

新一代绿色无卤化覆铜板的研制开发

李来丙 李立波

(湖南工学院高新材料研究所,衡阳 421008)

摘要 讨论阻燃体系对树脂阻燃性的影响,通过对阻燃体系配方的优化,研制出综合性能比传统环氧树脂覆铜板更好的新一代绿色无卤化覆铜板。该无卤化覆铜板完全符合环保要求,而且由于添加了氢氧化铝,大大降低了生产成本。

关键词 覆铜板 阻燃性 流变性 无卤化

当前,环境保护是全球共同关注的热点问题。在电子行业中,覆铜板基材的无卤化是关注的核心之一。在世界性严格要求环保的形势下,无卤化印制线路板(PCB)材料在 20 世纪 90 年代中期兴起并获得迅速的发展^[1~6]。但是以普通环氧树脂为原料的 PCB,其阻燃性好的主要原因是因为使用了卤系阻燃剂^[7],而卤素的存在会使 PCB 板在高温时放出大量的有毒气体,并生成致癌物质 2-噁啉等,威胁人体健康,对环境造成极大的污染。所以,开发无卤化环氧型(FR-4)覆铜板制造技术,已成为当今以至未来许多年覆铜板行业的一项重要课题。

笔者从阻燃材料的选择入手,通过配方优化,研制出性能比普通 FR-4 覆铜板更好的环保型覆铜板。

1 实验部分

1.1 原材料

含磷环氧树脂:自制;

含氮诺乌拉克固化剂树脂(含氮树脂):7054 型,日本三光化成公司;

氢氧化铝:TS601 型,美国雅宝公司;

2-甲基咪唑:日本四国化成公司;

玻璃布:7826 型,四川玻纤厂;

铜箔:CP-T8 型,惠州联合铜箔有限公司;

界面活性剂:美国道康宁公司。

1.2 仪器设备

热分析仪:DSC-2010 型,美国杜邦公司;

离子色谱仪:DX-500 型,美国 Dionex 公司;

机械分析仪:TMA-2940 型,美国杜邦公司;

电子显微放大镜:SEM-SS550 型,日本岛津公司;

流变仪:AR1000 型,美国杜邦公司;

热压机:MTY 型,河北华龙机械有限公司;

浸胶机:BH-146 型,北京航空航天大学。

1.3 覆铜板的制作

(1) 树脂溶液的制备 将含磷环氧树脂、含氮树脂在溶剂中溶解成均匀溶液,在一定条件下完成反应,然后加入促进剂 2-甲基咪唑及添加剂氢氧化铝等助剂,搅拌、混合均匀(凝胶化时间为 280~380 s),密封保存备用。

(2) 半固化片的制作 在浸胶机中,用 0.1 mm 厚 7826 型玻璃布浸渍以上树脂溶液 3~5 min,取出后置于 150℃ 左右通风干燥 5~10 min,制成半固化片,放在干燥器内备用。

半固化片的树脂含量为 43%~52%,树脂流动度为 16%~19%,挥发物为 0.19%。

(3) 覆铜板的制作 裁去半固化片的毛边,选择表面平整、无污渍的地方切割成一定大小的正方形。取 8 张叠合在一起,上下两面均放一张同样大小的铜箔,在热压机上于 170℃、0.3 MPa 下保压 30 min,再在 0.75 MPa 下压制 3 h,随压机冷却至室温取出,于烘箱中 220℃ 下处理 5 h。

1.4 性能测试

(1) 树脂凝胶时间按美国行业标准 IPC-TM-650/2.3.18 测定,半固化片中树脂含量按 IPC-TM-650/2.3.16.1 测定,半固化片中树脂流动度按 IPC-TM-650/2.3.17 测定,半固化片的挥发物含量按 IPC-TM-650/2.3.19 测定。

(2) 覆铜板的剥离强度、弯曲强度、介电常数、介质损耗因子、玻璃化转变温度、热应力、吸水率按 IPC-TM-6501/25 中相关方法测定。

(3) 卤素含量的测定:将覆铜板置于氧瓶内燃烧,用高温炉分解样品,用去离子水或碱溶液吸收分解产物,再用色谱仪采用离子色谱法测定吸收液中的氯和溴,计算出样品中氯和溴的含量^[8]。

2 结果与讨论

2.1 配方优化

磷类物质在燃烧时有脱水、交联、成碳等作用,能提高成碳率。碳的氧指数高达 65%。碳的产生,会减少热分解时生成的可燃性挥发物,影响下一步的热降解,在物料表面形成绝燃碳层。水的生成,可稀释可燃气体。同时二者都会带走或吸收热量,生成含磷高聚物,大幅度提高氧指数。而生成的小分子磷化物(HPO_2 、 HPO)可以抑制火焰传播,发挥阻燃效能。

氮系阻燃剂主要通过分解吸热及生成不燃气体以稀释可燃物而发挥作用。它们的主要优点在于无色、无卤、低毒、低烟,不产生腐蚀气体,价廉,抗紫外线照射等;主要缺点是阻燃效率欠佳,与热塑性高聚物的相容性不好,不利于在基材中分散,使基材粘度提高等。氮系阻燃剂在燃烧分解时能吸收大量的热量,放出氮气,冲淡氧和环氧树脂的接触,降低可燃性。且氮气能促进物质以多键存在,而此类物质需要更多的能量才能燃烧。

无机添加剂如金属氢氧化物,在高温时分解要吸收大量的热,生成金属氧化物和水,前者可做隔热绝燃体,具有极高的表面积,能吸附烟(消烟)和可燃物,使材料燃烧时放出的二氧化碳量减少;后者有利于降温,促进脱氢反应和保护碳层。

笔者通过对多种阻燃剂阻燃机理进行分析,决定采用含磷环氧树脂为主要树脂,以含氮树脂作辅助树脂,氢氧化铝为无机添加剂的复合体系。在燃烧中磷系会生成具有表面效应的磷化物,它既能改善氢氧化铝的分散,同时又可提高阻燃效率,从而避免了传统型阻燃剂的种种缺陷。

试验过程中,设计了不同磷含量和不同氮含量的树脂配方,见表 1。

表 1 树脂配方及燃烧等级试验结果

序号	含磷量/%	含氮量/%	改性氢氧化铝	UL-94 等级
1 [#]	1.3	1.4	加入	V0
2 [#]	1.4	1.2	加入	V0
3 [#]	1.6	1.2	加入	V0
4 [#]	1.8	1.0	加入	V0
5 [#]	3.0	0	加入	V0
6 [#]	3.0	0	未加	V0~V1
7 [#]	1.2	1.2	加入	V0

从表 1 的燃烧等级试验结果可看出,含磷量 3% 的 6[#] 配方阻燃等级相当于 UL-94 V0~V1,加

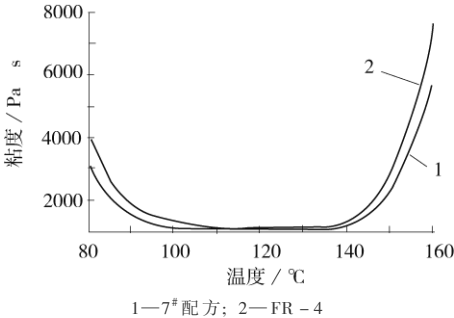
入含氮树脂及改性氢氧化铝后,阻燃等级均为 UL-94 V0 级,明显提高了体系的阻燃特性。

2.1.1 氢氧化铝的分散性对树脂相容性的影响

氢氧化铝在阻燃性方面及与环氧体系的相容性方面均较好,起阻燃作用的同时还可降低成本。普通的氢氧化铝耐热性较差,热分解温度在 190~210℃,不能满足基板的高耐热性要求。故采用经特殊处理的改性氢氧化铝,其热分解温度为 240℃ 左右。氢氧化铝在体系中的分散程度直接影响着树脂的相容性,笔者对高压锅煮沸的样品粘合片(不覆铜箔压制的板)进行了电镜分析,结果发现在分散体系中有小颗粒团聚现象。加入不同量的界面活性剂处理后,电镜图中颗粒团聚的程度发生变化,所以,在树脂溶液的制备过程中要控制好界面活性剂的用量,同时要加强搅拌,以免出现沉降,影响上胶和基板特性。

2.1.2 树脂的流变性比较

流变性是指树脂上胶后的流动度,太高会使压制的覆铜板出现干板等缺陷,太低会使压制过程流胶太大,造成覆铜板大小厚度不一致。当树脂中存在小分子量物质时,压制过程流胶就会较大。笔者从提高树脂的分子量改进其流变性,测得的流变曲线见图 1。从图 1 可以看出,7[#] 配方树脂的流变曲线与普通的 FR-4 树脂大体相同,因此,无机阻燃剂的加入并不会对树脂的流变性产生很大影响。



1—7[#] 配方; 2—FR-4
图 1 树脂的流变曲线

2.2 覆铜板性能试验结果比较

按表 1 的配方制作树脂溶液,用玻璃布制作层压板,制备的覆铜板的各项特性指标见表 2。

从表 2 可以看出,采用磷-氮-氢氧化铝树脂体系制备的覆铜板与含磷量 3% 的树脂体系(6[#])制备的覆铜板及普通 FR-4 覆铜板性能相比,综合性能较好,含氯、溴量很低,比普通 FR-4 覆铜板性能更优异,而且因为加入了无机添加剂氢氧化铝,使覆铜板成本降低,其中尤以 7[#] 配方最好。因此,采用

