

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.020

树脂含量对环氧树脂基覆铜板性能的影响

陈诚,任科秘,肖升高

(苏州生益科技有限公司,江苏苏州 215024)

摘要:研究了树脂含量对环氧树脂基覆铜板介电性能、热稳定性和耐湿热性能的影响。结果表明,树脂含量对相对介电常数的影响符合对数混合法规律;树脂含量对覆铜板基材的热稳定性和耐热性能有显著影响,在热分解起始阶段耐热性较优的配方体系失重缓慢进行,树脂含量对热分解起始阶段的影响较显著。随着树脂含量的增加,基材的耐湿热性能先变好后变差,树脂含量为43%时覆铜板基材耐湿热性能最优。

关键词:覆铜板;树脂含量;介电常数;热稳定性;湿热性

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0082-04

Influence of resins content on the Performance of Epoxy Rein-Based Copper Clad Laminate

Chen Cheng, Ren Kemi, Xiao Shenggao

(Suzhou Shengyi Technology Co. Ltd, Suzhou 215024, China)

Abstract: The influence of resin content on the dielectric performance, thermal stability and moisture and hot performance of epoxy resin-based copper clad laminate (CCL) was investigated. The results show that the influence of resin content on relative dielectric constant conforms to logarithmic mixing method, and resin content has significant effects on thermal stability and hot performance of CCL. The decomposition of excellent heat resistance system happen at a slow pace in initial stage. The influence of resin content on the initial stage of thermal decomposition is obvious. With increasing of resin content, the moisture and hot performance of material becomes better firstly, and then becomes worse. The moisture and hot performance is best when resin content is 43%.

Keywords: copper clad laminate; resin content; relative dielectric constant; thermal stability; moisture and hot performance

覆铜板 (CCL) 是电子工业的基础材料,是加工印制电路板 (PCB) 的基材,它是将增强材料浸以树脂,一面或两面覆以铜箔,经热压而成的一种板状材料^[1]。随着印制电路的轻薄化、多层化和半导体安装技术的发展,要求基板材料必须具有良好的耐热性和电性能^[2]。CCL 是一种聚合物基复合材料,由树脂、玻璃布、铜箔三种主要原材料组成,虽然基板材料的主要性能主要取决于树脂体系,但由于其中半固化片是由玻璃纤维布浸润树脂制备而成的,玻璃纤维和树脂的性能差异大,导致不同树脂含量半固化片制备的 CCL 的一些性能有所差异。笔者主要研究树脂含量对 CCL 基材介电性能、热稳定性及耐湿热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

无碱 E 玻纤: 7628, 2116, 1080, 106, 上海宏和电子材料有限公司;

多官能环氧树脂、线性酚醛树脂 (PN): 山东圣

泉化工股份有限公司;

溴化双酚 A 型环氧树脂、异氰酸酯改性环氧树脂、含磷环氧树脂: 陶氏化学 (中国) 有限公司;

双氰胺 (DICY): 宁夏大荣实业集团有限公司;

2-甲基咪唑、丙酮、丁酮、二甲基甲酰胺 (DMF): 工业级,市售。

1.2 主要设备及仪器

阻抗测试仪: 4991AE 型, 美国 Agilent Technologies 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA Q500 型, 美国 TA Instruments 公司。

1.3 CCL 的制备

表 1 为 CCL 的三个配方。将表 1 中的树脂按一定比例混合,搅拌均匀并熟化 4~8 h 制备成胶液,将熟化后的胶液均匀涂敷于玻纤布上,并置于

联系人: 陈诚,工程师,主要从事高性能环氧树脂基复合材料研究工作

收稿日期: 2014-01-08

170℃鼓风烘箱中烘制 5~8 min,烘烤完成后取出并冷却即得到半固化片。将一定数量的半固化片叠加并两面覆以铜箔,置于两个抛光的镜面钢板之中,钢板外再加缓冲材料,然后将上述叠配好的结构放入真空层压机中加温、加压、抽真空,使得 CCL 完全固化,冷却脱模后得到 CCL 制品。

表 1 CCL 的三个配方

编号	基体树脂	固化剂	促进剂	溶剂
A	溴化双酚 A 型环氧树脂	DICY	2-甲基咪唑	DMF
B	溴化双酚 A 型环氧树脂 异氰酸酯改性环氧树脂	PN	2-甲基咪唑	丁酮
C	多官能团环氧树脂 含磷环氧树脂	PN	2-甲基咪唑	丁酮

1.4 性能测试

(1) 介电性能:采用阻抗测试仪测试试样在 1 MHz 下的介电性能。每组测试 3 个试样,记录平均值。

(2) 热失重:利用热重分析仪以 10℃/min 的升温速率升温至 800℃。

(3) 吸水率:按 IPC-TM650 2.6.2.1 方法测试试样的吸水率,评估 CCL 基材在蒸馏水中浸 24 h 后的吸水率。

(4) 高压蒸煮试验:按 IPC-TM650 2.6.16 方法,将制得试样置于压力锅中蒸煮数小时,压力保持 (105±3) KPa。热试样冷却,拭干后按 IPC-TM650 2.4.13.1 测试试样的热应力。试样尺寸为 100 mm×100 mm×1.6 mm,测试数量为 3 个。

2 结果与讨论

2.1 介电性能

PCB 基板材料在高速化、高频化 PCB 技术与产品中占有越来越重要的地位,低相对介电常数(ϵ_r)与低介电损耗因子是 PCB 基板材料实现高速化、高频化的重要性能指标。在 CCL 的基材结构中,其介质层是由不同 ϵ 的物质“复合”而组成的,因此组成和结构不同^[3],其介电层的 ϵ 不同。基材主要由树脂和玻纤布两部分组成,由于树脂和玻纤布的介电性能相差较大,导致不同树脂含量制备基材的介电性能存在差异。本实验通过研究不同树脂含量制备基材的 ϵ_r ,以考察基材中树脂含量对基材 ϵ 的影响规律。

在同一复合材料中,各组分的比例不同,材料的介电性能也不同。树脂和玻纤布两种材料的 ϵ 相差较大,E 玻纤布的 ϵ 为 6.6(1 MHz 条件下),普通 FR-4 型 CCL 基材树脂部分的 ϵ 为 3.0~4.0。因此,不同树脂含量的粘结片制备的基材,其 ϵ 相差较大。

对于复合材料,根据材料组分的体积分数和各组分的 ϵ ,有两种方法来计算基材的 ϵ ,一是“加权”计算方法;二是 Lichtenecker 对数混合法。

加权法公式为: $\epsilon = \sum V_i \epsilon_i$,即: $\epsilon_r = V_g \epsilon_g + V_R \epsilon_R$

式中 ϵ_r , ϵ_g , ϵ_R 分别为基材、玻纤布、树脂部分的 ϵ ; V_g , V_R 分别为玻纤布、树脂的体积分数。

对数混合法^[4]: $\epsilon^n = \sum V_i \epsilon_i^n$,式中 n 是常数, V_i 是第 i 组分的体积分数;

当 n 趋于 0 时, $\epsilon^n = 1 + n \log \epsilon$,则 $\log \epsilon = \sum V_i \log \epsilon_i$

即 $\log \epsilon_r = V_g \log \epsilon_g + V_R \log \epsilon_R$

理论上,只要已知基材中树脂部分和玻纤部分的 ϵ ,便可推算出基材的 ϵ_r 。测试树脂浇注体部分的 ϵ 得到 ϵ_R ,测试 CCL 基材的 ϵ 得到 ϵ_r ,体积分数的参数 V_R 和 V_g 可通过叠配结构树脂含量以及树脂和玻纤布的密度计算得到。

选择表 1 中的配方 B 为研究对象,使用不同树脂含量的半固化片压制成 1.0 mm 厚度的板材,蚀刻铜箔后测试其基材的介电性能。根据加权法和对数混合法的计算公式,计算出两种方法的理论计算值,然后对比两种计算方法理论值与实测值的差异,如图 1 所示。

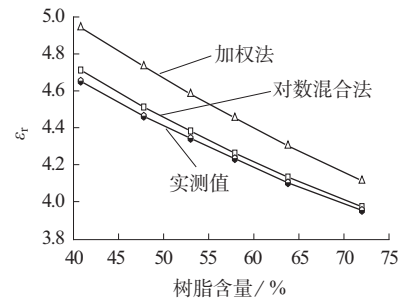


图 1 不同树脂含量 CCL 基材的 ϵ_r 对比 (测试频率为 1 MHz)

由图 1 对比结果知,测试值与对数混合法的理论计算值比较吻合,而与加权法的理论计算值相差较大。高树脂含量时,基材 ϵ_r 测试值与对数混合法理论计算值非常吻合,低树脂含量时,基材 ϵ_r 测试值比对数混合法理论计算值略低。其主要原因是,较低树脂含量的基材中,玻璃布的含量较高,使得树脂与玻纤布之间的间隙比高树脂含量基材高。空气的 ϵ 约为 1,远比树脂和玻纤布的 ϵ 都要低,由此导致低树脂含量基材的 ϵ_r 实测值比对数混合法计算值略低。

2.2 热稳定性

热稳定性是 CCL 基材的一个重要的耐热性指标,本实验研究几种配方体系不同树脂含量的热失重曲线,以研究树脂含量对热稳定性的影响。

由于不同树脂体系的热失重温度相差很大,因此本实验选取 DICY 固化体系的配方 A、PN 固化溴阻燃体系的配方 B 和 PN 固化磷阻燃体系的配方 C 为研究对象。选用各自配方所制备的不同树脂含量的半固化片,压制成 1.0 mm 厚度的板材,蚀刻铜箔后测试基材的热分解过程,分别如图 2、图 3、图 4 所示。

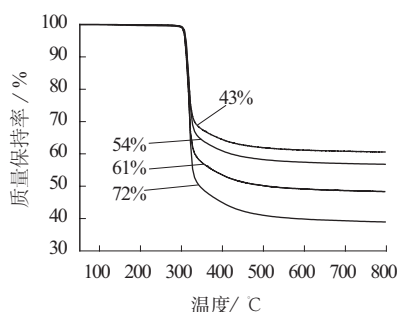


图2 配方 A 树脂含量不同时的 TG 曲线

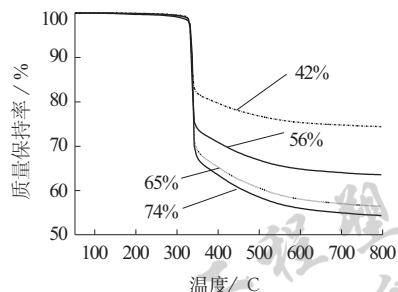


图3 配方 B 树脂含量不同时的 TG 曲线

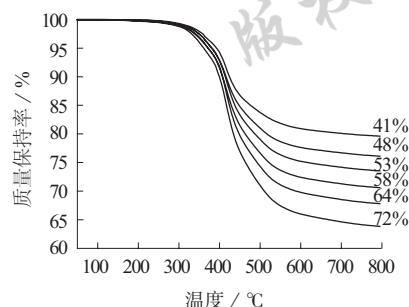


图4 配方 C 树脂含量不同时的 TG 曲线

由图 2~图 4 可知,配方 A 和配方 B 在热分解的起始阶段(在质量损失 15% 内),不同树脂含量基材的热分解过程无明显差异,行业上取质量损失 5% 的温度为热分解温度(T_d),因此树脂含量的差异对该 T_d 值的影响不大。而配方 C 的 TG 曲线与配方 A 和 B 有显著差异,主要表现在,不同树脂含量基材的 TG 曲线在热分解初始阶段就表现出明显的差异,且在初始阶段的热失重过程是缓慢发生的,因此导致不同树脂含量的基材的 T_d 是有差异的,如图 5 所示。

造成几个配方在 T_d 起始阶段差异的主要原因

是:配方 A 和配方 B 耐热性较差,在 T_d 起始阶段热失重速率快,而配方 C 的耐热性较高,在 T_d 起始阶段热失重是较缓慢进行的,由此导致了不同配方、树脂含量对热分解起始阶段的热失重的影响不一致。而随着温度进一步升高,3 个配方的树脂含量对热分解曲线的影响规律趋于一致,即树脂含量越高,分解越快,因此,在热失重后期,树脂含量的影响十分显著。

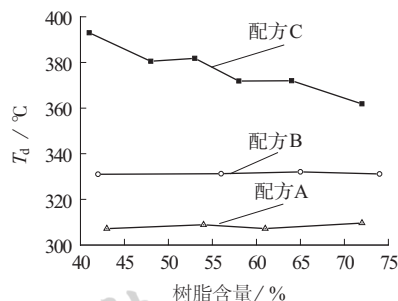


图5 树脂含量对 T_d 的影响

图 6 对比了 3 个配方树脂含量对质量保持率的影响。由图 6 可见,树脂含量对质量保持率的影响是显著的,树脂含量越高,质量保持率越低。

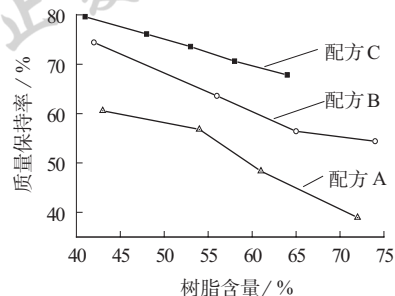


图6 树脂含量对质量保持率的影响

2.3 耐湿热性能

CCL 常在恶劣的条件下使用,水分与高温的作用会劣化 CCL 的性能^[5]。本实验选择 DICY 固化体系(配方 A)和 PN 固化体系(配方 B),制备成厚度为 1.0 mm 的 CCL,蚀刻铜箔后考察其树脂含量对基材吸水率的影响。

图 7 为不同固化体系配方中树脂含量对基材吸水率的影响。由图 7 可知,树脂含量越高,吸水率越大。PN 固化体系(配方 B)的吸水率低于 DICY 固化体系(配方 A)的吸水率,其主要原因是 PN 固化体系的交联密度大, DICY 固化体系交联密度小,且 DICY 本身也是一种吸水性强物质。

高压蒸煮试验是在 105 KPa 的条件下蒸煮一定时间,然后将样品取出,擦干水分后,将基材置于锡炉中处理(条件为 288 °C, 10 s),然后将试样取出,观察试样是否分层以及基材表面是否有白斑。高压

蒸煮试验可快速评定 CCL 在加速吸湿条件下,基材内部玻璃布编织交点处玻璃纤维和树脂之间的粘合性及抵抗潮气的能力。

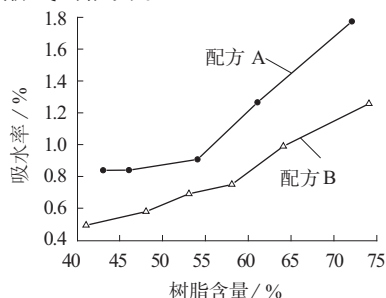


图7 树脂含量对 CCL 基材吸水率的影响

表 2 对比了配方 B 不同树脂含量半固化片制备 1.60 mm 厚度基材的高压蒸煮性能。表 2 数据表明,随着树脂含量的增加,基材的耐高压蒸煮性能先变好,后又变差。分析其原因是树脂含量越高,吸水率越大,在浸锡处理时,分层的可能性也越大;但同时,树脂含量越高,基材的粘结强度也越大。因此综合以上两因素,树脂含量过低或过高都会使得基材的耐高压蒸煮性能较差,适中的树脂含量的基材的耐高压蒸煮性能更优。当树脂含量为 43% 时, CCL 基材耐湿热性能最优。

表 2 不同树脂含量时配方 B 试样的 PCT 测试结果

树脂含量 / %	处理条件	测试结果
41	高压蒸煮 105 kPa / 180 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s ;	不分层、不起泡、无白斑
	高压蒸煮 105 kPa / 210 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s	分层、起泡
43	高压蒸煮 105 kPa / 210 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s ;	不分层、不起泡、无白斑
	高压蒸煮 105 kPa / 240 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s	分层、起泡
47	高压蒸煮 105 kPa / 180 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s ;	不分层、不起泡、无白斑
	高压蒸煮 105 kPa / 210 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s	分层、起泡
50	高压蒸煮 105 kPa / 150 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s ;	不分层、不起泡、无白斑
	高压蒸煮 105 kPa / 180 min, 锡炉处理 288℃ / 10 s	分层、起泡

3 结论

(1) 树脂含量对 CCL 基材 ϵ 的影响符合对数混合法公式。随着树脂含量的降低,基材 ϵ 测试值比

对数混合法计算值略偏低。主要原因是,较低树脂含量的基材中,玻璃布的含量较高,使得树脂与玻纤布之间的间隙比高树脂含量基材高。空气的 ϵ 约为 1,远比树脂和玻纤布的 ϵ 低,由此导致低树脂含量基材的 ϵ 比对数混合法计算值略低。

(2) 不同树脂体系基材在热分解起始阶段,树脂含量对其 T_d 的影响有所差异。耐热性较差的配方 A, B 体系,在热分解起始阶段,失重速率较快,导致树脂含量对热分解起始阶段的影响不显著;耐热性较优的配方 C 体系,在热分解起始阶段,失重缓慢进行,导致不同树脂含量在热分解起始阶段时就有较明显的影响差异。

(3) 树脂含量越高,吸水率越大。随着树脂含量的增加,基材的耐高压蒸煮性能先变好,后又变差。分析其原因是树脂含量越高,吸水率越大,在浸锡处理时分层的可能性也越大,但同时树脂含量越高,基材的粘结强度也越大。

参考文献

- [1] 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Gu Xinshi. Copper clad laminates for printed circuit boards[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 辜信实. HDI 和 IC 封装用高性能覆铜板的开发 [J]. 印制电路信息, 2006(6):23-25.
Gu Xinshi. The Development of high quality CCL for HDI and IC package[J]. Printed Circuit Information, 2006(6):23-25.
- [3] 林金堵, 曾曙. 信号传输高频化和高速数字化对 PCB 的挑战 (2)—对覆铜箔板 (CCL) 的要求 [J]. 印制电路信息, 2009(3):11-14.
Lin Jindu, Zeng Shu. The challenge of signal transmission in high frequency and high speed digitization(2)—The requirements for CCL[J]. Printed Circuit Information, 2009(3):11-14.
- [4] 黎义, 李建保, 张大海, 等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析 [J]. 宇航材料工艺, 2001(6):4-9.
Li Yi, Li Jianbao, Zhang Dahai, et al. Analysis of dielectric properties of radome & antenna materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2001(6):4-9.
- [5] Hu Huiwen, Sun C T. The characterization of physical aging in polymeric composites[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(14):2 693-2 698.

一样,我们也深信,在供应链中保持一个切实可行且有效的环境管理体系是非常重要的。”威格斯全球安全健康和环境 (SHE) 经理西蒙·埃文斯解释道,“一个典型的例子就是,通过采用我们的造粒改性 PAEK 聚合物,可以设计出更轻的飞机,节省燃油成本的同时,还可降低碳排放量,从而减少对环境的影响。”

ISO14001 标准环境管理体系在世界范围内都得到了认可,此标准的国际版于 2004 年 11 月颁布。(慧聪网)

英国威格斯通过 ISO 环境管理体系认证

不久前,高性能聚合物解决方案供应商威格斯的英国生产基地的环境管理体系通过 ISO14001:2004 认证。由认证机构劳氏质量认证 (Lloyd's Register Quality Assurance) 颁发的证书,覆盖了威格斯聚芳醚酮 VICTREXPAEK 聚合物共混粒料(由聚合物和填料构成)从生产到发运的整个生产过程。“能通过该认证是一个了不起的成就,同时也强化了我们可持续发展和具有环保意识的企业承诺。与众多客户