

# Preparation and Properties of Biphenyl Epoxy Resin with Ultra-low Dielectric Constant

Yueshan He<sup>1</sup> Zexing Zhang<sup>2</sup> Jiayao Zhang<sup>2</sup> Junji Wei<sup>2\*</sup>

1. Shenzhen Newfeisi New Materials Technology Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong, 518106, China

2. Institute of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an, Shaanxi, 710064, China

## Abstract

Low dielectric resin is a very important type of core material in the field of high-frequency and high-speed circuits. The paper uses three different amine curing agents: 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM), 4,4'-diamino-2,2'-dimethyl-1,1'-biphenyl (DBPD), and 2,2'-di(trifluoromethyl) diaminodiphenyl (BTFD) to cure biphenyl type epoxy resin (BE), and explores the influence of biphenyl structure and side groups (methyl and -CF<sub>3</sub> groups) in the curing agent structure on the thermal and dielectric properties of epoxy resin. The results showed that the three systems exhibited good heat resistance and dielectric properties, among which BE/BTFD not only showed the highest glass transition temperature ( $T_g=230^{\circ}\text{C}$ ) and initial decomposition temperature ( $T_{d5\%}=363^{\circ}\text{C}$ ), but also exhibited the lowest dielectric constant ( $k=1.53$ , 1MHz). The BE/DBPD system also exhibits a very low dielectric constant (2.31), which is lower than that of the BE/DDM system (3.1). Overall, BE/BTFD is very suitable for preparing composite materials with excellent comprehensive performance as a matrix resin system, and has good application prospects in the electronic information industry.

## Keywords

biphenyl epoxy resin; biphenyl curing agent; low dielectric constant

# 具有超低介电常数联苯环氧树脂的制备及性能研究

何岳山<sup>1</sup> 张泽兴<sup>2</sup> 张佳瑶<sup>2</sup> 魏俊基<sup>2\*</sup>

1. 深圳市纽菲斯新材料科技有限公司, 中国·广东 深圳 518106

2. 长安大学材料科学与工程学院高分子材料与工程系, 中国·陕西 西安 710064

## 摘要

低介电树脂是高频高速电路领域非常重要的一类核心材料。论文采用三种不同的胺类固化剂：4,4'-二氨基二苯甲烷（DDM），4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯（DBPD）和2,2'-二（三氟甲基）二氨基联苯（BTFD），固化联苯型环氧树脂（BE），探究固化剂结构中的联苯结构和侧基（甲基和-CF<sub>3</sub>基团）对环氧树脂热性能与介电性能的影响规律。结果表明，三种体系表现出良好的耐热性和介电性能，其中BE/BTFD不仅表现出最高的玻璃化转变温度（ $T_g=230^{\circ}\text{C}$ ）和初始分解温度（ $T_{d5\%}=363^{\circ}\text{C}$ ），而且表现出最低的介电常数（ $k=1.53$ , 1 MHz）。BE/DBPD体系也表现出很低的介电常数（2.31），均低于BE/DDM体系（3.1）。综合而言，BE/BTFD非常适合制备作为基体树脂体系制备综合性能优异的复合材料，在电子信息行业具有良好的应用前景。

## 关键词

联苯环氧树脂；联苯型固化剂；低介电常数

## 1 引言

环氧树脂作为应用最为广泛的高分子材料之一，具有

**【基金项目】**中央高校基本科研业务费项目（项目编号：300102313111, 300102312404）；中国大学生创新创业计划（项目编号：S202410710347, X202410710594）。

**【作者简介】**何岳山（1977-），男，中国广东东莞人，硕士，高级工程师，从事先进绝缘材料研究。

**【通讯作者】**魏俊基（1984-），男，中国甘肃武威人，博士，副教授，从事功能高分子研究。

生产工艺简单、生产成本低廉、附着力强、力学性能好、耐热性优异等特点，在电子电路领域很受关注<sup>[1]</sup>。双酚A缩水甘油醚（DGEBA）虽然在传统环氧体系中占有举足轻重的地位，但是固化后产物的介电性能无法满足当今高频高速覆铜板产业的发展，而使用受限。开发具有低介电常数（low- $\kappa$ ）与低介电损耗（low- $\tan\delta$ ）的新型环氧树脂体系有了迫切的需求<sup>[2]</sup>。近年来含氟环氧树脂体系已成为研究热点，由于C-F键本身具有极低的极化率，因此可以显著改善材料的介电性能，但单一的C-F键耐热性一般，在高温下容易分解产生有毒气体，污染环境的同时也对人体造成伤害，但引入-CF<sub>3</sub>基团会解决这个问题。-CF<sub>3</sub>基团具有更大的空

间体积,而且 C-CF<sub>3</sub> 中 C-C 的键能较低,更容易断裂并产生三氟甲基自由基,其比 C-F 键更加稳定。

联苯环氧树脂由于自身的刚性对称结构,具备耐高温和低介电常数,属于综合性能更优异的环氧树脂。论文以联苯环氧树脂(BE)为主体,采用两种联苯型胺类固化剂与传统固化剂 DDM 一起固化 BE,通过对比三种胺类固化剂,分析了联苯型和二苯甲烷结构、侧甲基和侧三氟甲基等固化剂结构因素对 BE 树脂性能的影响,重点分析了含三氟甲基固化剂的影响规律<sup>[3]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

联苯环氧树脂(BE)购自广州太古新材料有限公司,DDM 购自上海阿拉丁生化科技有限公司,DBPD 和 BTFD 均由阿达玛斯(Admas)化学试剂有限公司提供。

### 2.2 实验仪器

真空干燥箱,上海力辰仪器科技有限公司;动态热机械分析仪(DMA, Q800),美国 TA 仪器公司;同步热分析仪(Discovery SDT 650),美国 TA 仪器公司;阻抗分析仪(4294A),美国安捷伦。

### 2.3 三种环氧固化物浇铸体的制备

以 DDM 固化剂为例:将 BE 树脂在 120 °C 加热熔融至黄色透明液体,随后加入 DDM 加热熔融并混合均匀,在真空烘箱中将熔融的液体倒入预热的模具中抽气泡 10min,采用如下升温程序固化:120 °C /1h、140 °C /1h、160 °C /2h、180 °C /2 h 和 200 °C /1h,最终得到 BE/DDM 环氧固化物<sup>[4]</sup>。

BE/DBPD 和 BE/BTFD 固化物制备方法与其类似。

图 1 为联苯环氧树脂和三种固化剂的化学结构式及交联示意图。

## 3 结果与讨论

### 3.1 动态热机械分析

采用动态热机械分析仪(DMA)对三种环氧固化物的热力学性能进行了研究。如图 2(A)所示,室温下,三种固化体系的储能模量都在 2700MPa 以上,显著高于普通 DGEBA 环氧树脂,且三种固化物的储能模量都相差不大。由于 BE 树脂中含有刚性的联苯结构,使得树脂体系均具有较高的储能模量。图 2(B)是固化物的损耗角正切值随温度的变化曲线,从中可以直观地看出三种环氧树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ ),其中 BE/DDM 体系的玻璃化转变温度为 217 °C,这一数据也是高于 DGEBA 环氧树脂,同样是由于联苯结构刚性所致。当固化剂从二苯甲烷结构变为联苯结构时, BE/DBPD 固化体系的  $T_g$  有所提高,达到 226 °C。而固化物 BE/BTFD 环氧固化体系表现出最高的  $T_g$ ,达到了 230 °C。导致这些结果的原因主要在于 BE 树脂中的联苯结构增加了分子链的刚性,使得三种树脂体系都具有高的玻璃化转变温度。而在 BE/DBPD 和 BE/BTFD 两种固化体系中,由于固化剂中也含有刚性的联苯结构,才使得这两种固化体系具有比 BE/DDM 具有更高的  $T_g$ 。第二个原因是在 BE/BTFD 固化物中,由于 -CF<sub>3</sub> 键的引入,增强了分子间的相互作用,所以使得 BE/BTFD 固化物比 BE/DBPD 固化物具有更高的玻璃化转变温度<sup>[5]</sup>。

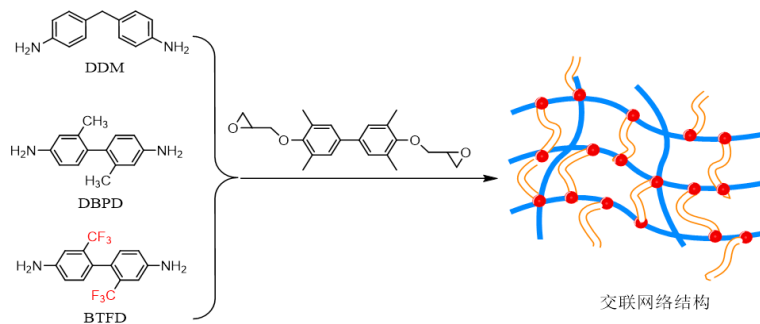


图 1 3 种联苯环氧树脂的固化示意图

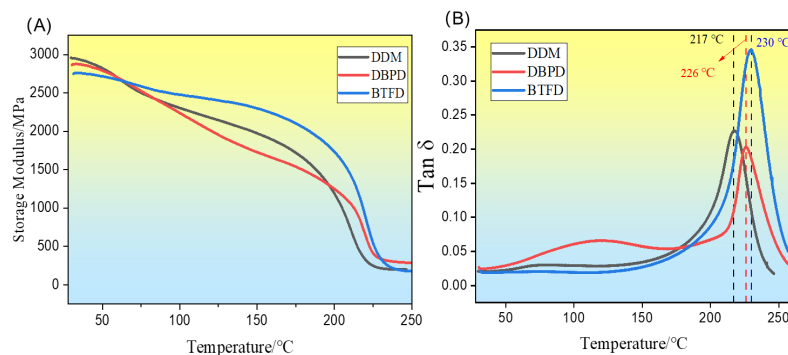


图 2 BE/DDM、BE/DBPD 和 BE/BTFD 固化物储能模量(A)和损耗角正切(B)与温度关系图

### 3.2 热稳定性分析

为了研究三种环氧树脂的热稳定性,用热重分析仪来测试树脂的热性能(在氮气气氛下)。图3(A)和(B)分别为三种环氧树脂固化物的热失重曲线和热失重微分曲线。从图中可以看出,三种树脂在330℃前表现出较好的稳定性,随着温度的升高,BE/DDM固化体系率先开始分解,其初始分解温度( $T_{d5\%}$ )为342℃,随后BE/DBPD固化体系也开始分解,初始分解温度为346℃,最后是BE/BTFD固化体系开始分解,其初始分解温度为363℃。结合文献报道可知,三氟甲基具有良好的热稳定性,使得聚合物具有更好的初始分解温度和热稳定性。对于BE/BTFD环氧树脂而言,C- $\text{CF}_3$ 中C-C的键能相对较低,容易受热分解产生三氟甲基自由基。如图3(B)所示,BE/DDM和BE/DBPD的最快分解温度在360℃左右,而BE/BTFD的最快分解温度为388℃。

### 3.3 介电性能

介电常数和介电损耗是环氧树脂作为电子材料最重要的性能指标,图4(A)和4(B)是三种环氧树脂固化物在40Hz到1MHz范围内的介电常数 $k$ 与介电损耗 $\tan\delta$ 的频率扫描图。在图4(A)中,随着频率的增加,三种树脂固

化物的介电常数逐渐减小,下降趋势均较为平缓。其中BE/DDM显现出较低的介电常数,在1MHz时为3.05,这一树脂也是远低于传统DGEBA/DDM体系,源于联苯环氧树脂自身的优势。而BE/DBPD和BE/BTFD表现出超低的介电常数,在1MHz时分别为2.31和1.53。由于空气的相对介电常数最低,仅为1。所以联苯型固化剂对于BE介电性能的改善效果非常明显。这是因为氨基在固化环氧时会产生一定量的游离羟基,而-OH键具有一定的偶极矩,使得树脂体系的介电常数升高。但是由于联苯结构是一种特殊的对称结构,在空间能够形成一定的有序排列。这种有序排列可以抑制羟基基团的取向极化,从而降低材料的介电常数。在BE/DBPD和BE/BTFD两个树脂体系中,不管是固化剂还是环氧树脂本身都是以联苯结构为主体,所以它们比BE/DDM体系具有更低的介电常数。而BE/BTFD树脂体系中具有 $-\text{CF}_3$ 基团,众所周知,该基团除了具有更低的电子极化率外,其空间体积也大于甲基,增加了体系的自由体积,所以其介电性能优于BE/DBPD体系。如图4(B)所示,三种树脂体系均保持了较低的介电损耗。

