

研究简报

溴化环氧/Novolacs 体系在 CEM-3 板中的应用

陈立新^{*}, 缪 桦, 宋家乐, 景晨丽
(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要:分别以 PN、BPFN 和 BPAN 为溴化环氧 A80 的固化剂, 以 DMP-30、HMTA 和 2-MZ 为促进剂制备 CEM-3 覆铜板, 研究了这三种线型酚醛树脂作为固化剂对 CEM-3 覆铜板力学性能、电性能、吸水性和耐热性等的影响。结果表明, 以三种线型酚醛树脂为固化剂制备的 CEM-3 覆铜板的力学性能相近, 而吸水性由高至低的顺序为 PN>BPFN>BPAN, 介电性能由高至低的顺序为 BPFN≈BPAN>PN, T_g 由高至低的顺序为 PN>BPFN>BPAN。由 BPAN 和 BPFN 为固化剂制备的 CEM-3 覆铜板经 150℃/2h 后处理, 耐变色性明显优于 PN 为固化剂制备的 CEM-3 覆铜板。

关键词: CEM-3 覆铜板; 线型酚醛树脂; 性能

引言

覆铜箔层压板(Copper Clad Laminate, CCL)是电子工业的基础材料, 用于制造印制线路板(PCB), 广泛用于电子计算机、通信设备、仪器仪表等电子产品。近年来, 随着电子工业迅速的发展, 覆铜板工业也得到相应的发展。其中, 环氧树脂覆铜板的发展尤其迅速。

在环氧覆铜板生产中, 普遍采用双氰胺作固化剂。单独以双氰胺作固化剂的环氧树脂体系, 固化温度高达 180℃、工艺性较差; 双氰胺固化的环氧树脂, 在交联结构中生成了许多极性基团, 因而具有吸湿性; 双氰胺不溶于一般溶剂, 只溶于像二甲基甲酰胺之类的强极性溶剂; 而且双氰胺因与环氧树脂不相容, 容易导致固化反应不均匀和双氰胺从粘结片中结晶析出, 固化物耐热性差等缺点。在对电子器械用覆铜板的耐热性、耐湿性要求越来越高的情况下, 这类传统的固化剂已越来越不能适应电子行业飞速发展的需要^[1]。

早在 20 世纪 80 年代后期 FR-4 覆铜板用环氧树脂体系中的新型固化剂—酚醛树脂的开发(Phenol novolac——PN), 成为推进 FR-4 型 CCL 技术发展的重要方面。

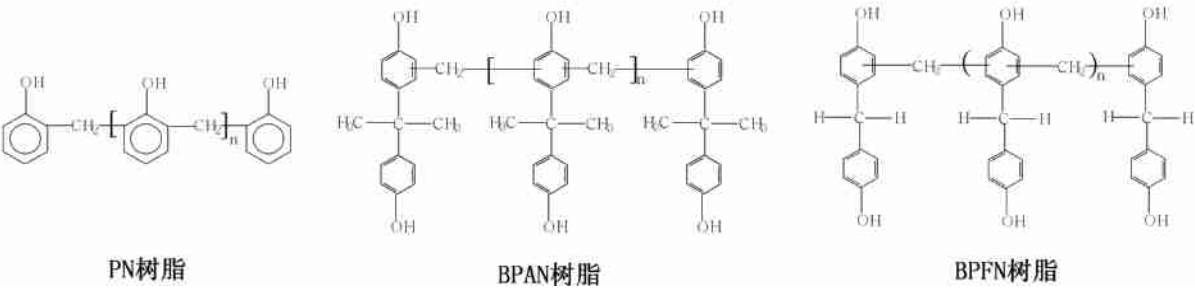
酚醛树脂分子中高密度的苯环结构使其分子刚性增加, 分子中众多的羟基能够使环氧树脂分子中环氧基发生开环反应而使固化物交联密度得到提高, 从而提高所得环氧固化物的玻璃化转变温度 T_g , 故使用酚醛树脂作覆铜层压板环氧树脂材料的固化剂时能够改善产品的尺寸稳定性、耐热性、耐化学性^[2]。但随着研究应用的深入发展, 线型苯酚酚醛树脂固化剂的不足也就暴露出来, 主要表现为固化剂酚醛树脂中游离苯酚的存在会造成制品本身颜色较深, 并且在加工过程的加热工艺条件下常常发生固化物色泽进一步加深的问题, 这直接影响了 PCB 板的外观质量^[3]。同时更为严重的是游离酚还导致固化物综合性能的下降, 给 PCB 板内在质量造成较大影响。新型的性能更加优异的固化剂品种的研究、开发与应用已成为该产业内在的必然的要求。

