

含嘧啶聚酰亚胺的制备及其粘结性能*

郭海泉^{1,2} 姚海波¹ 马晓野¹ 邱雪鹏¹ 高连勋^{1**}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022) (² 中国科学院大学 北京 100049)

摘要 综合2,5-二氨基基嘧啶(PRM)的刚性结构特征和配位化学特征以及二苯醚二胺(ODA)的柔性结构特征,制备出一系列性能可控的含嘧啶聚酰亚胺。含嘧啶聚酰亚胺的玻璃化转变温度、热稳定性、拉伸强度和模量等,均随聚酰亚胺中PRM比例的升高而增加。但热膨胀系数却随PRM比例的增加而降低,当PRM和ODA的比例为1:1时,热膨胀系数为 $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与铜箔的热膨胀系数一致,可与铜箔形成尺寸稳定的无胶挠性覆铜板;同时,这一比例的含嘧啶聚酰亚胺与铜箔的粘结强度也达到最高($17.3 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$)。这种含嘧啶聚酰亚胺的性能可以满足无胶挠性印制电路对基底膜材料的尺寸稳定性和粘结性能的要求。

关键词 聚酰亚胺, 二苯基嘧啶, 粘结强度, 柔性覆铜板

聚酰亚胺(PI)是一类具有很高机械性能、热稳定性和化学稳定性及较低的介电常数的绝缘高分子材料,在航空航天工业、微电子工业、太阳能电池等诸多领域获得了广泛应用^[1~3]。在微电子工业中,聚酰亚胺主要用作挠性印制电路(FPC)的基底膜材料^[4]。传统FPC为聚酰亚胺/胶黏剂/铜箔构成的三层挠性覆铜板结构。胶黏剂层通常为环氧树脂,其耐热性和尺寸稳定性较差,高温时易降解失效,致使线路板剥离分层^[5]。近年来发展的新型FPC不再使用胶黏剂,仅由聚酰亚胺和铜箔两层构成^[6,7]。应用于两层覆铜板(2FCCL)的聚酰亚胺薄膜要同时满足尺寸稳定性和粘结强度的要求^[8]。因此要求PI的热膨胀系数(CTE)与铜箔($\text{CTE} = 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)一致。而大多数聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数为 $40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 80 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 不能满足要求。在PI分子结构中引入刚性棒状结构是降低PI热膨胀系数的有效方法,但刚性棒状结构的引入将使聚酰亚胺与铜箔的粘结强度降低^[9]。针对这一问题本文应用含嘧啶结构的刚性结构二胺(PRM)制备出一系列性能可控的含嘧啶聚酰亚胺。刚性的二苯基嘧啶结构可使聚酰亚胺的热膨胀系数有效降低;同时,嘧啶基团与Cu的配位作用将增强聚酰亚胺与铜箔的粘结强度^[10]从而达到性能要求。

1 实验部分

1.1 试剂

$3,3',4,4'$ -联苯二酐(BPDA)由石家庄海精精细化学品有限公司提供,使用前250℃烘干4 h。 $4,4'$ -二苯醚二胺(ODA)购自常州阳光药业有限公司,直接使用。 N,N' -二甲基乙酰胺(DMAc)购自天泰试剂有限公司,使用前经氯化钙干燥,减压蒸馏。2,5-二(4-氨基苯基)嘧啶(PRM)本实验室自制^[11]。

1.2 仪器

动态热机械性能分析仪(DMTA, Rheometric Scientific Inc. 加热速率5 K/min, 频率为1 Hz)。热重分析仪(TGA, PerkinElmer TGA-2, 加热速率10 K/min, 氮气)。力学试验机(INSTRON-1121型电子万能试验机, 拉伸速率5 mm/min, 样品条50 mm × 10 mm, 测试结果为5条测试样品条的平均值, GB/T 1040.1-2006)。广角X射线衍射(WAXD, BRUKER D8 ADVANCE, CuK α X射线, 40 kV, 200 mA, 波长0.154 nm)。剥离强度测试仪(CECO公司TA-630, 样品条3 mm × 10 mm, 90°剥离, IPC-TM650 2.4.9)。热机械分析仪(TMA, TA公司Q400, 拉伸模式, 5 K/min, 恒定负载5 g)。扫描电镜(XL30 ESEM FEG SEM, FEI

* 2014-08-18 收稿, 2014-09-11 修稿; 国家自然科学基金(基金号51373164)资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: lxgao@ciac.ac.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2015.14276

company), 样品经表面喷金处理.