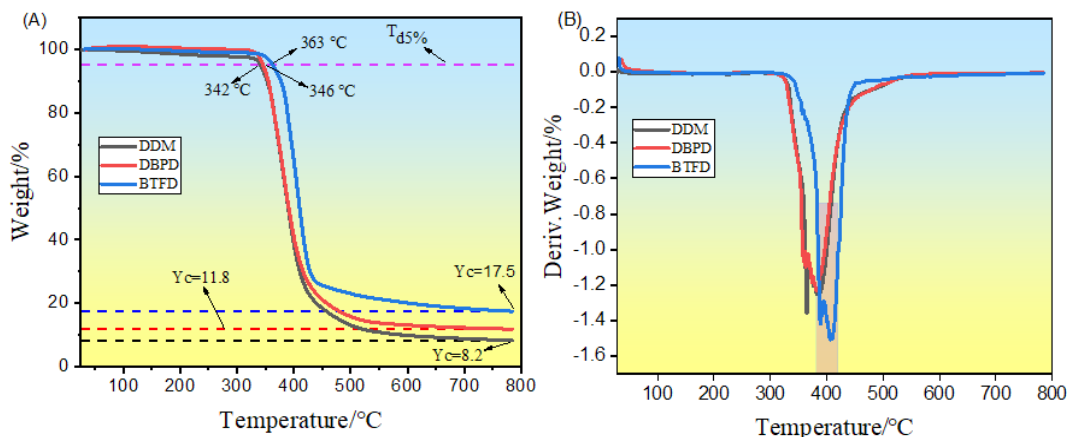


图3 BE/DDM、BE/DBPD 和 BE/BTFD 固化物的热失重曲线 (A) 和热失重微分曲线 (B)

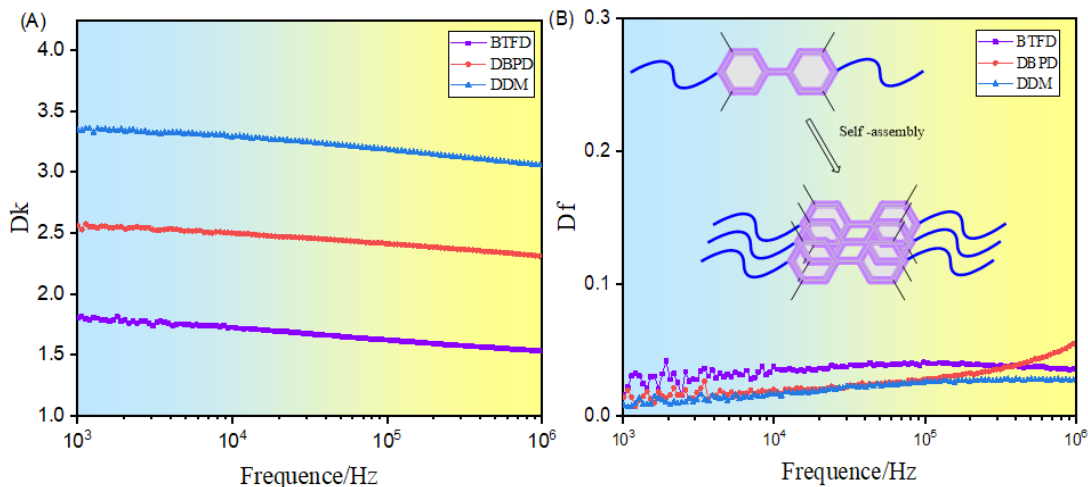


图4 BE/DDM、BE/DBPD 和 BE/BTFD 固化物介电常数 (A), 介电损耗 (B) 与频率关系谱图

### 3.4 尺寸稳定性和水接触角

尺寸稳定性是高频高速电路领域电子材料的重要指标,可确保电子元件与树脂之间的紧密接触。热膨胀系数(CTE,  $\alpha$ )可以表征环氧树脂固化物尺寸变化与温度的关系,可按式计算:  $\alpha = \Delta L / (L_0 \times \Delta T)$ , 其中  $L_0$  是样品在一维(如 x—y 方向)上的初始长度,  $\Delta L$  是在该温度范围内的长度增量,  $\Delta T$  是测量温度范围。如图 5(A) 所示, 显示了三种树脂固化物的  $\Delta L/L_0$  随温度变化曲线, 温度范围从室温到 150 °C, 升温速度为 3 °C/min。三种树脂的尺寸变化  $\Delta L/L_0$  随温度的升高而缓慢增加。整体而言, 三种体系具有较小的热膨胀系数, 均明显低于 DGEBA 体系 (69.2 ppm/°C)。其中 BE/DDM 的

$\alpha$  值为 62 ppm/°C, 而 BE/DBPD 与 BE/BTFD 的  $\alpha$  值分别是 67 ppm/°C 和 59 ppm/°C, BE/BTFD 表现出最低的  $\alpha$  值。这可能是由于 BE/BTFD 固化体系中的  $-CF_3$  基团会增加分子间的相互作用, 增加分子链节运动的难度, 使得树脂在升温过程中不易发生形变, 使其具有更低的 CTE 值。

水接触角是表征材料疏水性的直接指标, 接触角越大, 疏水性越好。从图 5(B) 可以看出 BE/BTFD 表现出最大的水接触角 (91°), 均大于 BE/DDM (65°) 和 BE/BTFD (79°)。说明, BE/DDM 和 BE/BTFD 具有较好的疏水性, 其中, 由于三氟甲基能够显著降低材料自身的表面能和水的表面张力, BE/BTFD 的接触角最大。

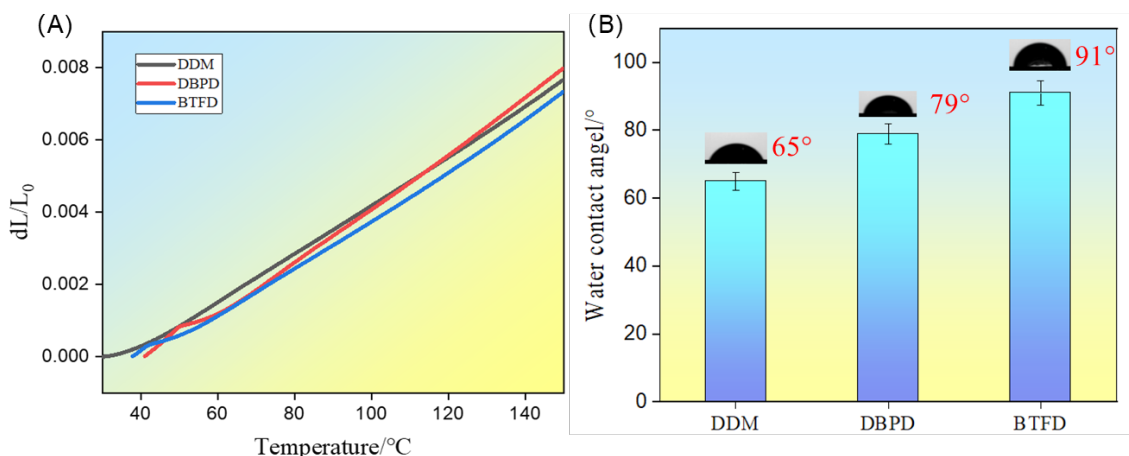


图 5 (A) BE/DDM、BE/DBPD 和 BE/BTFD 固化物热膨胀系数随温度变化曲线, (B) 三种树脂的水接触角

## 4 结论

论文以联苯环氧树脂为主体, 分别采用三种固化剂对其进行浇铸固化, 随后测试了树脂的热机械性能和介电性能等性能, 研究表明: 由于联苯的对称和刚性结构, 三种环氧树脂均表现出优于 DGEBA 的性能, 如三种固化体系的储能模量、玻璃转变温度介电性能等均优于 DGEBA 树脂。同时, 与 DDM 相比, 联苯型固化剂 DBPD 和 BTFD 借助刚性对称的联苯结构, 进一步降低了介电常数。此外, 与 DBPD 相比, 由于 BE/BTFD 体系中含有  $-CF_3$  基团, 增加了分子间相互作用, 使得 BE/BTFD 体系也具有更高的玻璃化转变温度、初始分解温度、更低的膨胀系数、更大的水接触角和最低的介电常数, 有望用于高频高速电路领域。

### 参考文献

[1] QI Y, WANG J, KOU Y, et al. Synthesis of an aromatic

Nheterocycle derived from biomass and its use as a polymer feedstock[J]. Nature Communications,2019,10:2107.

[2] 罗轩昂,刘述梅,赵建青.低介电损耗环氧树脂复合材料的研究进展[J].中国塑料,2021,35(3):130-138.

[3] WANG S, MA S, XU C, et al. Vanillin-derived high performance flame retardant epoxy resins: Facile synthesis and properties[J].Macromolecules,2017,50:1892-1901.

[4] WANG H, YUAN J, ZHU Z, et al. High performance epoxy resin composites modified with multifunctional thiophene/phosphaphenanthrene-based flame retardant:Excellent flame retardance,strong mechanical property and high transparency[J].Composites Part B:Engineering,2021,227:109392.

[5] 臧家庆,李海柱,孙有利,等.聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂的性能研究[J].中国胶粘剂,2021,30(9):28-31.