基金项目: 西安应用材料创新基金资助(XA-AM-200510);

作者简介: 陈立新(1966—), 女, 辽宁沈阳人, 博士, 副教授, 主要从事高分子合成与改性方面的研究;

*** 联系人:** 陈立新, Tel: 13227050810, E-mail: lixin@nwpu.edu.cn.

双酚 A 线型酚醛树脂(BPA-novolac, BPAN)不存在游离酚的问题,合成的树脂色浅并稳定,不会在加热固化时变色,因此在酚醛树脂的合成中用双酚 A 替代单官能团的苯酚,得到的树脂产物能够克服一般酚醛树脂作环氧覆铜印刷线路层压板的固化剂的不足,从而满足产业高性能发展新形势的需求,其合成与应用研究得到越来越多的关注^[4]。从 BPA-Novolac 结构可知,由于双酚 A 分子中的异丙基结构限制了链的旋转,因而使分子链的刚性较大,可能会导致体系的耐冲击性能较差。如果将异丙基的结构换成亚甲基的结构,链段的旋转将不受限制,链的刚性降低,有利于耐冲击性能的提高,因而设计合成了双酚 F 线型酚醛树脂(BPF-Novolac, BPFN)。三种酚醛树脂的结构如下:



本文采用这三种线型酚醛树脂固化溴化环氧树脂 A80,制备 CEM-3 覆铜板,研究了这三种体系制备的 CEM-3 覆铜板的力学性能、电性能、耐热性能、吸水性能等,为扩大 CCL 板的选材和进一步提高 CCL 板的综合性能提供了实验基础。

1 实验

1.1 原料

溴化环氧树脂 EB454A80(A80),陕西生益华电科技有限公司,环氧当量:425.0—455.0。7628 玻璃布,陕西生益华电科技有限公司,密度:208±3g/m²,经纬密度:(44±2)×(33±2)。普通线性酚醛树脂(PN):陕西生益华电科技有限公司,软化点:100.5℃。按照参考文献[5~6]自行合成了 BPA-Novolac (BPAN)和 BPF-Novolac(BPFN),软化点分别为 105.5℃和 74.6℃。2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30),工业级;六次甲基四胺(HMTA),工业级;二甲基咪唑(2-MZ),工业级,以上产品由广州宏昌电子材料公司提供。

1.2 CEM-3 覆铜板的制备

将 A80、线型酚醛树脂、促进剂、丙酮充分混溶,得到面料树脂,将裁剪好的 7268 玻璃布在两辊上胶机用面料树脂上胶,再把上好胶的玻璃布放入烘箱中在一定的温度下预烘一段时间,降低挥发份,制成半固化的面料粘接片。

将 A80、线型酚醛树脂、促进剂、丙酮以及 Al₂O₃ 充分混溶,制得芯料树脂,将裁剪好的玻璃纤维纸在两辊上胶机上用芯料树脂上胶,再把上过胶的玻璃纤维纸在烘箱中以一定的温度预烘一段时间,降低挥发份,制成半固化的芯料粘接片。

将四张芯料粘接片叠放在一起,上下各放一张面料粘接片,再覆以铜箔,按预定工艺在热压机上压制成型,制得 CEM-3 覆铜板。

1.3 CEM-3 覆铜板基板的性能测试

(1) 覆铜板基板的树脂含量 将裁下的覆铜板试样剥去铜箔后放入马弗炉,在 650℃条件下灼烧 2h,称量试样灼烧前后的重量,重量差与原重的比值即为该复材板的树脂含量。计算公式如下:

$$\rho_{\text{(树脂含量)}} = \frac{W1 - W2}{W1} \times 100\%$$

W1:试样原重(g);
W2:在马弗炉中灼烧后剩余重量(g);

(2) 覆铜板基板力学性能测定 复材基板力学性能测试方法见表 1。

表 1 性能测试标准
Table 1 Testing standard for properties

Items	Testing Standard	Sample Size
Tensile Streghth	GB1447—83	250mm×25mm×1.6mm
Bending Strength	GB1449—83	55mm×15mm×1.6mm
Interbeded Uniaxial Shear Strength	GB3357—82	20mm×6mm×1.6mm

(3) 覆铜板基板介电性能测定 用 ZC36 型超高电阻仪测量覆铜板复材基板试样的体积电阻率和表面电阻率。

(4) DMTA 测定覆铜板基板玻璃化转变温度 利用 TA instruments 公司生产的 TK-5800 型号动态力学热分析(DMTA)仪分析 CEM-3 在动态力学条件下,力学性能的变化情况,用以测定复材基板的玻璃化转变温度(T_g)。实验条件为 N_2 气氛,升温速率 $3^{\circ}C/min$,频率为 5Hz。

(5) 覆铜板基板吸水性能测定 将试样毛边打磨后,置于室温水 中浸泡 24h,称量试样浸泡前后的重量差与原重比值即为吸水率(%),计算公式如下:

$$\rho_{(吸水率)} = \frac{W2 - W1}{W1} \times 100\%$$

W1:试样原重(g);

W2:在水中浸泡 24h 后重量(g);

2 结果与讨论

印制线路板制造中,最大成本在板材。为此,在保证功能与可靠的前提下,每个企业都在寻找低价格的板材。CEM-3 型复合基覆铜板是复合型覆铜板中具有代表性的产品,与 FR-4 覆铜板基本相似,树脂体系是以环氧树脂为主体树脂,其区别是在复合材料体系中含有一定量的无机填料,芯料是采用 E 玻璃纤维纸,因此 CEM-3 覆铜板的各项性能与 FR-4 覆铜板接近,但产品的成本却要比 FR-4 覆铜板低很多。作为一种综合性能优良、价格适宜的复合型覆铜板,CEM-3 极大地满足了电子产品的低成本、高品质和高可靠性要求,发展前景广阔。为了进一步提高 CEM-3 型复合基覆铜板的综合性能,分别以 BPAN 树脂和 BPFN 树脂替代 PN 树脂固化 A80 制备 CEM-3 板,对比了三种线型酚醛树脂体系制备的 CEM-3 板的各项性能,以满足不同需求的选材要求。

2.1 CEM-3 覆铜板的力学性能

以 A80 和 BPFN、BPAN 和 PN 三种线型酚醛固化剂以及 DMP-30、HMTA 和 2-MZ 三种促进剂相互配合形成的 9 种配方为基体,分别制备了 CEM-3 覆铜板,其力学性能见表 2 所示。

BPFN 体系和 BPAN 体系的拉伸强度均比 PN 体系高,尤其是以 DMP-30 和 HMTA 为促进剂时,拉伸强度高出幅度较大,而以 2-MZ 为促进剂时,三种体系的差别较小。

与拉伸性能不同,当以 DMP-30 作为促进剂时,BPFN 体系和 BPAN 体系的弯曲强度都比 PN 体系的低,同时弯曲模量也较低。分析其原因,是 BPAN/DMP-30 体系与 BPFN/DMP-30 体系凝胶较快^[7],在制备覆铜板的过程中,易造成最终压制出的板材有“干花”缺陷,这种缺陷对拉伸性能的影响较小,而对弯曲性能影响明显。“干花”主要是由于反应过快,初凝胶形成过早而造成的局部缺胶,通过调整固化工艺,可以延迟初凝胶的形成,从而避免“干花”的出现。

以 HMTA 作为促进剂时,与拉伸性能对比情况一样,BPFN 体系的弯曲强度非常突出,同时弯曲模量也较另外两种基板高;以 2-MZ 作为促进剂时三种基板的弯曲性能差别较小。各种 CEM-3 板材的横向弯曲性能规律与纵向方向的规律非常吻合,只是相比之下横向试样的弯曲性能低许多。

促进剂相同的条件下,三种固化剂体系中,BPAN 所固化的 CEM-3 覆铜板,其单向层间剪切强度均比 BPFN 和 PN 两种线型酚醛固化剂体系制得的 CEM-3 覆铜板高;BPFN 体系与 PN 体系之间差别不大,DMP-30 促进时 BPFN 体系略比 PN 体系高,HMTA 和 2-MZ 促进时 PN 体系比 BPFN 体系高。

分析认为,BPAN 体系由于需要在较高的成型温度下,以较为缓慢的固化速率固化才能得到理想的三维网络结构,采用与 BPFN 体系相同的工艺条件,它的交联密度很难达到较高的水平,因此它的韧性较其它两种固化剂体系好。当试样以单向层间剪切破坏时,如果板材的树脂基体韧性好,受力时可变性范围大,以减少对增强纤维的应力集中,从而达到提高单向层间剪切性能的效果。

这九种 CEM-3 覆铜板横向试样的单向层间剪切强度规律与纵向试样的规律非常吻合,只是同一种覆铜板基板的横向试样单向层间剪切强度比纵向试样的低许多。

表 2 CEM-3 基板的力学性能
Table 2 The mechanical properties of CEM-3 CCL

Direction	Ingredient	Tensile strength /MPa	Tensile Modulus /GPa	Bending Strength /MPa	Bending Modulus /GPa	Interbedded Uniaxial Shear Strengt/MPa	Fracture Elongation /%
Longitudinal	A80/BPFN/DMP-30	135.83	12.42	327.9	14.10	32.75	1.35
	A80/BPAN/DMP-30	137.55	12.01	335.5	13.84	34.99	1.40
	A80/PN/DMP-30	123.41	13.12	347.3	15.39	32.34	1.18
	A80/BPFN/HMTA	152.26	14.05	380.3	15.57	30.57	1.35
	A80/BPAN/HMTA	135.44	13.05	354.2	14.88	33.76	1.23
	A80/PN/HMTA	126.72	13.24	336.5	15.22	32.11	1.08
	A80/BPFN/2-MZ	120.72	13.68	356.2	14.95	30.76	1.01
	A80/BPAN/2-MZ	123.38	12.93	362.5	14.41	33.52	1.02
	A80/PN/2-MZ	118.64	13.37	350.2	15.48	32.27	0.96
Transverse	A80/BPFN/DMP-30	85.06	11.57	306.5	12.95	27.86	0.82
	A80/BPAN/DMP-30	112.00	10.71	303.1	12.47	30.20	1.25
	A80/PN/DMP-30	81.38	11.97	290.1	13.40	27.31	0.73
	A80/BPFN/HMTA	116.55	12.78	335.3	14.05	27.73	1.10
	A80/BPAN/HMTA	108.36	11.37	312.7	13.11	29.59	1.08
	A80/PN/HMTA	78.56	11.73	262.3	13.77	26.04	0.71
	A80/BPFN/2-MZ	109.55	12.06	316.8	13.57	26.54	1.08
	A80/BPAN/2-MZ	118.29	11.53	330.6	13.44	29.07	1.30
	A80/PN/2-MZ	86.20	11.31	267.0	13.57	27.20	0.82

CEM-3 覆铜板作为电子产品的主要配件,在使用过程中除了应具有较高的力学性能外,对板材的吸水性、介电性能、耐热性等也提出了较高的要求,为此依据 IPC-4101 行业标准,对这三种酚醛树脂制备的 CEM-3 板的其它性能也进行了测试,见表 3。

2.2 CEM-3 覆铜板的电性能

从表 3 的数据可以看出,BPFN 固化体系 CEM-3 基板的表面电阻率和体积电阻率均是三种固化剂体系中最高的,BPAN 体系次之,PN 体系最低。三种体系的体积电阻率都是在同一个数量级上有微小差别,但是以 DMP-30 和 2-MZ 作为促进剂的体系中 BPFN 体系的表面电阻率比另外两种固化剂体系高一个数量级,特别是以 DMP-30 作为促进剂时,BPFN 体系比 PN 体系高两个数量级。

分析其原因,首先 PN 线型酚醛分子链的前后两个重复单元是由同一个苯环所连接,并且分子链重复单元中没有 BPFN 和 BPAN 那样的双酚结构来平衡电荷,因此它的极性是三种线型酚醛中最强的,由它固化成型的材料介电性能也是最差的。BPAN 和 BPFN 分子链的结构经过¹³C NMR 分析^[8],确定其前后两个重复单元分别连接的是单体的两个不同苯环,另外 BPA 和 BPF 的自身电荷也较为对称,因此这两种线型酚醛的整个分子链电荷分布较为均匀,极性非常小。通过以上分析可知,由结构所决定的这三种线型酚醛所固化材料的介电性能高低顺序应为:BPFN≈BPAN>PN。但是由于 BPAN 作为固化剂的固化工艺范围比较窄,在同一固化工艺条件下,没有生成理想的交联结构,因此它的介电性能优势没有发挥出来,反而实测的结果较 BPFN 的低,但是分子链的极性强弱是决定材料介电性能的主要因素^[9],BPAN 体系的介电性能仍在同一个数量级上比 PN 体系的高。

表 3 CEM-3 覆铜板的其它性能
Table 3 The other properties of CEM-3 CCL

Ingredient	Surface Resistance /Ω	Volume Resistance /Ω·cm ⁻¹	Water Absorbance “ %	T _g /℃	Heat Stress 288℃ (>20s)	Peel Strength of Copper Coil N/mm (90°) (288℃/10s)	Color-changing Resistance		Resin content /%
							Without Post-treatment	150℃/2h	
A80/BPFN/DMP-30	2.04×10 ¹⁶	3.97×10 ¹⁵	0.089	—	32	1.63	White	Slight yellow	49.5
A80/BPAN/DMP-30	1.47×10 ¹⁵	3.20×10 ¹⁵	0.085	—	36	1.57	white	Slight yellow	53.2
A80/PN/DMP-30	6.53×10 ¹⁴	2.04×10 ¹⁵	0.127	—	27	1.77	white	Slight yellow	50.9
A80/BPFN/HMTA	4.73×10 ¹⁵	5.17×10 ¹⁵	0.088	—	23	1.71	Yellow	Dark yellow	49.0
A80/BPAN/HMTA	2.77×10 ¹³	3.52×10 ¹⁵	0.107	—	33	1.54	Yellow	Dark yellow	52.3
A80/PN/HMTA	2.12×10 ¹⁵	2.49×10 ¹⁵	0.108	—	24	1.84	yellow	Dark yellow	51.4
A80/BPFN/2-MZ	1.63×10 ¹⁶	3.73×10 ¹⁵	0.094	130	29	1.62	White	Slight yellow	49.0
A80/BPAN/2-MZ	3.67×10 ¹⁵	2.71×10 ¹⁵	0.074	125	30	1.78	White	Unchange	51.2
A80/PN/2-MZ	3.26×10 ¹⁵	2.39×10 ¹⁵	0.100	137	25	1.77	White	Yellow	51.2

2.3 CEM-3 覆铜板的 T_g

DMA 方法测试 A80/BPFN/2-MZ、A80/BPAN/2-MZ 和 A80/PN/2-MZ 三种体系制备的 CEM-3 覆铜板基材的 T_g 分别为 130℃、125℃ 和 137℃。导致上述结果的原因可能为：(1)A80/BPAN/2-MZ 体系交联密度最低，A80/PN/2-MZ 体系交联密度最高(A80/BPAN 体系交联点间的分子量为 1091~1691，A80/BPFN 体系交联点间的分子量为 1063~1663，A80/Novolac 体系交联点间的分子量为 957~1017)；(2)其次，实际的环氧树脂固化结构并不是化学反应式所表示的那种均一状态。由于温度场和物料分散的不均一性以及官能团活性的差异等因素，体系中的官能团不可能在瞬间同时起反应。而是以先反应的生成物为核心首先在体系中生成不均一的微凝胶体(microgel)。这种微凝胶体逐步长大，相互合并，最后聚集起来形成固化结构，其形成过程的示意图见图 2。从三种酚类固化剂的结构可知，由于 BPAN 分子为刚性链，在形成微凝胶并逐步长大的过程中，BPAN 链的运动将受到限制，将导致 A80/BPAN 不能形成如图 3 所示的完备结构。

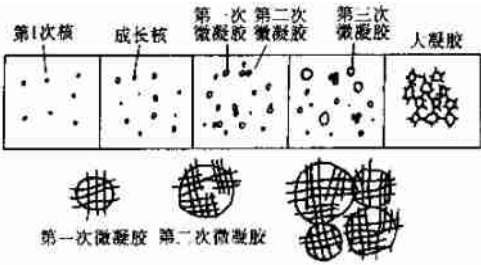


图 2 环氧树脂凝胶体的形成示意图

Figure 2 The gel formation of epoxy resin

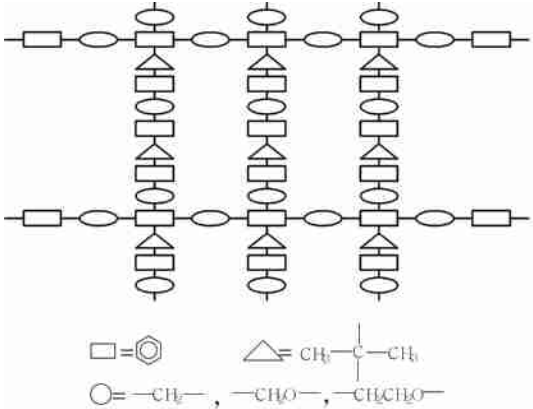


图 3 A80/BPAN 固化体系的理想交联结构

Figure 3 The perfect cross-linked structure of cured A80/BPAN

2.4 CEM-3 覆铜板的吸水性

吸水性对于 CEM-3 覆铜板这种电子产品也是非常重要的性能参数。吸水率高势必会影响产品的介

电性能,甚至会影响材料的力学及其它性能。

从表3中的9种配方吸水性数据可以得出以下规律,以BPFN为固化剂制备的CEM-3覆铜板不论加入那种促进剂,吸水率都在0.09%附近,非常稳定;以PN为固化剂制备的CEM-3覆铜板吸水率都在0.10%以上,特别是以DMP-30作为促进剂时达到0.127%;而以BPAN作为固化剂制备的CEM-3覆铜板吸水率则忽高忽低,以2-MZ促进时较低为0.074%,以HMTA促进时高达0.107%。

以上结果说明以BPFN为固化剂制备的CEM-3覆铜板吸水率较低,也很稳定;以PN为固化制备的CEM-3覆铜板吸水率较高;以BPAN为固化剂采用不同的促进剂制备的CEM-3覆铜板的吸水率波动较大。影响这几种覆铜板吸水率的根本原因是树脂基体的极性和交联密度的高低。PN由于电荷分布不均匀,使分子具有一定的极性,因此吸水率较高;BPFN和BPAN电荷分布均匀,但由于以BPAN为固化剂制备CEM-3覆铜板时板材的质量受工艺的影响较大^[5],因而导致制备的CEM-3覆铜板的吸水率波动较大。

2.5 CEM-3覆铜板其他性能对比

在IPC-4101标准中还有许多方面的性能要求,如铜箔剥离强度、热应力、后处理后基材变色情况等。表3也给出了这些性能的测试结果。

热应力方面,这九种CEM-3覆铜板的实测结果都大于IPC-4101标准要求的最小极限值。每组促进剂体系覆铜板的实测结果中BPAN体系是最好的,其次是BPFN体系,最低的是PN体系。BPAN体系热应力性能最高的原因仍然是这种固化剂固化的CEM-3覆铜板基板的树脂基体交联密度不够高,由于交联密度偏低,交联分子链链段的自由运动空间大,因此固化物残余内应力较小,在288℃的高温下,出现分层、起泡现象的时间延长。BPFN作为CEM-3覆铜板的固化剂与BPAN体系形成鲜明对比,BPAN体系以较低交联密度换取较高的热应力性能,而BPFN则是保持许多其他性能优势的情况下,仍能够使CEM-3覆铜板产品具有较高的热应力性能,原因是它虽然能够在较低的固化温度、较快的固化速率条件下使固化产物生成致密的空间网状结构,但是由于它自身的分子链刚性比BPAN和PN都小,因此固化产物的残余内应力较低,而起到提高热应力性能的最终效果。PN分子链的刚性虽然比BPAN小,没有影响它在较低的固化温度、较快的固化速率条件下生成高交联密度的固化产物,但是由于这种酚类固化剂分子链的刚性在较高的交联密度固化物中很难释放,因此它的热应力性能是三种酚类固化剂体系CEM-3覆铜板中最低的。

PN固化体系不论以哪种促进剂促进,铜箔剥离强度都是最高的,这有赖于PN分子链的极性。BPFN分子链及其固化产物的极性介于PN和BPAN之间,因此它的剥离强度也介于这两者之间。BPAN体系极性最小,固化交联密度又最低,它的剥离强度也就是最低的,只有在以2-MZ作为促进剂促进时,体系固化较完全,剥离强度值较高。

DMP-30和HMTA都是多胺类促进剂,这种促进剂与空气中的CO₂反应形成碳酸盐,致使配合料混浊不透明,在加热的条件下这种反应加剧发生,因此以这两种促进剂促进的CEM-3覆铜板经过150℃、2h的后处理都出现明显的变黄现象。以2-MZ促进的三种CEM-3覆铜板中,PN体系经过后处理颜色变化最明显,BPFN体系只有轻微的变化,BPAN体系几乎没有任何改变,这是因为2-MZ不属于胺类促进剂,自身不会与空气中的CO₂反应生成碳酸盐而变色,变色的主要原因是体系中的游离酚与空气中的O₂反应生成醌而变色。合成BPAN的原料是BPA,不含游离酚;PN在合成的过程中总会残留大量的游离酚,以它作为CEM-3覆铜板的固化剂产品很难克服发黄的现象,这也是长期以来一致有待于解决的问题;BPFN的合成过程中首先合成的是BPF,然后再进一步合成BPFN,经过两步与甲醛反应,残留的游离酚相对于PN中的少,以它作为固化剂的固化产物后处理变色情况已有明显的改观,但是还没有达到BPAN那样理想的效果。

3 结论

对以PN、BPFN和BPAN为固化剂制备的CEM-3覆铜板的力学性能、电性能、耐热性、吸水性等对比分析表明,以三种线型酚醛树脂为固化剂制备的CEM-3覆铜板的力学性能相近,而吸水性由高至低的顺

序为 $\text{PN} > \text{BPFN} > \text{BPAN}$, 介电性能由高至低的顺序为 $\text{BPFN} \approx \text{BPAN} > \text{PN}$, T_g 由高至低的顺序为 $\text{PN} > \text{BPFN} > \text{BPAN}$ 。由 BPAN 和 BPFN 为固化剂制备的 CEM-3 覆铜板经 $150^\circ\text{C}/2\text{h}$ 后处理, 耐变色性明显优于 PN 为固化剂制备的 CEM-3 覆铜板。

参考文献:

- [1] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板. 北京: 化学工业出版社, 2002, 225~227.
- [2] 祝大同. 印制电路信息, 2004, (6), 12~19.
- [3] Veronika Strehmel, Bernd Strehmel, Karl-Friedrich Arndt, et al. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1992, 200(1), 125~136.
- [4] 陈湘, 蒋钧荣, 唐薰. 热固性树脂, 1999, 14(3), 10~13.
- [5] 陈立新, 王汝敏, 郑水蓉. 中国, ZL02139389.3. 2002.
- [6] 陈立新. 中国, 200610043064.5. 2006.
- [7] 缪桦, 陈立新, 景晨丽, 等. 材料科学与工程学报, 2006, 24(5), 708~713.
- [8] 缪桦. 溴化环氧树脂/酚类固化剂的研究. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2006, 42~45.
- [9] 何曼君. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 377.

The Application of Epoxy Bromide/Novolacs in CEM-3 Copper Clad Laminate

CHEN Li-xin, MIAO Hua, SONG Jia-le, JING Chen-li

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: CEM-3 copper clad laminates (CCL) were made from epoxy bromide A80, curing agents of phenolic novolac (PN), bisphenol F novolac (BPFN) and bisphenol A novolac (BPAN) with accelerants of DMP-30, HMTA and 2-MZ. The effects of these three novolacs on the properties of CEM-3 CCL, such as mechanical properties, electrical properties, water absorbance and heat resistance, were discussed. The results show that the mechanical properties of CEM-3 CCL fabricated by the three novolacs don't have distinguished difference. The water absorbance, dielectric properties and T_g of CEM-3 CCL from high to low are $\text{PN} > \text{BPFN} > \text{BPAN}$, $\text{BPFN} \approx \text{BPAN} > \text{PN}$ and $\text{PN} > \text{BPFN} > \text{BPAN}$, respectively. The color-changing resistance of CEM-3 CCL fabricated by BPFN and BPAN employed as curing agents is superior to that of CEM-3 CCL fabricated by PN under the condition of $150^\circ\text{C}/2\text{h}$ post-treatment.

Key words: CEM-3 copper clad laminates; Novolacs; Properties