1.3 聚酰胺酸的合成

聚酰胺酸由联苯二酐和等摩尔量的2种芳香二胺(PRM和ODA)在DMAc中无规共聚获得,如图1所示.2种二胺PRM:ODA的比例为10:0,7:3,5:5,3:7,0:10.典型过程是:在氮气氛下,将2.00 g(0.010 mol)的ODA和2.62 g(0.010 mol)的PRM加入到42.8 mL的DMAc中.室温搅拌,2种二胺溶解后,分批加入2.94 g(0.020 mol)的BPDA.继续在氮气氛下,室温搅拌24 h,形成极黏稠的聚酰胺酸溶液.

1.4 聚酰亚胺薄膜及双层覆铜板的制备

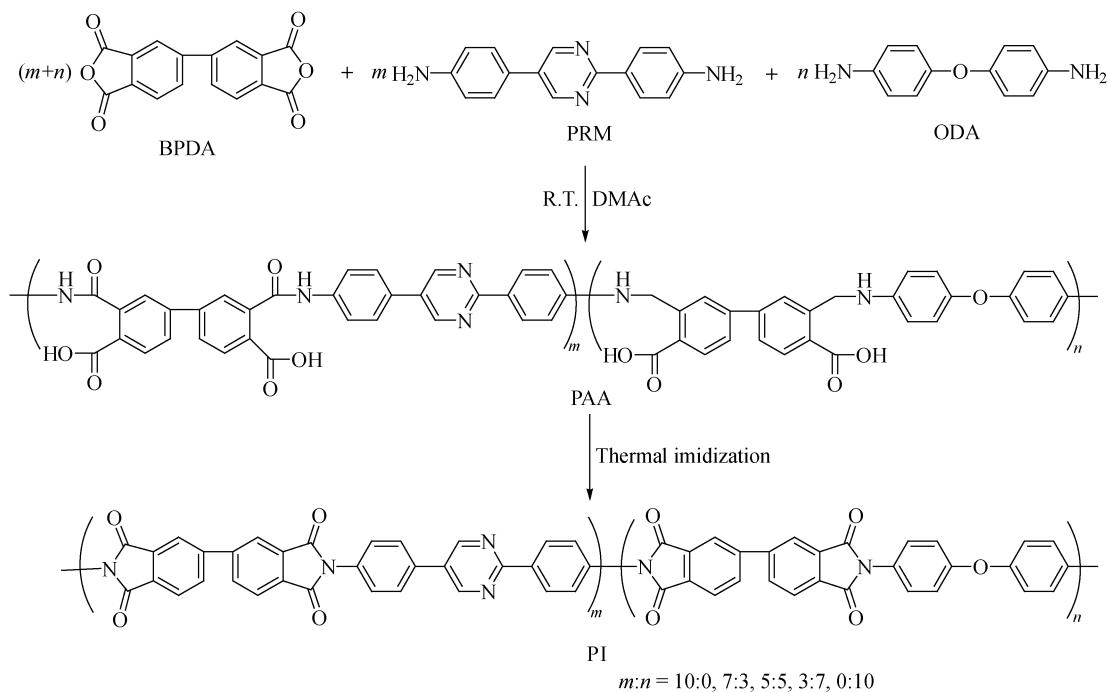
将上述聚酰胺酸溶液分别涂覆于玻璃板或铜箔上,80 °C加热8 h后转移入真空烘箱,并按如下程序热亚胺化:100 °C/1h、150 °C/1h、200 °C/1h、250 °C/1h、300 °C/1h和350 °C/1h.降至室温后,涂覆于铜箔上的薄膜,即构成双层覆铜板.涂覆于玻璃板上的薄膜经热水浸泡,剥离后即为聚酰亚胺薄膜.

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺的合成采用传统的两步法(示意图1所示)^[12].即,先将等当量二酐和二胺聚合获得聚酰胺酸,涂覆于玻璃板或铜箔上,加热亚胺化,

获得聚酰亚胺.为防止铜箔在加热过程中的氧化,双层覆铜板的程序升温热亚胺化过程在真空烘箱中进行.联苯二酐(BPDA)与2种不同比例芳香二胺聚合,获得无规共聚的聚酰亚胺.2种芳香二胺为具有刚性、棒状、共轭结构的2,5-二氨基苯基嘧啶(PRM)和具有柔性结构的二苯醚二胺(ODA).在同一聚酰亚胺分子内同时包含刚性和柔性2种结构链节,有望实现聚酰亚胺性能的有效调控.依据所用2种二胺比例:PRM:ODA=10:0,7:3,5:5,3:7,0:10,相应聚合物标记为PRM-PI,P7,P5,P3,ODA-PI.这些聚酰亚胺的FTIR谱图如图1所示.5种聚酰亚胺均在1772 cm⁻¹,1705 cm⁻¹出现特征吸收峰,分别对应聚酰亚胺C=O的对称伸缩振动和非对称伸缩振动.同时,C—N—C振动和酰亚胺环振动的特征吸收峰出现在1348 cm⁻¹和1074 cm⁻¹,而在3500~2800 cm⁻¹处对应的酰胺键的吸收消失,这些特征吸收表明已经形成了聚酰亚胺的主链结构且亚胺化完全.与ODA-PI相比,PRM-PI在1580 cm⁻¹和795 cm⁻¹出现明显的特征峰,这对应为嘧啶环上C=N伸缩振动和碳氢的弯曲振动.在共聚物中,这两个特征峰随PRM比例增加而显著,因此,嘧啶二胺已经被成功的聚合到聚酰亚胺的主链结构中.



Scheme 1 Synthesis of the PIs derived from BPDA, PRM and ODA

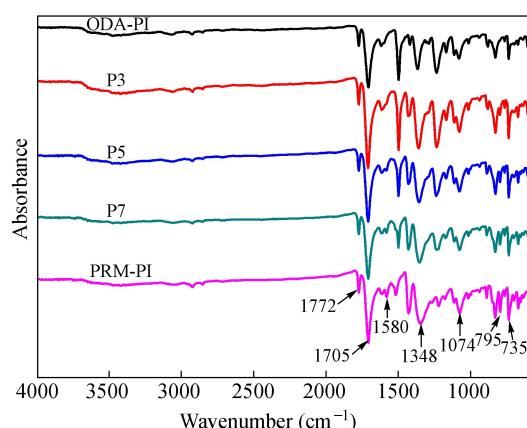


Fig. 1 FTIR spectra of PI films

2.2 聚酰亚胺的热性能

所制备聚酰亚胺热性能经由 DMTA, TGA 分析获得. 动态力学储能模量(E')、损耗因子($\tan\delta$)以及热失重与温度关系分别在图 2, 图 3, 图 4 中给出.

如图 2 所示, P7, P5, P3 和 ODA-PI 的储能模量(E')在玻璃化转变温度之后突然降低, 变化幅度接近两个数量级. 这是因为这些聚酰亚胺均具有柔性的二苯醚主链结构. 而 PRM-PI 的 E' 曲线完全不同, E' 仅呈现小幅降低. PRM-PI 为刚性二胺 PRM 和联苯二酐的均聚物, 分子主链不含柔性基团, 趋向于形成刚性棒状聚合物主链. 此外, 较高的后处理温度(350 °C 亚胺化)增强了这种线性刚性的链段间的相互作用(电荷转移复合物)形成了近似结晶的局部有序, 即物理交联导致链段运动受限^[13].

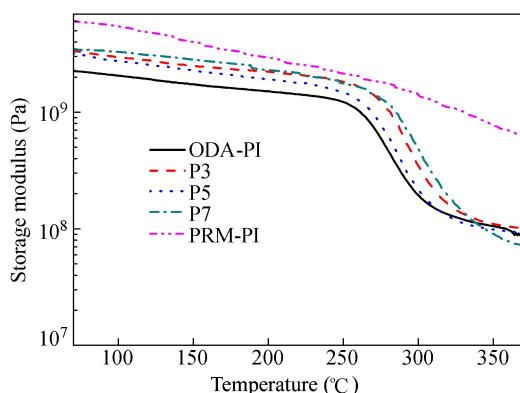


Fig. 2 Storage modulus of PI films as a function of temperature

如图 3 所示, 在 250 °C 到 400 °C 之间, 这些聚合物出现 α 转变, 即玻璃化转变(T_g). 仅含柔性结构二胺的 ODA-PI 在 286 °C 出现明显的 α 转

变. ODA-PI 中的二苯醚结构可以自由旋转, 增加了分子链段运动, 降低了聚合物 T_g , 具有最低的 T_g ^[14]. 而具有刚性主链结构的聚酰亚胺 PMR-PI 在 355 °C 出现并不明显的 α 转变, 显示出玻璃化转变松弛不显著. 这种刚性主链结构具有很高的旋转能垒, 因此体现出最高 T_g . 共聚物 P3, P5, P7 的 T_g 位于 ODA-PI 和 PMR-PI 的 T_g 之间, 且随着刚性结构二胺 PRM 比例的增加, T_g 相应增高.

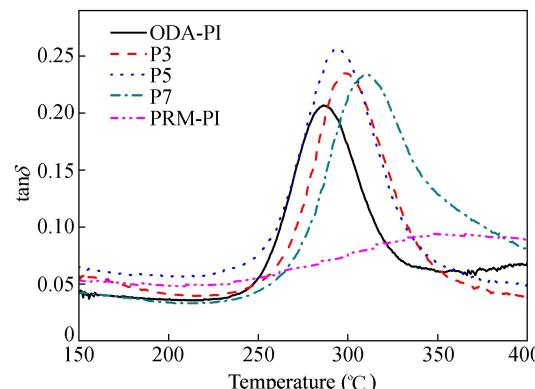


Fig. 3 Tanδ of PI films as a function of temperature

热稳定性是键能的函数, 当温度增加到化学键断裂的共振能, 聚合物发生降解. 系列聚酰亚胺具有全芳香的主链结构, 因而表现出很好的耐热性. 特别是, 二胺 PRM 中二苯基嘧啶结构是三芳环共轭分子, 离域电子分布在 3 个芳环结构上, 具有很高的键能, 致使聚酰亚胺 PRM-PI 具有很高的热稳定性^[15], 其 5% 热分解温度(T_d^5)达到 580 °C(图 4), 高于聚酰亚胺 ODA-PI 的 T_d^5 (553 °C). 共聚物中随着 PRM 的增加, T_d^5 温度逐渐上升, 聚酰亚胺 P3, P5 和 P7 的 T_d^5 分别为 559 °C, 561 °C 和 566 °C. 因此, PRM 的引入增加了聚酰亚胺的热稳定性.

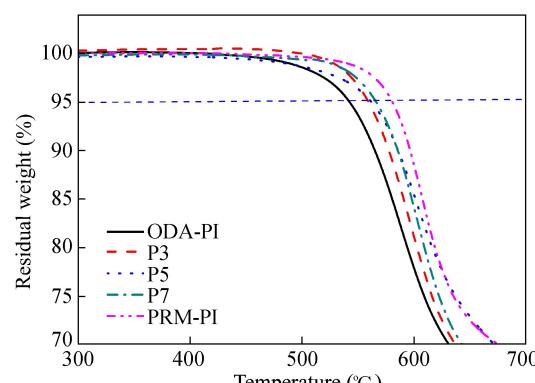


Fig. 4 TGA curves of polyimides

2.3 机械性能及 XRD 分析

系列聚酰亚胺薄膜的机械性能见表 1. PRM-PI 具有最高的拉伸强度(267 MPa)和初始模量(4.69 GPa). 二胺 PRM 是 3 个芳环全对位连接的刚性共轭芳香结构,使 PI 链有序排列,增加了聚合物链的刚性,增强了分子间相互作用. ODA 二

胺是 2 个苯环可自由旋转的弯曲状分子. ODA 结构增加了聚酰亚胺链的柔顺性,降低了拉伸强度(108 MPa)和模量(2.05 GPa). 共聚聚酰亚胺的拉伸强度和模量介于两者之间,且随着 PMR 二胺含量增加,强度和模量增加.

Table 1 Properties of polyimide films

Samples	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	CTE ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	Peel strength (N·cm $^{-1}$)
PMR-PI	267	4.69	1.14	3.90
P7	214	3.75	8.42	8.20
P5	212	3.75	17.5	17.3
P3	182	3.04	26.3	17.2
ODA-PI	108	2.05	49.3	15.8

聚酰亚胺中刚性二胺和柔性二胺形成不同状态的分子链堆积,这种现象可由广角 X 射线衍射得到印证. 从图 5 可知, ODA-PI 在 $2\theta = 20^\circ$ 左右出现一个很弱而宽的弥散衍射峰,这是典型的无定型为主的形态. 而 PRM-PI 出现 2 个明显的衍射峰,一个尖衍射峰($2\theta = 22.5^\circ$)和一个宽衍射峰($2\theta = 25^\circ$). 尖锐的衍射峰,表明分子结构中存在显著的结晶有序排列. 高度刚性棒状的 PRM 分子在聚酰亚胺的主链中,引起 PI 链的局部有序排列,线性的主链结构和高强度的后处理也促进致密而有序的分子堆积. 尖锐的衍射峰和宽峰的共同存在,表明聚酰亚胺中结晶并不完整,也存在较大的非结晶部分,且两相差别明显. 共聚 PI 中,随 PMR 比例降低,结晶衍射峰强度降低,表明共聚物的有序度在 2 种均聚物之间.

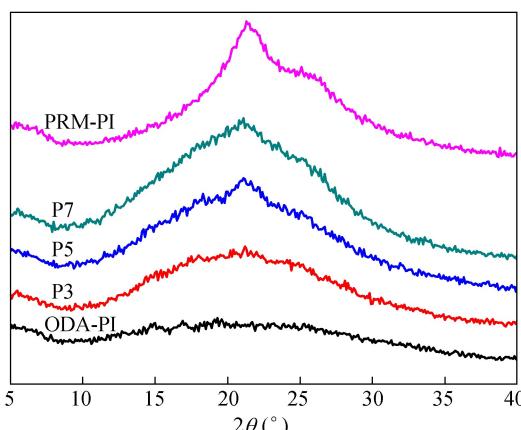


Fig. 5 The WAXD diffraction patterns of PI films

2.4 尺寸稳定性

聚酰亚胺薄膜的尺寸稳定性可以由线性热膨胀系数(CTE)描述^[16]. 由热机械分析仪(TMA)测

得的聚酰亚胺薄膜的 CTE 如表 1 所示. CTE 主要取决于聚合物的化学结构和分子链间相互作用,刚性的分子链和高的堆积密度使聚酰亚胺呈现低的热膨胀系数^[17]. 含 PRM 的聚酰亚胺主链呈现出刚性和线性,导致分子面内取向度增强,CTE 仅为 $1.14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 而柔性的 ODA-PI 的 CTE 为 $49.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 要高于 PRM-PI 或者共聚型的聚酰亚胺. 共聚物 P3, P5 和 P7 的 CTE 在 2 种均聚物之间,且与聚合物主链的刚性顺序一致,共聚物中 PRM 增多,CTE 逐渐降低. 其中,共聚物 P5 的 CTE 为 $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,与普通铜箔的 CTE($17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)一致. 因此,由聚酰亚胺 P5 与铜箔构成的覆铜板预期有很高的尺寸稳定性,可以满足应用需求.

2.5 与铜箔的粘结性能

所制备的双层覆铜板的剥离强度在剥离强度测试仪进行,聚酰亚胺膜和铜箔以 90° 方向拉开,剥离强度值如表 1 所示. 在双层覆铜板中,ODA-PI 的剥离强度为 $15.8 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$,PRM-PI 的剥离强度仅为 $3.90 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$. 这是因为 ODA-PI 链段具有非常高的柔顺性和活动性,增加了界面层和近界面层中 PI 的分子缠结,增强了界面间的粘结强度以及 PI 膜自身的内聚强度^[18]. 有趣的是,共聚物 P5 的剥离强度要高于 2 种均聚物,达到最高的剥离强度 $17.3 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$. 这表明,PRM 二胺的引入,在确保一定链柔顺性前提下,增加了粘结强度; ODA 的柔性结构与 PRM 的刚性结构及化学特征的合理组合,可以使聚酰亚胺获得与铜箔一致的热膨胀系数,而且与铜箔之间展示出很高的粘结强度. 可能原因在于:一方面由于 ODA 的柔性链的存在,促使界面处 PI 的边界层内聚强度的增

强;另一方面,嘧啶氮原子和金属离子的配位作用,致使界面处形成复合物,增加了粘结强度^[19]。已有一些文献报道,等离子处理后的聚酰亚胺表面修饰一些含氮杂环基团,可使粘结强度大幅增加^[20~22]。

图6显示了聚酰亚胺从铜箔表面剥离以后,PI面和Cu面的电镜照片。可以看到,ODA-PI覆铜板在剥离以后,一些球形粒子(可被看做金属或金属化合物)出现在PI膜的表面(图6(d))^[23];同时,一些鳞片状的PI散落在铜箔的表面(图6(a))。这表明,剥离主要发生在界面处。这种剥离模式为界面粘结剥离^[26]。PI的剥离面出现的泡孔源于PI和铜界面处残余的溶剂DMAc和低分子副产物在挥发时形成气化中心,在界面处气体积聚成泡孔^[24]。泡孔结构的出现既表明了边界层存在粘结缺陷,同时也说明了PI边界层具有较高的内聚能强度^[25]。

相反,在PRM-PI的剥离PI膜表面没有明显的球形粒子(图6(f)),铜箔表面则出现大量鳞片状PI,且有多层PI叠加(图6(c)),这表明剥离发

生在界面附近的PI层内,这种剥离模式为内聚剥离^[26]。聚酰胺酸溶液在铜箔表面凝胶成膜的过程中,分子链优先平行取向于铜箔表面。高刚性的PMR-PI分子链在面内高度取向,分子的取向和有序结构致使薄膜在厚度方向的内聚强度和模量降低,在界面处的PI层内出现“弱边界层”而不会出现泡孔结构^[26]。而薄膜与铜箔界面附近存在的“弱边界层”会加剧薄膜在这一区域的内聚强度与本体拉伸强度的差别。剥离极易发生在这一弱边界层,致使PMR-PI与铜箔的剥离强度降低。

而对于共聚聚酰亚胺P5,可以看到,与ODA-PI相比更多的片状PI出现在剥离的铜表面(图6(b)),PI面出现清晰的泡孔结构(图6(e))。表明共聚的P5与铜箔的剥离发生在很接近PI/Cu界面的区域。因此,更可能的剥离模式是综合了2种均聚物特征。在共聚物中由于ODA-PI在界面处的粘结缺陷和PRM-PI在边界层的内聚能降低都在共聚的PI中被克服。共聚的PI的内聚强度和PI/Cu间的粘结强度同时被增强。这两个因素的综合,提高了粘结强度。

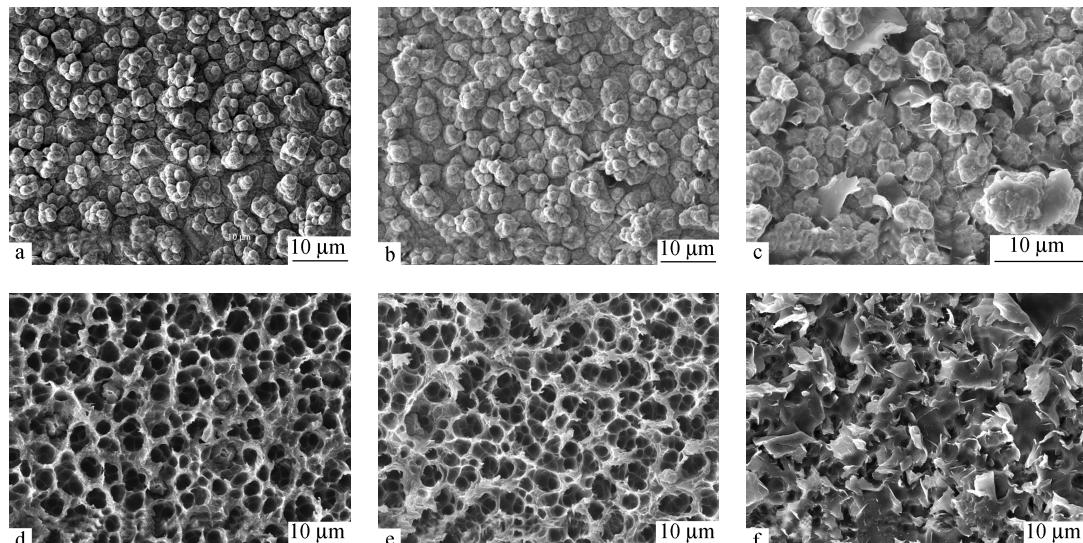


Fig. 6 Surface scanning electron micrographs of delaminated copper and PI from flexible copper-clad laminates: (a) copper side surface of ODA-PI/Cu, (b) copper side surface of P5/Cu, (c) copper side surface of PRM-PI/Cu, (d) PI film side surface of ODA-PI/Cu, (e) PI film side surface of P5/Cu and (f) PI film side surface of PRM-PI/Cu

3 结论

聚酰亚胺中引入含嘧啶的刚性结构二胺,可使热膨胀系数的降低同时,体现出对铜的高强度粘结。当刚性二胺PRM和柔性二胺的比例为1:1时,聚酰亚胺的CTE恰好与铜箔相等。而此时聚

酰亚胺与铜箔的粘结强度也达到了最高值,实现了聚酰亚胺性能的高效调节。因此,本文研究的含嘧啶的聚酰亚胺能够满足双层覆铜板基底膜的尺寸稳定性和粘结性能的要求,有望在微电子行业得到应用。

REFERENCES

- 1 Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimide: Chemistry, Relationship between Structure and Properties and Materials(聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料), 2nd ed(第二版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2012. 1 ~ 5
- 2 Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J Y, Ha C S. Prog Polym Sci, 2012, 37: 907 ~ 974
- 3 Ding M X. Prog Polym Sci, 2007, 32: 623 ~ 668
- 4 Ree M. Macromol Res, 2006, 14: 1 ~ 33
- 5 Noh B I, Yoon J W, Jung S B. Int J Adhes Adhes, 2010, 30 : 30 ~ 35
- 6 Yamaguchi H. J Photopoly Sci Tech, 2003, 16: 233 ~ 236
- 7 Jang W, Seo M, Seo J, Park S, Han H. Polym Int, 2008, 57: 350 ~ 358
- 8 Ho S W, Wang T H, King J S, Chang W C, Cheng R P, Hung A. J Appl Polym Sci, 1993, 47: 1057 ~ 1064
- 9 Chen H L, Ho S H, Wang T H, Chen, K. M, Pan J P, Lang S M, Hung A. J Appl Polym Sci, 1994, 51: 1647 ~ 1652
- 10 Yu J, Ree M, Shin T J, Park Y H, Cai W, Zhou D, Lee K W. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 491 ~ 499
- 11 Xia Aixiang(夏爱香), Lv Guanghua(吕光华), Qiu Xuepeng(邱雪鹏), Ding Mengxian(丁孟贤), Gao Lianxun(高连勋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (2): 207 ~ 211
- 12 Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimide: Monomer Synthesis, Polymerization Method and Material Preparation(聚酰亚胺:单体合成、聚合方法及材料制备). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2011. 723 ~ 724
- 13 Song G L, Wang D M, Zhao X G, Dang G D, Zhou H W, Chen C H. High Perform Polym, 2013, 25: 354 ~ 360
- 14 Cheng Zenghan(程曾汉), Wang Xinyu(王鑫宇), Zhang Qinghua(张清华). Acta Polymetica Sinica(高分子学报), 2012, (8): 895 ~ 901
- 15 Johnes I B. Chem Eng Data, 1962, 7: 277 ~ 278
- 16 Numata S, Fujisaki K, Kinjo N. Polymer, 1987, 28: 2282 ~ 2288
- 17 Fan Futing(范福庭), Zhu Xiaohua(朱小华), Shen Xiaocheng(沈晓成). Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程), 2013, 29: 166 ~ 174
- 18 Miwa T, Tawata R, Numata S. Polymer, 1993, 34: 621 ~ 624
- 19 Yang X J, Li H X, Xu Z L, Li H Y, Ren Z G, Lang J P. Cryst Eng Commun, 2012, 14: 1641 ~ 1652
- 20 Ku C K, Ho C H, Lee Y D. J Adhes Sci Technol, 2005, 19: 909 ~ 925
- 21 Kim H J, Park Y J, Choi J H, Han H S, Hong Y T. J Ind Eng Chem, 2009, 15: 23 ~ 30
- 22 Ang A K S, Kang E T, Neoh K G, Tan K L, Cui C Q, Lim T B. Polymer, 2000, 41: 489 ~ 498
- 23 Choi J Y, Dong W, Kim Y H. Colloid Surface A, 2008, 313 ~ 335
- 24 Zhuang Y B, Gu Y. J Macromol Sci B, 2012, 51: 2157 ~ 2170
- 25 Ikeda S, Yanagimoto H, Akamatsu K, Nawafune H. Adv Funct Mater, 2007, 17: 889 ~ 897
- 26 Brewis D M. Int J Adhes Adhes, 1993, 13: 251 ~ 256

Synthesis and Adhesion Properties of Polyimides Containing Diphenylpyrimidine

Hai-quan Guo^{1,2}, Hai-bo Yao¹, Xiao-ye Ma¹, Xue-peng Qiu¹, Lian-xun Gao^{1*}

(¹State Key Lab of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract A series of novel polyimide (PI) copolymers with tailored properties were synthesized via the poly-(amic acid)s (PAAs) from the reaction of 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride with 4,4'-oxydianiline (ODA) and 2,5-bis(4-aminophenyl) pyrimidine (PRM). PRM has an extended conjugated rigid rodlike structure containing the pyrimidine group. The effects of the content of PRM on thermal and mechanical properties of the copolymers were investigated. Their glass transition temperatures and the temperatures of 5% weight loss were evidently improved with increase of the molar ratio of PRM to ODA. The tensile strength and modulus of the copolymer films were increased in accordance with the order of the rigidity of the polymer backbones. The value of the coefficient of thermal expansion (CTE) gradually decreased as the PRM content increased. At a molar ratio of PRM to ODA of 1:1, the CTE values of the PI was $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, which was the same value as that of the copper foil. The two-layer flexible copper-clad laminates (FCCLs) were prepared by coating these PAAs solutions onto copper foils and then imidizing thermally. The adhesion strength of polyimide/copper laminate showed peaky curve with the increase of PRM content. While a molar ratio of PRM to ODA at 1:1, the 90°-peel strength of the laminate reached a maximum value of $17.3 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$. The flexible structure of ODA and the chemical nature of PRM lead to two-layer FCCL with high adhesion strength as well as thermal-dimensional stability. Furthermore, scanning electron microscope was employed to determine the fracture surface morphology of PI/copper joints.

Keywords Polyimide, Diphenylpyrimidine, Adhesion strength, Flexible copper-clad laminate

* Corresponding author: Lian-xun Gao, E-mail: lxgao@ciac.ac.cn