表 2 覆铜板性能比较

项目		条件	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	FR-4
剥离强度 / N · m ⁻¹		A ¹⁾	1.50	1.64	1.48	1.42	1.46	1.68	1.73	1.69
弯曲强度 / kPa	经向	A	71.1	70.2	76.5	78.8	86.2	70.2	70.1	70.2
	纬向		59.0	60.3	69.5	70.2	61.7	61.5	63.1	68.1
介电常数		B ²⁾	4.32	4.40	4.39	4.22	4.60	4.46	4.02	4.62
介质损耗因子		B	0.015	0.018	0.020	0.022	0.018	0.017	0.018	0.020
玻璃化转变温度 /℃		C ³⁾	142	145	150	155	126	125	160	130
热应力 /次		D ⁴⁾	18	12	15	14	15	30	19	15
		E ⁵⁾	6	2	4	4	2	5	6	4
吸水性 /%		F ⁶⁾	0.12	0.08	0.09	0.10	0.17	0.18	0.08	0.15
		E 处理后	0.34	0.35	0.30	0.29	0.40	0.28	0.32	0.38
T260 ⁷⁾ /min		C	18	12	15	16	9	30	6.0	0
氯、溴含量 /%			未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	小于 0.09

注: 1) 未处理的样品; 2) 测试样品在温度为 23℃、湿度为 50% 的条件下存放 40 h; 3) 用机械分析法测定热胀系数, 样品从 50℃ 升温到 260℃, 每 10℃ 每 1 min 测 1 次样品是否分层; 4) 在焊锡炉中, (288 ±5)℃ 下每 (10 ±1) s 测定 1 次, 测定样品到起泡为止; 5) 样品在 121℃ 的水气中处理; 6) 样品在 105℃ 的烘箱内烘干 1 h 后称重, 然后在温度为 23℃ 的水中浸 24 h; 7) D 条件下是否失效。

这种树脂作为高性能印制线路板基板材料应用前景广阔, 值得推广。

3 结语

通过对阻燃体系的配方优化, 研制出了磷-氮-氢氧化铝覆铜板, 它的综合性能比传统的 FR-4 覆铜板要好, 而且其氯、溴含量比传统的 FR-4 覆铜板低得多, 是新一代无卤化绿色环保覆铜板。

参 考 文 献

1 高永宗. 塑料无卤化阻燃技术研究. 精细石油化工进展, 2003 (3): 34
2 吴金坤. 氢氧化铝的精细化及其在无卤化阻燃技术中的应用. 化

工进展, 1999 (3): 50

3 祝大同. 无卤化 PCB 基板材料的新发展. 印制电路信息, 2001 (3): 13
4 祝大同. 无卤化 PCB 基板材料的新发展. 印制电路信息, 2001 (5): 15
5 祝大同. 无卤化 PCB 基板材料的新发展. 印制电路信息, 2001 (7): 13
6 陈玉胜. LDPE 无卤化阻燃处理技术进展. 上海化工, 1998 (14): 33
7 祝大同. 无卤化 FR-4 覆铜板开发进展. 绝缘材料, 2002 (4): 30
8 王少明, 王爱萍, 苟其宁. 离子色谱在有机物和高分子材料分析中的应用. 分析试验室, 2003 (2): 18

DEVELOPMENT OF NEW-GREEN HALOGEN-FREE COPPER CLAD LAMINATE

Li Laibing, Li Libo

(New-high Material Institute, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421008, China)

ABSTRACT The effect of flame retardant system on the flame retardance of the resin was discussed. By optimizing the formulation of flame retardant system, a new green halogen-free copper clad laminate was prepared, which had better integrative property than traditional epoxy resin copper clad laminate. It could accord with the requirement of environment protection completely. And because of the addition of aluminum hydroxide, the production cost of copper clad laminate was reduced greatly.

KEYWORDS copper clad laminate, flame retardance, rheological property, halogen-free

光盘已成为 PC 消费大户

随着信息数字化以惊人速度发展, 用于信息记录的光盘已成为我国聚碳酸酯 (PC) 用量最大的单一产品品种。

目前我国约有 400 ~500 条光盘生产线, 按照每条生产线每年平均消耗 200 t PC 的保守计算, 全国每年制作光盘需消耗 PC 8 ~10 万 t, 是一个巨大的应用市场。由于电子电器、计算机、通讯、建材行业的快速发展, 国内 PC 用量迅猛增长, 已超过尼龙的用量, 成为工程塑料中应用量最大的品种。但目前我国 PC 主要依靠进口, 进口树脂中约有 20% 用

于合金改性材料, 5% 用于加工板材薄膜制品, 另有近 70% 的进口 PC 用于生产光盘制品。

形成光盘用量上升的原因, 一是近年来广电行业的发展, 城镇和农村影音电器拥有量大增, CD、VCD、DVD 碟片市场发展速度惊人; 二是城市计算机普及率的提高及数码相机、摄相机、刻录机的普及大大加速了光盘的使用范围, 人们从使用已制好的碟片开始转向使用空白光盘自己制作碟片, 使光盘的使用量大增。
(孙瑞华)