromellithsäuredianhydrid, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-Oxydiphthal-säuredianhydrid, 2,3,2',3'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetracarbonsäuredianhydrid, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methandianhydrid, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propansäuredianhydrid und Kombinationen davon; sowie einem Diamin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Diaminobenzophenon, und 4,4'-Oxydianilin, 3,4'-Oxydianilin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 2,2-Bis(4-aminophenyl)propan, 4,4'-Diaminodiphenylpropan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, Bis(3-aminophenyl)diethylsilan, 4,4'-Diaminodiphenyldiethylsilan, Benzidin, 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol, p-Diaminodiphenylacetylen, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl, 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl, 1,3-Bis(3-aminophenoxy)-5-cyanobenzol und Kombinationen davon.

7. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) die allgemeine Formel hat:



worin n 2 bis 20 beträgt,

worin jedes R₁ unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

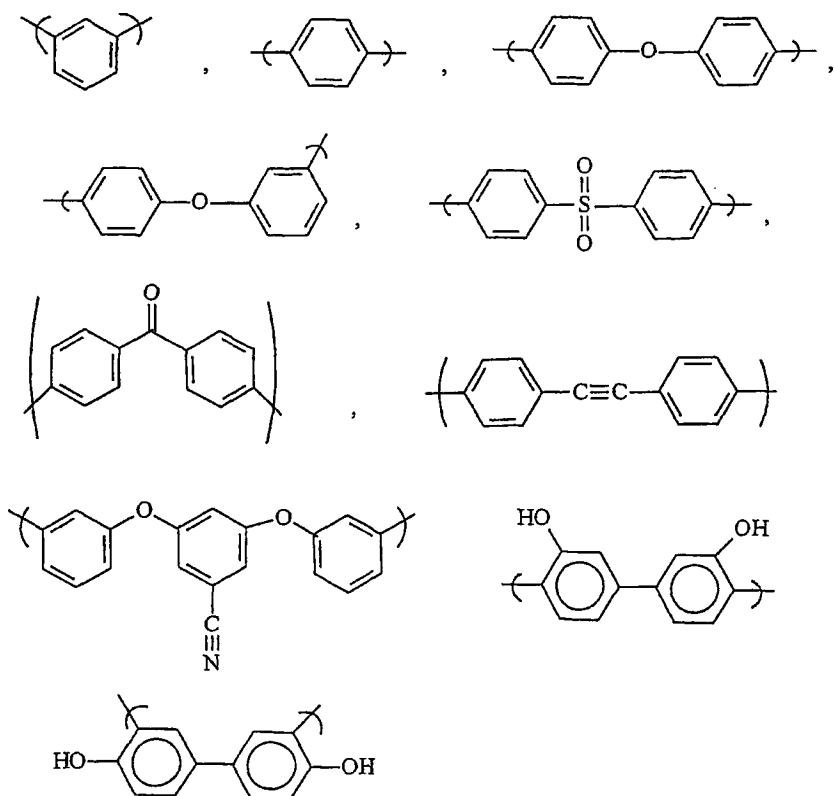


worin jedes R₂ unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

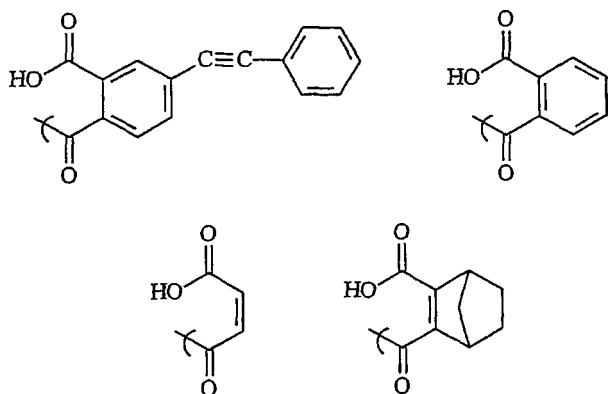
{OH, {O-CH₃, {O-C₂H₅,
{O-C₃H₇, {O-C₄H₉, {O-C₅H₁₁,
{O-C₆H₁₃, {O-C₇H₁₅

unter der Voraussetzung, dass nicht mehr als 90% der R₂-Gruppen-OH-Gruppen sind:

worin jedes R₃ unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

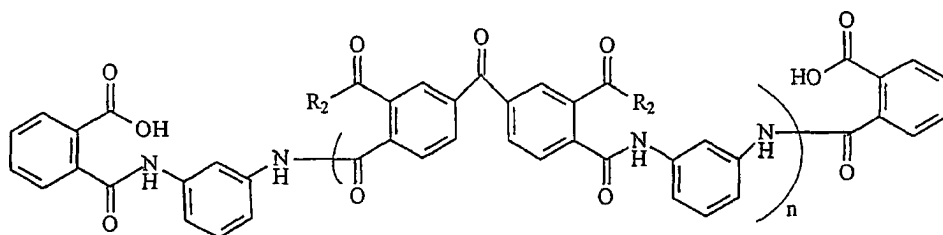


und
worin jedes R_4 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus



unter der Voraussetzung, dass das Oligomer mindestens zwei vernetzbare Gruppen hat, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Carbonyl-, Cyano-, Hydroxy-, Alkin-, Maleinimid-, Norbornen- und Sulfonyl-Gruppen.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer die Formel hat:



worin n 2 bis 7 beträgt, jedes R₂ eine Gruppe ist, die unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethoxy- und Hydroxy-Gruppen unter der Voraussetzung, dass nicht mehr als 90% der R₂-Gruppen Hydroxy-Gruppen sind.

9. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Reaktionsprodukt erhalten wird durch chemi-

sche Umwandlung unter Einsatz einer Temperatur der Gelfilmbildung zwischen etwa 15° und 125°C.

10. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Temperatur der Gelfilmbildung mindestens 60°C beträgt.

11. Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das veresterte Polyamidsäure-Oligomer (b) in einer Menge von 1,0 bis 3 Gew.-% des zusammengenommenen Gewichts der Komponenten (a) und (b) vorliegt.

12. Erzeugnis, aufweisend einen Film, hergestellt aus der Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1.

13. Erzeugnis, aufweisend:
ein Polyimidfilm-Substrat, wobei das Substrat mindestens eine Oberfläche darstellt;
wobei das Polyimidfilm-Substrat die Polyimidzusammensetzung nach Anspruch 1 hat; sowie
eine mit mindestens der einen Oberfläche verbundene Metallschicht.

14. Erzeugnis nach Anspruch 13, wobei die Metallschicht mit dem Polyimidfilm-Substrat mit Hilfe eines Klebmittels verbunden ist.

15. Erzeugnis nach Anspruch 13, wobei die Metallschicht auf die Polyimidfilmoberfläche aufgesputtert oder elektrochemisch aufgetragen ist.

16. Erzeugnis nach Anspruch 13 mit einer Schälfestigkeit von mindestens 14 N/cm (8 pli), ermittelt unter Anwendung der Methode 2.4.9 des "IPC Peel Strength, Flexible Printed Wiring Materials", Überarbeitung C, Methode B und indem ein Acryklebmittel verwendet wird.

17. Erzeugnis nach Anspruch 15 mit einer Schälfestigkeit von mindestens 21 N/cm (12 pli), ermittelt unter Anwendung der Methode A IPC TM-650.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen