http://pmse.scu.edu.cn

杂萘联苯双马来酰亚胺封装基板材料的制备与性能

牛慧敏，李战胜，宗立率
(大连理工大学 化工学院 高分子材料系，辽宁 大连 116024)

摘要：针对高精密度电子芯片对封装基板材料耐热性不断提出新的要求，合成了一种杂萘联苯双马来酰亚胺(DHPZBMI)和新型固化剂二烯丙基联苯二酚(DABP)来制备高耐热性封装基板材料。通过熔融共混的方式，使用DHPZBMI、DABP与苯并噁嗪(BOZ)改性商用N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺(BDM)树脂，并采用与玻璃纤维布热压的方式制备出复合材料。通过差示扫描量热分析和红外光谱研究了树脂体系的固化过程，同时，进行了流变性能、热性能、力学性能等测试。研究结果表明，体系有宽温域(>100 ℃)加工窗口，5%热失重温度($T_{5\%}$)高于395 ℃，有良好的热稳定性。DHPZBMI的加入有效提高了树脂体系的耐热性，25%的DHPZBMI摩尔添加量使得树脂体系的玻璃化转变温度(T_g)提高了20 ℃，且随DHPZBMI的增加而升高，最高达288 ℃。复合材料的T_g也呈现出相同的趋势，BDDB/GF-1的T_g高达314 ℃。其复合材料弯曲强度最高为821 MPa，弯曲模量达41.2 GPa，介电损耗低至0.011，热膨胀系数低于45×10^{-6} K^{-1}，与铜箔的剥离强度达1.025 N/mm。整个体系具有良好的综合性能，在封装基板领域具有广阔的应用前景。

关键词：双马来酰亚胺；烯丙基化合物；苯并噁嗪；共混改性；封装基板
中图分类号：TN604 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)01-0112-11

双马来酰亚胺(BMI)是一种以马来酰亚胺为活性端基的双官能团高性能树脂基体[1]，由于具有轻质高强、易加工、电性能优异、尺寸稳定性良好等特点[2~5]，已被应用于印制电路板和电子封装行业。但是BMI树脂存在脆性大、耐冲击能力较差、加工成型难等问题[6]，极大限制了其在电子封装行业的应用与推广。为此，国内外研究者对BMI进行了烯丙基化合物改性、橡胶改性、二元胺改性、合成新结构的BMI分子等多种方式改性[7~11]。但随着封装技术向晶圆级封装、2.5D/3D封装、系统级封装等方向不断发展以及半导体行业JEDEC级别性能要求的不断提高，制备高耐热、高可靠性的高性能封装材料成了当前研究的热点。Li等制备的双马来酰亚胺/酚醛/环氧(EP)三元树脂体系，当BMI的质量分数大于70%时，树脂体系玻璃化转变温度(T_g)高于250 ℃，可用来制备耐热性的电子封装模塑料[12]。Wang等制备的BMI/EP体系的储能模量为3250 MPa，是纯EP的1.3倍，BMI/EP的T_g为243 ℃，比纯EP提高了23 ℃，随着BMI含量的增加，EP的介电常数和介电损随之降低[13]。BMI的引入能提高BMI/EP的耐热性和介电性能，有望应用于高温电子封装材料。

杂萘联苯结构(DHPZ)扭曲、非共平面的分子结构能够破坏链段的规整性，降低大分子的结晶度，使得溶解性显著提升；还可以液体浇注、注塑成型，有良好的加工性；同时，刚性结构还赋予了其高耐热性的特点。DHPZ优异的性能已经在蹇锡高课题组制备的聚醚砜、聚醚酮、聚芳醚砜等一系列聚合物中得到证明[14]，所以本文将DHPZ引入到BMI中，弥补了BMI树脂的不足，制备了综合性能良好

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0270
收稿日期：2023-03-18
基金项目：国家自然科学基金-面上基金资助项目(52273065)；国家自然科学基金-青年基金资助项目(51903028)
通讯联系人：宗立率，主要从事聚芳醚电子材料研究，E-mail: zongls@dlut.edu.cn；
李战胜，主要从事高性能聚合物膜材料研究，E-mail: lizs@dlut.edu.cn

的杂萘联苯双马来酰亚胺（DHPZBMI）。同时，新型固化剂二烯丙基联苯二酚（DABP）与传统固化剂DABPA相比，其联苯结构可赋予BMI树脂更好的耐热性和尺寸稳定性。苯并噁嗪（BOZ）在高温开环产生的活性酚羟基可以与BMI树脂中的双键反应，形成综合性能更优异的高密度交联体系[15, 16]，用于BMI改性研究有着重要意义。

所以，本文针对高耐热高可靠性封装基板材料迫切需求，通过分子结构设计，合成了高耐热性的DHPZBMI，基于改性BMI/BOZ能互补性地结合各自优点，通过固化剂DABP将DHPZBMI，BDM和BOZ共聚固化，详细研究了DHPZBMI含量对封装基板力、热、综合服役性能的影响，以期制备综合性能优良的电子芯片用封装基板。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

4-(4-羟基苯基)-2,3-二氮杂萘-1-酮（DHPZ）、联苯二酚：大连宝力摩新材料有限公司；无水碳酸钾、对硝基氯苯：天津市博迪化工有限公司；甲苯：天津市富宇精细化工有限公司；N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、正庚烷、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、无水乙醇、水合肼、三氯化铁、乙二醇单甲醚、四氢呋喃、顺丁烯二酸酐（MA）、三乙胺、丙酮、乙酸钴、乙酸酐：天津市化学试剂二厂；BDM：湖北世能化工科技有限公司；BOZ：成都科宜高分子科技有限公司；溴丙烯：百灵威科机有限公司；十氢萘（DHN）：上海吉至生化科技有限公司。

1.2　制备过程

1.2.1　杂萘联苯结构双马来酰亚胺的制备

（1）DHPZDA的合成：参考文献报道[17]，通过DHPZ与对氯硝基苯进行扩链反应，经还原得到黄绿色针状结晶固体，即中间产物杂萘联苯结构二胺（DHPZDA）单体，收率达96.6%。反应式如Fig.1。

（2）DHPZBMI的合成：取21 g DHPZDA和10.3 g MA分别用DMAc溶解，DMAc用量不宜过多，刚好溶解完全药品即可；然后将DHPZDA溶液用恒压滴液漏斗逐滴加入到MA溶液中，在有搅拌、

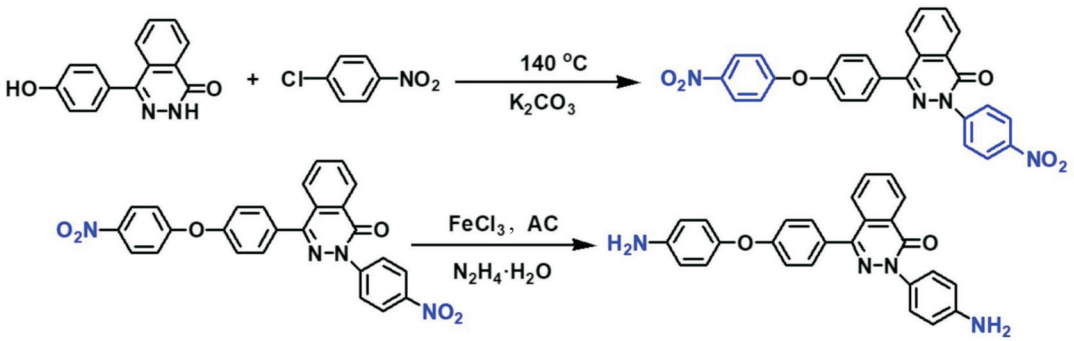


Fig. 1　Synthetic route of DHPZDA

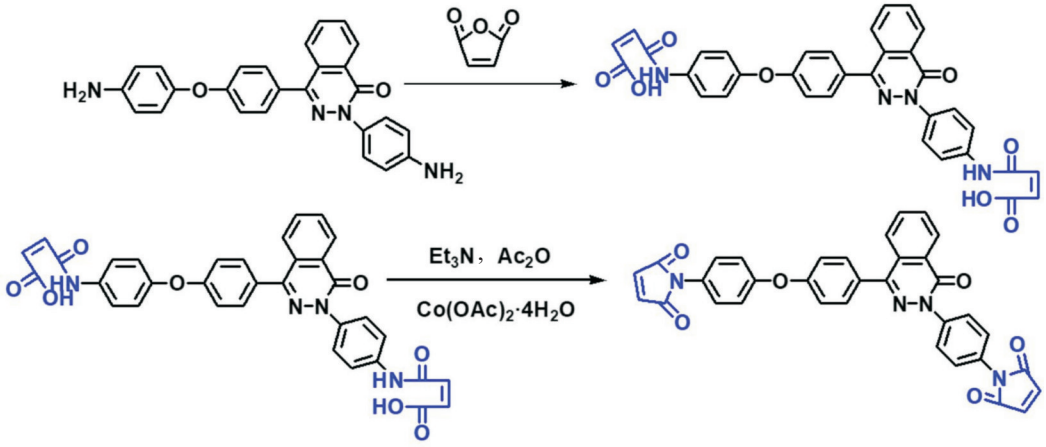


Fig. 2　Synthetic route of DHPZBMI

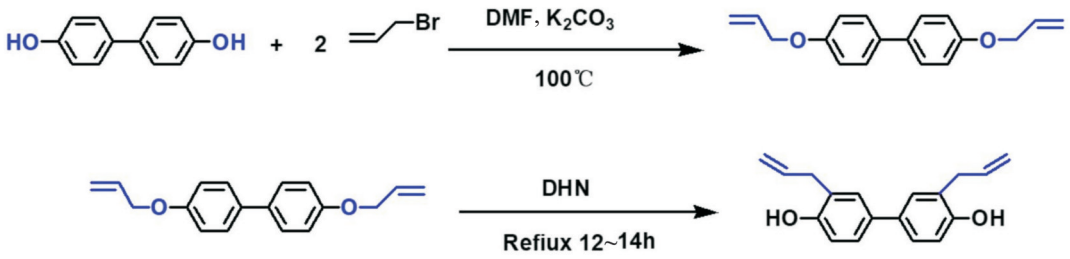


Fig. 3 Synthetic route of DABP

Tab. 1 Dosing table of the blending systems with different DHPZBMI contents

Samples	*n*(BDM)/mol	*n*(DHPZBMI)/mol	*n*(BOZ)/mol	*n*(DABP)/mol
BDDB-0	1	0	1	0.87
BDDB-0.25	1	0.25	1	1.0875
BDDB-0.5	1	0.5	1	1.305
BDDB-0.75	1	0.75	1	1.5225
BDDB-1	1	1	1	1.74

冷凝回流装置的三口瓶中30 ℃反应3 h。待体系成为黏稠黄色固体后进行过滤，用四氢呋喃、蒸馏水依次洗涤除杂，60 ℃真空干燥12 h，得到黄色中间产物双马来酰胺酸。

将上述中间产物全部加入装有电动加热搅拌器、冷凝装置的三口瓶中，再加入5 mL三乙胺和100 mL丙酮。在N_2气氛下升温至58 ℃后加入0.005 g乙酸钴和12 mL乙酸酐，当体系全部溶解后继续反应4 h。体系析出淡黄色固体则表示产物生成。用四氢呋喃、蒸馏水洗涤，干燥后可得到28.43 g黄色粉末DHPZBMI单体，产率为97.9%。通过液相测试其单体纯度大于97%。^{1}H-NMR（DMSO，δ）：8.48（1H），7.95~8.01（2H），7.80~7.86（3H），7.73~7.77（2H），7.47~7.51（2H），7.38~7.41（2H），7.19~7.26（8H）。反应式如Fig.2。

1.2.2 二烯丙基联苯二酚的制备：按照1:2.05:1.5的摩尔比在装有冷凝回流装置的三口烧瓶中加入联苯二酚、溴丙烯和无水碳酸钾，再加入适量溶剂DMF，N_2气氛下，100 ℃反应10 h。反应后的体系沉降在水中，然后用热水、无水乙醇洗涤3遍以上，干燥后得到的乳白色中间产物BABP。

按照BABP单体与十氢萘1 g:5 mL的比例，在装有冷凝装置的三口瓶中高温回流12~14 h，通过Claisen重排生成DABP。用正庚烷进行重结晶，得到较高纯度白色晶体DABP，收率达61.3%。^{1}H-NMR（DMSO，δ）：9.25~9.38（2H），7.21（4H），6.82（2H），5.99（2H），5.04（4H），3.31（4H）。具体反应式如Fig.3。

1.2.3 BDM/DHPZBMI/DABP/BOZ共混体系的制备：根据反应官能团数比，如Tab.1所示，*n*(BDM):*n*(BOZ)=1:1，*n*(BDM+DHPZBMI):*n*(DABP)=1:0.87，DHPZBMI按照*n*(DHPZBMI) :*n*(BDM)=0:1，0.25:1，0.5:1，0.75:1，1:1的摩尔比进行添加，5组体系分别命名为BDDB-0，BDDB-0.25，BDDB-0.5，BDDB-0.75和BDDB-1。称取4种物料在研钵里反复研磨，研磨均匀后，五组共混体系便可用于后续测试。

1.2.4 BDM/DHPZBMI/DABP/BOZ浇铸体的制备：将5组共混体系分别倒入模具，压实后放入110 ℃真空烘箱，当体系熔融成均匀的红棕色溶液后，进行真空脱气泡，待体系没有气泡冒出后放入马弗炉中固化。其固化工艺为160 ℃/2 h+190 ℃/2 h+220 ℃/2 h +250 ℃/2 h。固化结束后，自然冷却至室温，脱模后经预磨机处理得到符合DMA测试的标准样条。

1.2.5 复合材料的制备：以DMF为溶剂，配置质量分数为35%的四元共混树脂浸渍胶液，将胶液均匀地涂覆在32层电子级玻璃纤维布后，置于红外干燥箱中烘至表干，再在鼓风烘箱80 ℃烘2 h，最后在真空烘箱80 ℃烘2 h，获得改性BMI树脂玻纤预浸

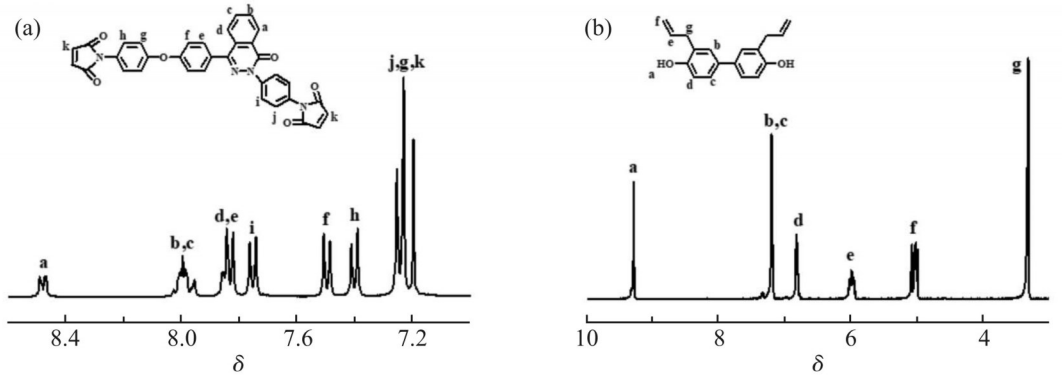


Fig. 4 ^{1}H-NMR spectra of (a)DHPZBMI and (b)DABP

料。把预浸料放入提前预热好的热压机上进行热压成型。工艺流程为,在0.5 MPa下,100 ℃/0.5 h-120 ℃/0.5 h;在7 MPa下,160 ℃/2 h-190 ℃/2 h-220 ℃/2 h -250 ℃/2 h。热压成型后。经预磨机处理得到符合测试的标准样品,对其分别命名为BDDB/GF-0,BDDB/GF-0.25,BDDB/GF-0.5,BDDB/GF-0.75和BDDB/GF-1。

1.3　测试与表征

1.3.1　核磁共振分析:采用德国Bruker Avance II 400型核磁共振仪,以DMSO为溶剂(TMS内标)。

1.3.2　红外光谱分析:采用溴化钾压片法在美国Nicolet Nexus470型FT-IR仪中进行吸收扫描。扫描次数32次,分辨率为4 cm^{-1},吸收波数范围400~4000 cm^{-1}。

1.3.3　差示扫描量热分析:采用瑞士Mettler DSC STAR型DSC仪器进行分析。测试温度为30~350 ℃,升温速度分别为5 ℃/min,10 ℃/min,15 ℃/min和20℃/min,N_2气氛。

1.3.4　热重分析:采用美国TA仪器公司TGA Q500型热重分析仪(TGA)进行分析。测试温度为30~800 ℃,升温速率为10 ℃/min,N_2气氛。

1.3.5　动态力学热分析:采用瑞士Mettler DMA SDTA 8610e型动态力学热分析仪(DMA)进行分析。在单悬臂模式下,测试温度为30~350 ℃,升温速率为3 ℃/min。

1.3.6　热机械分析:采用美国TA仪器公司Q400热机械分析仪(TMA)测试。测试温度为30~200 ℃。

1.3.7　流变性能测试:采用德国HAAKE公司的旋转流变仪进行测试。2%应变下,频率为1 Hz,样品(0.5~0.7 g)压实成一个圆片。测试模式为时间扫描和温度扫描。测试温度为60~200 ℃、升温速率为3 ℃/min。

1.3.8　弯曲性能测试:根据GB/T 1446-2005标准,采用ITW集团英斯特朗公司Instron5567AR265型电子万能试样机测试。样条尺寸60 mm×15 mm×2 mm,加载速率为1 mm/min。

1.3.9　剥离强度性能测试:采用苏州研达检测仪器有限公司的90度剥离强度仪测试,测试速率为20 mm/min。

1.3.10　介电性能测试:采用德科技有限公司Keysight5080B型网络分析仪进行测试,频率为10 GHz,样品厚度小于0.8 mm。

1.3.11　扫描电镜分析:将弯曲断裂后的样条表面喷金,采用日本电子JEOL公司的场发射扫描电镜7610Plus进行表征。加速电压为2.00 kV。

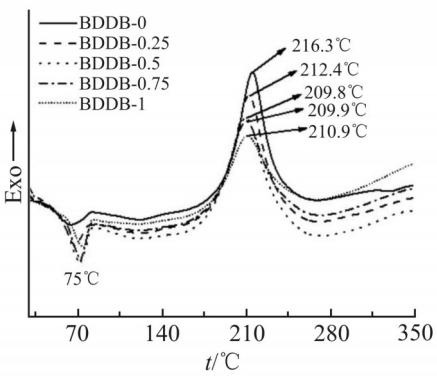


Fig. 5 DSC curves of the BDDB blends at 10 ℃/min

2　结果与讨论

2.1　DHPZBMI与DABP的结构分析

如Fig.4所示,采用核磁氢谱表征了2种单体的结构。如图所示,所有质子峰均得到了较好的归属,且氢质子的积分面积与单体中氢原子数一致,表明合成的产物与目标产物结构相同。

2.2　BDM/DHPZBMI/DABP/BOZ共混体系的固

化工艺

5组共混体系在10 K/min时的DSC图(Fig.5)基本一致。固化反应只有1个放热峰，说明BMI和DABP的Ene，Diels-Alder反应以及共混体系的自聚、共聚是同时进行的。体系在75 ℃附近出现的峰是DABP的熔融吸热峰。随着DHPZBMI含量的增加，体系的固化峰变化很小，因此可以通过BDDB-0和BDDB-1的DSC分析代替整个体系计算其固化温度，如Fig.6。将其在系列升温速率下的固化峰的凝胶温度(T_i)、峰值温度(T_p)、终止温度(T_f)通过T-β外推法作图(Fig.7)，即可求得其固化反应的参考温度。

通过计算，共混体系的T_i在160℃左右，T_p在190 ℃左右，T_f在220 ℃附近。由于BDDB-0和BDDB-1固化参考温度相差不大，此温度可以作为整个体系固化工艺的共同理论参考温度。为了保证体

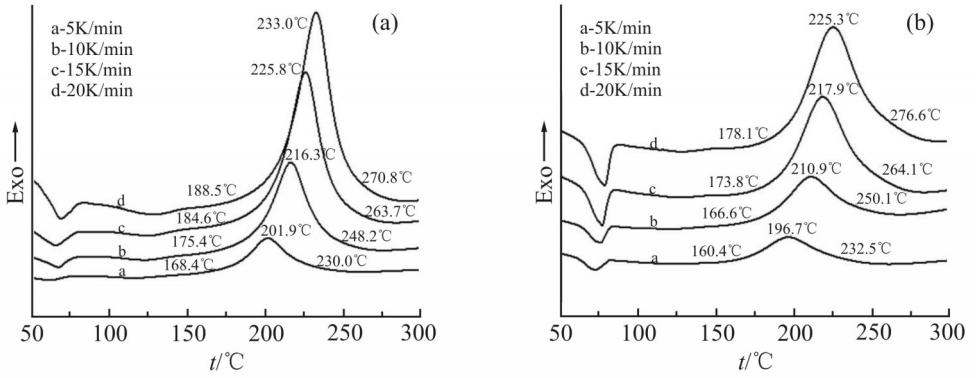


Fig. 6 DSC curves of (a)BDDB-0 and (b)BDDB-1 at a series of heating rates

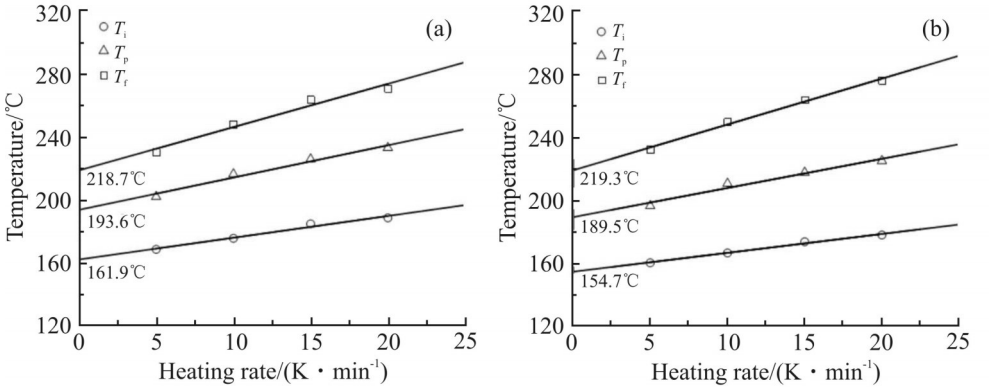


Fig. 7 Curves of curing peak temperature (T) versus heating rate (β) for (a) BDDB-0 and (b) BDDB-1

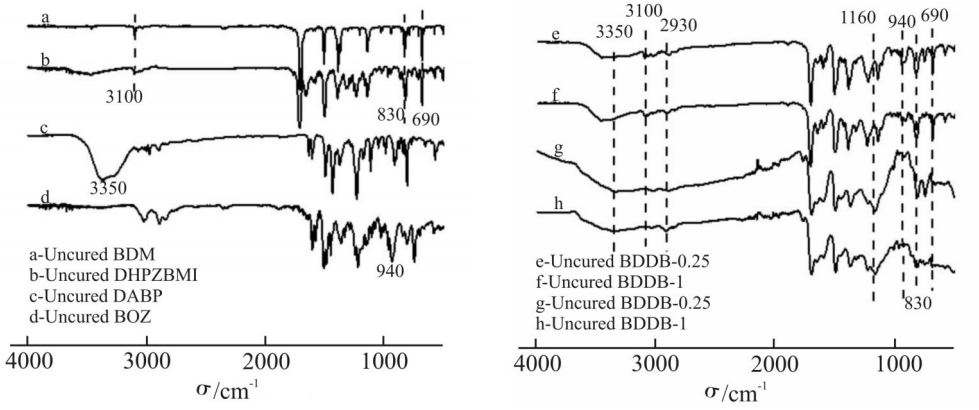


Fig. 8 FT-IR spectra of the BDDB blends

系固化完全,经过多次实验经验结论得出四元共混体系固化工艺是160 ℃/2 h+190 ℃/2 h+220 ℃/2 h+Postcured 250 ℃/2 h。

2.3 BDM/BOZ/DHPZBMI/DABP 共混体系的红外表征

由四元共混体系固化前后红外光谱图(Fig.8)可知,在波数在3100 cm^{-1},830 cm^{-1}和690 cm^{-1}处对应的是双马来酰亚胺环上的=C—H和C=C的伸缩振动吸收特征峰,固化后消失,在2930 cm^{-1}附近出现烷基特征峰,说明BMI树脂中酰亚胺环碳碳双键与DABP上的碳碳双键进行了双烯加成;随温度继续升高,生成的中间体结构继续与其他BMI树脂中的酰亚胺环双键进行Diels-Alder反应,经过重排形成稳定的交联网状结构。此外,DABP上酚羟基对应3350 cm^{-1}处较宽的伸展振动吸收峰,固化后此峰减小。940 cm^{-1}处是BOZ的特征吸收峰,固化后消失,而在波数为1160 cm^{-1}附近出现醚键(C—O—C)的伸缩振动吸收峰。说明BOZ开环后与BMI树脂发生了加成反应,酚羟基与碳碳双键生成的醚键;同时,BOZ上的酚羟基与DABP上的酚羟基之间形成氢键,从而快速生成高度交联的三维立体网状结构。反应机理如Fig.9所示,固化物基本反应完全。

2.4 BDM/DHPZBMI/DABP/BOZ 共混体系的流变性能

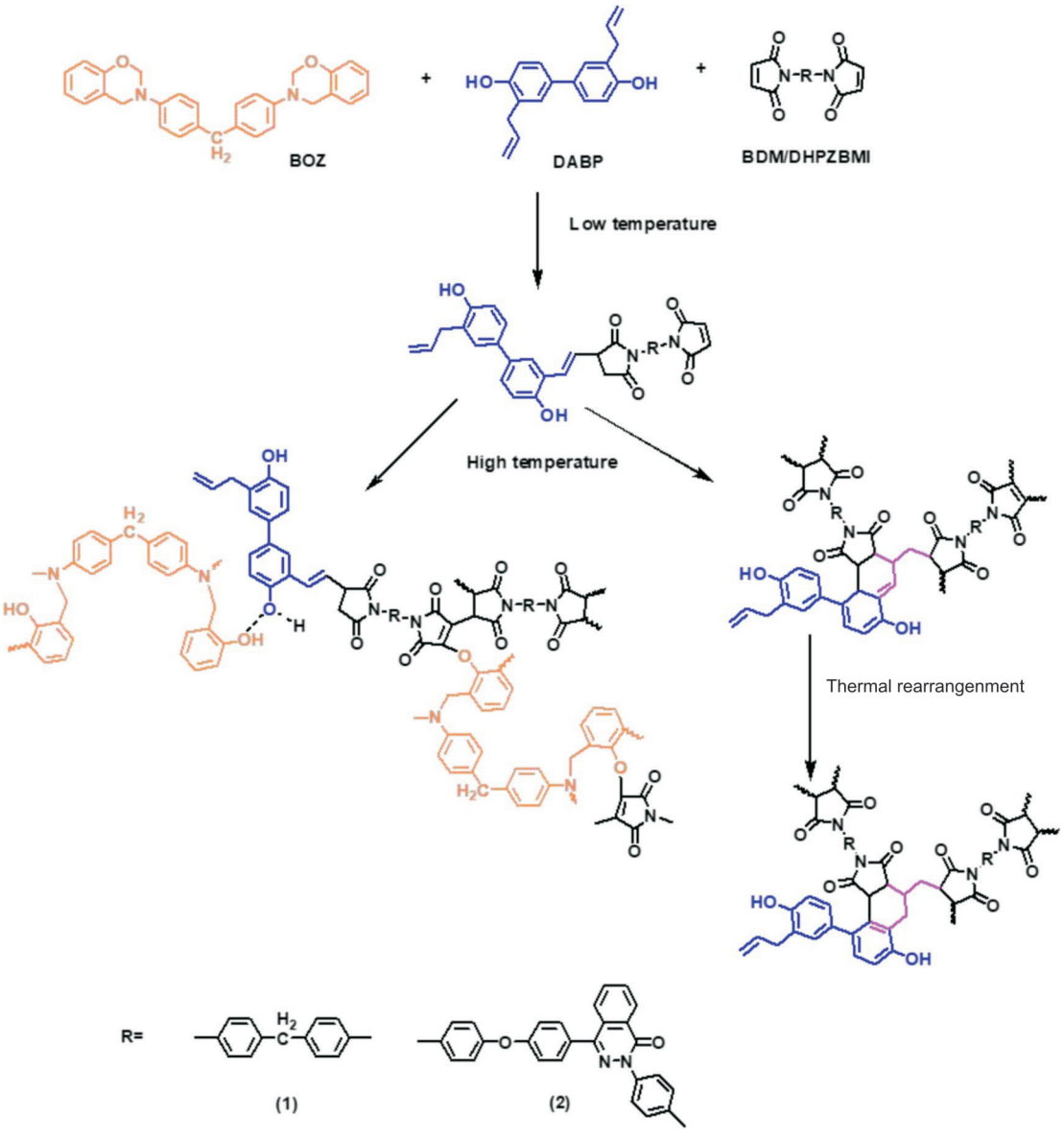


Fig. 9 Curing mechanism of the BDDB blends

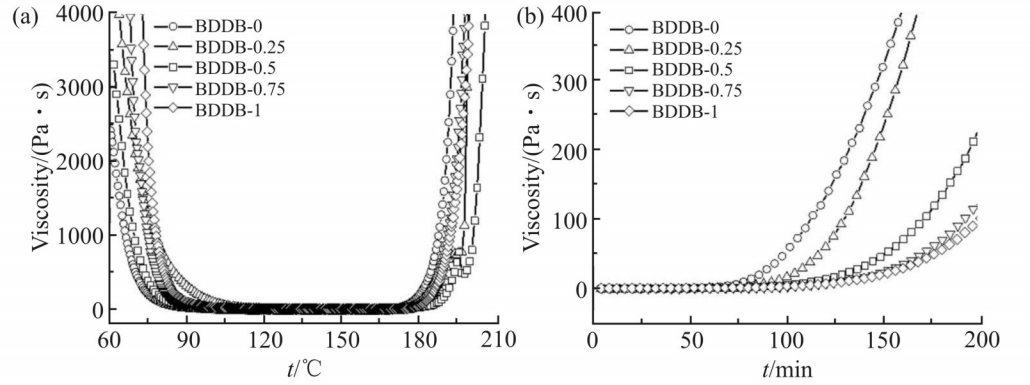


Fig. 10 Curves of viscosity-temperature of the BDDB blends

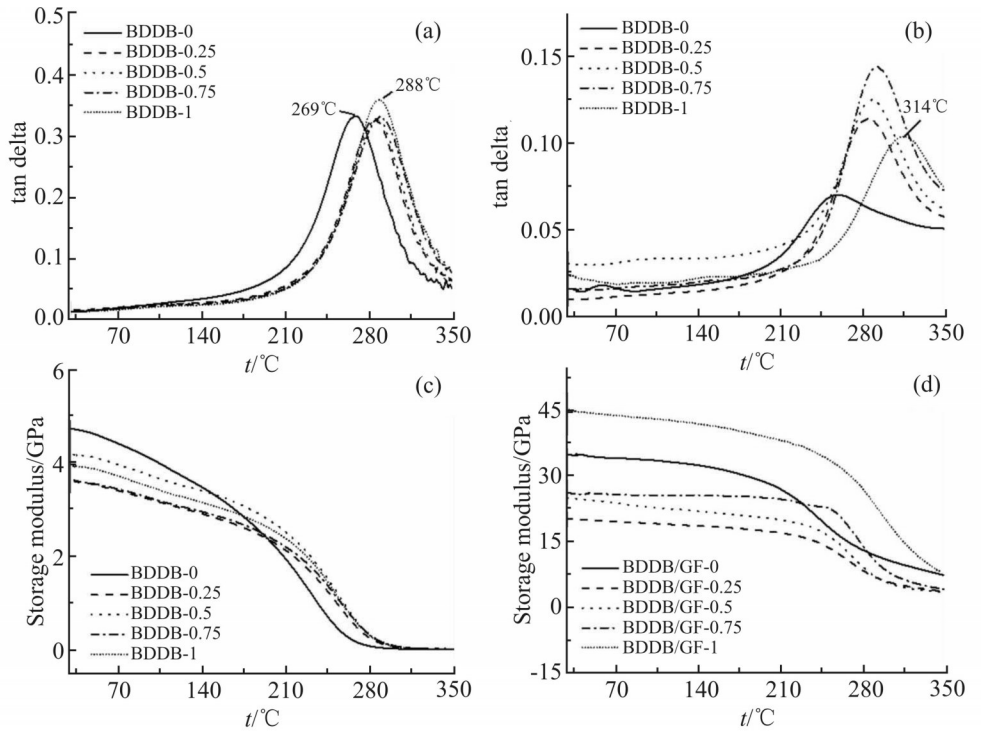


Fig. 11 Energy storage modulus diagrams of the blended (a)BDDB and (b)BDDB/GF; tanδ curve of the blended (c)BDDB and (d) BDDB/GF

热固性树脂的流变性能是其加工工艺的重要参考依据。如Fig.10，分别测试了四元共混体系的变温和110 ℃恒温时的流变性能。Fig.10(a)表明，随着温度的升高，树脂体系的黏度先快速下降，然后下降速度逐渐缓慢并在80~180 ℃出现低黏度平台，最低可达0.1 Pa·s。在此温度范围下，该体系黏度几乎不增且流动性最优，可作为加工工艺的最优温度区间。当温度高于180 ℃时，体系发生凝胶化反应，黏度迅速增大，不再适合加工处理。本文选取110 ℃下四元共混体系黏度随时间的变化，指导优化树脂的固化过程。如Fig.10(b)所示，随着DHPZBMI含量的升高，体系的凝胶时间延长，工艺性变优。这是因为DHPZBMI的固化反应起始温度高，一定程度上作为稀释剂在体系中存在。因此，含DHPZBMI的体系加工窗口更宽，能长时间保持低黏度状态，具有很好的工艺性能。

2.5 玻纤增强层压板的热性能

2.5.1 DMA分析：采用DMA表征共混体系及其复合材料的储能模量和力学损耗曲线。由Fig.11(c～d)可知树脂体系的储能模量基本相当，在150 ℃前

都保持较高的模量值,高于2.0 GPa。复合材料能在250 ℃前都保持了较高的模量值,且随DHPZBMI的含量增加而增加,归因于DHPZBMI树脂中杂萘联苯的高刚性。不含DHPZBMI的三元体系起始具有较高的储能模量,BDM与DABP的双键加成以及聚BOZ体系均形成一定紧密的交联网络。但是随着温度的上升,不含DHPZBMI体系的储能模量下降较快,而含DHPZBMI的体系可在高温下进一步发生Diels-Alder反应固化形成高度交联的体系,保证了良好的机械模量。如Fig.11(a,b),随着DHPZBMI的添加,T_g明显提升。加入DHPZBMI树脂体系的T_g比不含DHPZBMI的体系提高20 ℃左右,复合材料的T_g最高达314 ℃。四元共混体系呈现出唯一的、典型的tanδ峰值,说明共混体系之间发生了交联反应,并且整个体系形成一种均相结构,这可能是由于共混体系BOZ开环形成的酚羟基间氢键作用的结果。

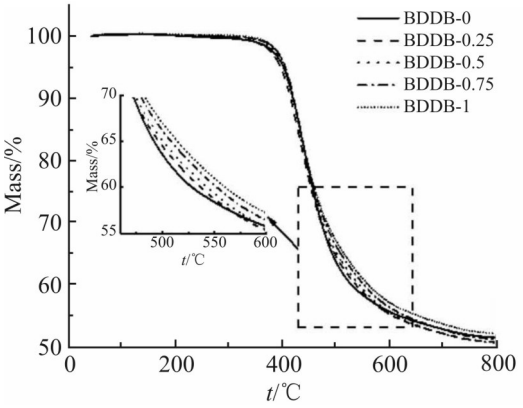


Fig. 12 TGA curves of the BDDB blends

2.5.2 TGA分析:该体系在10 ℃/min升温速率时的热失重情况如Fig.12所示。

从Fig.12中可以得出,四元共混树脂体系在N_2氛围下的5%热失重温度($T_{5\%}$)差距不明显,均高于395 ℃,800 ℃的残碳率都在50%以上,具有较好的热稳定性。且在350 ℃之前均保持较好的结构稳定,未发生分解。而在更高温下,BOZ开环的网络交联结构就会因为链段降解而被破坏,由于DHPZBMI更具有耐热性,所以四元树脂体系随着DHPZBMI添加量的增多,其分解速率依次减缓,如放大图例所示。由于BMI与DABP的高密度交联,所以对其800 ℃的残碳率影响不大。

2.5.3 TMA分析:采用TMA对复合材料z轴方向的热膨胀系数(*CTE*)进行表征。如Fig.13所示,BDDB/GF的*CTE*值随着DHPZBMI含量的增加而略有升高,但是BDDB/GF-0.5和BDDB/GF-0.75的*CTE*值较小。这是因为这2组BDDB/GF的树脂含量最优以及固化交联程度最为紧密。该系列z轴方向的热膨胀系数整体稳定(*CTE*小于$45\times10^{-6}K^{-1}$),有利于应用于封装基板领域。

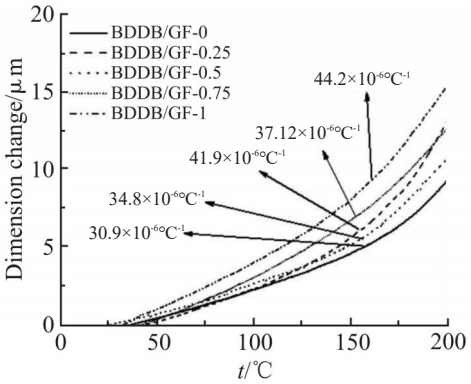


Fig. 13 TMA curves of BDDB blends

2.6 四元共混体系与玻纤增强层压板的介电性能

采用网络分析仪表征10 GHz下复合材料的介电性能。如Tab.2所示,BDDB-0.5介电常数在3.07左右,介电损耗在0.01左右,说明四元共混树脂体系具有良好的介电性能。复合材料体系介电性能测试表明,加入DHPZBMI的体系介电性能明显提高。介电常数在3.8左右,其介电损耗整体小于0.02,且随着DHPZBMI含量的添加,体系的介电常数与介电损耗逐渐降低。说明DHPZBMI的加入,有利于改善体系的介电性能。

Tab. 2 Dielectric property of BDDB blends at 10 GHz

Samples	ε'	tanδ
BDDB-0.5	3.07	0.011
BDDB/GF-0	3.90	0.051
BDDB/GF-0.25	3.87	0.017
BDDB/GF-0.5	3.86	0.015
BDDB/GF-0.75	3.82	0.015
BDDB/GF-1	3.78	0.014

2.7 玻纤增强层压板的力学性能

2.7.1 剥离强度:采用1.2.5节所述的固化工艺,将单层预浸料与铜箔热压合,测试覆铜板的铜箔剥离强度,如Tab.3所示。所有覆铜板的剥离强度均大于0.86 N/mm,随着DHPZBMI含量的增加,呈现出先降低后升高的趋势,其中BDDB/GF-1的剥离强度最高,达1.025 N/mm,这可能是由于杂萘联苯结构

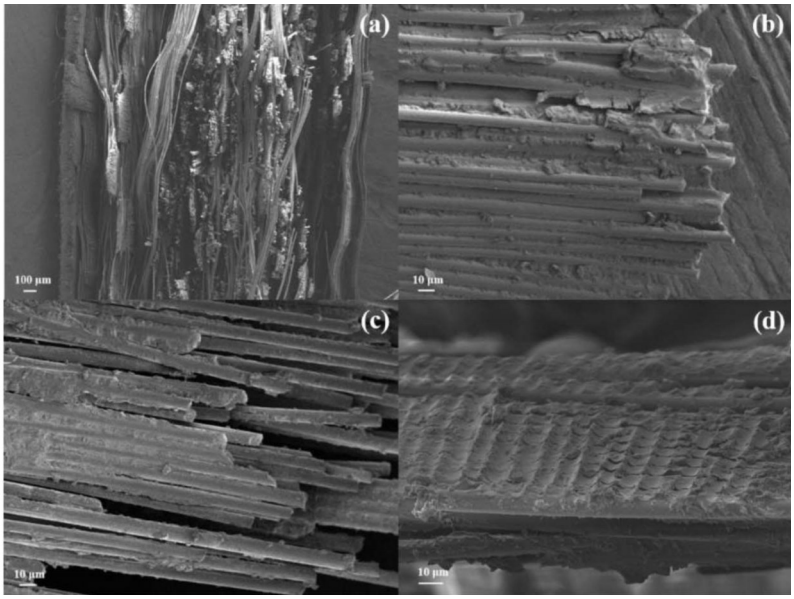


Fig. 15 SEM of the fracture for (a)BDDB/GF-0.75 and SEM of the fracture delamination area of (b)BDDB/GF-0.75, (c) BDDB/GF-0 and (d)BDDB/GF-1

中的氮元素与铜元素之间的配位作用，增强了树脂相与金属相之间的结合力。

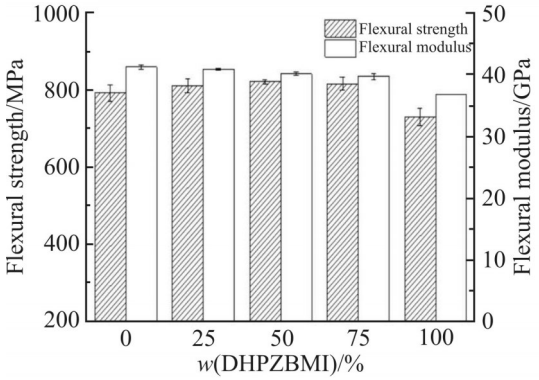


Fig. 14 Flexural strength and flexural modulus of BDDB/GF

Tab. 3 Peel strength of the BDDB/GF blends

Samples	Maximum peeling force/N	Peel strength /(N·mm^{-1})
BDDB/GF-0	10.46	0.969
BDDB/GF-0.25	9.16	0.869
BDDB/GF-0.5	9.40	0.873
BDDB/GF-0.75	10.10	0.905
BDDB/GF-1	10.95	1.025

2.7.2 弯曲性能和断面形貌分析：复合材料的弯曲性能表征如Fig.14所示。该体系有着良好的弯曲强度和弯曲模量，其弯曲强度最高达821 MPa，弯曲模量最高达41.2 GPa。随着DHPZBMI含量的增加，弯曲模量略微下降，这可能是由于DHPZBMI的高分子量，导致交联点间链段长度增加，交联密度略微降低。图中明显看出BDDB/GF-0.5和BDDB/GF-0.75表现出最优的弯曲强度，这是由杂萘联苯结构的高刚性所决定的。而BDDB/GF-1的DHPZBMI含量最高其弯曲强度却降低，可以从复合材料的弯曲断面找到答案。如Fig.15(a, b)可以看出玻纤布横纵交织紧密排列，玻纤布层间均匀分散着树脂，表明树脂与玻璃纤维之间的浸润很好。Fig.15(b～d)是不同DHPZBMI含量的复合材料断面层间SEM图，随DHPZBMI含量的增多，其复合材料的浸润效果越好、树脂含量占比越高。Fig.15(d)是BDDB/GF-1弯曲断裂后玻璃纤维与树脂分离后留下的树脂层面，说明树脂含量过高会影响其结合性能和力学性能，所以其弯曲强度降低。进一步表明DHPZBMI的最优摩尔添加量为商用双马树脂的50%和75%。

3 结论

本文合成了高纯高产的DHPZBMI以及固化剂DABP，通过外推法确定了BDM/DHPZBMI/DABP/BOZ体系固化工艺——160 ℃/2 h+190 ℃/2 h+220 ℃/2 h+250 ℃/2 h。实验证明了DHPZBMI的添加有利于提高共混体系的热性能、流变性能、介电性能、弯曲强度以及剥离强度等性能。共混体系在

110 ℃恒温下最高能保持较低黏度(100 Pa·s)200 min,有利于加工成型。其T_g最高达314 ℃,比BDDB/GF-0高50 ℃以上,在N_2氛围下的$T_{5\%}$高于400 ℃,800 ℃残留率大于50%;整体*z*轴*CTE*值低于$45\times10^{-6}\,K^{-1}$,耐热性和热稳定良好。介电损耗在0.017~0.014之间,远小于BDDB/GF-0。其中,BDDB/GF-0.5和BDDB/GF-0.75弯曲模量大于39.7 GPa,弯曲强度大于816 MPa,T_g高于288 ℃,*z*轴CTE值低于$37.2\times10^{-6}\,K^{-1}$,有更好的高力学性能、高耐热性能和低*CTE*值,综合性能最佳,在封装基板领域具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] Narlıoğlu N, SALAN T, ALMA M H. Properties of 3D-printed wood sawdust-reinforced PLA composites [J]. BioResources, 2021, 16: 5467-5480.

[2] Chen B, Yuan L, Guan Q, *et al*. Preparation and mechanism of shape memory bismaleimide resins with high transition temperature, high toughness and good processability [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53: 10798-10811.

[3] Jia Y, Yang J, Liu Z, *et al*. Tribological properties of bismaleimide alloy blend with a novel silicon dioxide-containing benzoxazine-monomer [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2021, 50: 200-207.

[4] Yang T C, Yeh C H. Morphology and mechanical properties of 3D printed wood fiber/polylactic acid composite parts using fused deposition modeling (FDM): the effects of printing speed [J]. Polymers, 2020, 12: 1334.

[5] Kariz M, Sernek M, Kuzman M K. Effect of humidity on 3d-printed specimens from wood-pla filaments [J]. Wood Research, 2018, 63: 917-922.

[6] Qin H, Mather P T, Baek J B, *et al*. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI) [J]. Polymer, 2006, 47: 2813-2821.

[7] Varano E, Zhou M, Lanham S, *et al*. Developing toughened bismaleimide-clay nanocomposites: Comparing the use of platelet and rod-like nanoclays [J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 134: 10-21.

[8] Wang K X, Wang Y Y, Chen P, *et al*. Novel bismaleimide resins modified by allyl compound containing liquid crystalline structure [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37: 281-289.

[9] Shaoquan W, Shangli D, Yu G, *et al*. Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite [J]. Materials & Design, 2017, 115: 213-23.

[10] Zhao Y, Liu W, Seah L K, *et al*. Delamination growth behavior of a woven E-glass/bismaleimide composite in seawater environment [J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 106: 332-343.

[11] Varano E, Zhou M, Lanham S, *et al*. Developing toughened bismaleimide-clay nanocomposites: comparing the use of platelet and rod-like nanoclays [J]. Reactive & Functional Polymers, 2019, 134: 10-21.

[12] Li X, Zhou Y, Bao Y, *et al*. Bismaleimide/phenolic/epoxy ternary resin system for molding compounds in high-temperature electronic packaging applications [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61: 4191-201.

[13] Wang X, Zhang T, Zhang C, *et al*. Improved heat resistance and electrical properties of epoxy resins by introduction of bismaleimide [J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52: 1865-1874.

[14] 刘程. 含二氮杂萘酮联苯结构聚芳酰胺的合成及其耐热性和溶解性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
Liu C. Synthesis of polyarylamides containing diazanonaphthalene biphenyl structure and its heat resistance and solubility [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004.

[15] 顾宜. 苯并噁嗪树脂——一类新型热固性工程塑料 [J]. 热固性树脂, 2002, 17(2): 31-34.
Gu Y. Benzoxazine resins - a new class of thermosetting engineering plastics [J]. Thermosetting Resins, 2002, 17(2): 31-34.

[16] Wang Y, Kou K, Zhuo L, *et al*. Thermal, mechanical and dielectric properties of BMI modified by the Bis allyl benzoxazine [J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22: 1-8.

[17] 金珂佳. 新型含二氮杂萘酮结构双马来酰亚胺的合成 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008.
Jin K J. Synthesis of novel diazanone-containing bismaleimides [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008.

Preparation and Performance of Naphthalene Biphenyl Bismaleimide Substrate for Packaging

Huimin Niu, Zhansheng Li, Lishuai Zong

（*Department of Polymer, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*）

ABSTRACT: In response to the new requirements for heat resistance of packaging substrate materials for high precision electronic chips, a heteronaphthalene biphenyl bismaleimide (DHPZBMI) and a new curing agent diallyl biphenol (DABP) were synthesized in order to prepare highly heat resistant packaging substrate materials. The composites were prepared by melt blending using DHPZBMI, DABP with benzoxazine (BOZ) modified commercial N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide (BDM) resin and hot pressing with glass fiber cloth. The curing process of the resin system was studied by DSC and FT-IR, while the rheological properties, thermal and mechanical properties were characterized. The results show that the system has a wide temperature range (> 100 ℃) processing window, the initial decomposition temperature $T_{5\%}$ is higher than 395 ℃, and a good thermal stability. The T_g of the composite also shows the same trend, and the T_g of BDDB/GF-1 is up to 314 ℃. The bending strength of the composite is up to 821 MPa, and the bending modulus is up to 41.2 GPa; the dielectric loss is as low as 0.011; the coefficient of thermal expansion is less than $45\times10^{-6}\,K^{-1}$; the peel strength with copper foil is up to 1.025 N/mm. The system has good comprehensive performance and a broad application prospect in the field of packaging substrates.

Keywords: bismaleimide; allyl compounds; benzoxazine; co-modification; encapsulation substrates