

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.04.016

环氧树脂基覆铜板耐热老化性研究

任科秘^{1,2}, 顾媛娟¹, 梁国正¹, 肖升高², 陈诚², 李雪²

(1. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州 215123; 2. 苏州生益科技有限公司, 江苏苏州 215024)

摘要: 利用 Arrhenius 方程的老化动力学模型研究了环氧树脂基覆铜板的耐热老化性能。研究表明, 固化体系、阻燃体系以及主体环氧树脂的结构直接影响覆铜板的耐老化性能。酚醛树脂固化体系覆铜板的耐热老化性优于双氰胺固化体系, 磷系阻燃的覆铜板耐热老化性优于溴系阻燃体系, 配方中添加具有刚性结构的环氧树脂有利于提高覆铜板的耐热老化性。

关键词: 环氧树脂; 覆铜板; 热老化; 弯曲强度; 电气强度

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)04-0062-05

Study on Thermal Aging of Epoxy Resin-Based Copper Clad Laminate

Ren Kemi^{1,2}, Gu Aijuan¹, Liang Guozheng¹, Xiao Shenggao², Chen Cheng², Li Xue²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science of Soochow University, Suzhou 215123, China;

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

Abstract: Thermal aging property of epoxy resin-based copper clad laminate(CCL) was investigated using the aging kinetics mode of Arrhenius equation. The results show that the curing system, the flame retardant system, and the structure of the main epoxy resin are the direct parameters that determining the thermal aging resistance of CCL. The heat aging resistance of phenolic(PN) curing system CCL is superior to the dicyandiamide(DICY) curing system, the heat aging resistance of the phosphorus-based flame retardant CCL is superior to the bromine flame retardant system, epoxy resin of rigid structure added in the formulation help to improve heat aging resistance of CCL.

Keywords: epoxy resin; copper clad laminate; thermal aging; flexural strength; dielectric strength

覆铜板(CCL)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, 是加工印制电路板(PCB)的基材^[1], 其发展主要依附于PCB工业的发展。随着集成电路的发明和应用, 电子产品的小型化、高性能化推动了CCL技术的发展。汽车电子、IC封装等高端电子产品领域对PCB基材的可靠性, 特别是长期耐热老化性提出了更高的要求^[2], 进而要求CCL应具有良好的耐老化性。在不同环境(热、光照、化学介质等)作用下, 材料表面、材料化学性质和力学性能会发生变化, 最终导致材料丧失工作能力, 这种变化称为材料的失效, 也称为老化^[3]。它是材料性能由好变坏的过程^[4]。耐热老化性是指材料在温度升高及时间延长后保持其原有性能的能力。研究表明^[5-6], 树脂体系是影响复合材料性能的关键, 但CCL热老化性能与树脂体系关系的研究鲜见报道。

笔者主要研究了几种典型环氧树脂基CCL的长期热老化性能, 探讨了长期耐热老化性的试验方

法以及影响CCL耐热老化性的主要因素。

1 实验部分

1.1 原材料

无碱E玻纤: 7628, 台湾富乔工业股份有限公司;

双酚A型酚醛环氧树脂: 台湾长春人造树脂股份有限公司;

低溴双酚A型环氧树脂、含磷环氧树脂: 陶氏化学(中国)有限公司;

联苯型环氧树脂: 日本化药株式会社;

线性酚醛树脂(PN): 山东圣泉化工股份有限公司;

双氰胺(DICY): 宁夏大荣实业集团有限公司;

2-甲基咪唑: 德国巴斯夫股份公司;

丙酮、丁酮: 工业级, 市售。

联系人: 顾媛娟, 教授, 主要从事聚合物反应工程和高分子材料结构与性能研究

收稿日期: 2013-02-03

1.2 设备及仪器

材料试验机: Instron3365 型, 美国 Instron 公司;

高压击穿测试仪: NDUHU-2 型, 机械工业部绝缘材料产品质量监督检测中心。

1.3 CCL 的制备

将表 1 所示的原材料按一定比例混合, 搅拌均匀并熟化 4~8 h, 得到树脂胶液。将该胶液均匀涂敷于玻纤布上, 置于 170℃ 烘箱中烘烤一定时间制备半固化片。然后将一定数量的半固化片叠加并两边覆铜箔, 置于真空层压机中加温、加压, 压制成 CCL。

表 1 四个配方的组成

配方编号	主体树脂	固化剂	促进剂	溶剂
A	双酚 A 型酚醛环氧树脂	DICY	2-甲基咪唑	丙酮
	低溴双酚 A 型环氧树脂			
B	双酚 A 型酚醛环氧树脂	PN	2-甲基咪唑	丁酮
	低溴双酚 A 型环氧树脂			
C	双酚 A 型酚醛环氧树脂	PN	2-甲基咪唑	丁酮
	含磷环氧树脂			
D	双酚 A 型酚醛环氧树脂	PN	2-甲基咪唑	丁酮
	含磷环氧树脂			
	联苯型环氧树脂			

1.4 CCL 的老化处理

将 CCL 蚀刻去除铜箔后得到基材, 将基材制备成 100 mm×25 mm 的长方形样品, 以测试弯曲强度; 将基材制备成 100 mm×100 mm 的正方形样品, 以测试电气强度。

将样品放置于恒温的烘箱中, 进行热老化处理。一定时间后, 从烘箱中取出样品, 测试其弯曲强度和电气强度。然后将该性能与未老化样品的性能进行对比, 计算其老化后弯曲强度和电气强度的保持率。

1.5 性能测试

(1) 弯曲强度: 采用材料试验机, 负载头对准位于两支柱上的试样, 按 25.4 mm 的间距, 0.76 mm/min 的速度将负载头垂直下降, 直至试样断裂, 记录断裂的负载, 计算弯曲强度的值。

(2) 电气强度: 采用高压击穿测试仪, 以 500 V/s 的速率升压, 记录击穿时测试仪器指示的电压值。击穿电压除以厚度即可得到样品的电气强度。

2 结果与讨论

2.1 老化动力学模型

材料的自然老化是一个非常复杂的过程。与金属材料相比, 纤维复合材料的力学和电学等性能存在较大的分散性^[7], 导致在老化试验过程中需要用大量试验和漫长的时间。因此, 采用加速老化的方

法来预测材料的长期热老化性能。Arrhenius 方程为:

$$K = A_0 \exp(-E/RT) \quad (1)$$

式中, K 为反应速率常数, A_0 为前因子, E 为反应活化能, R 为气体常数, T 为热力学温度。

笔者主要研究老化寿命与老化温度之间的关系, 因此将式 (1) 转化为方程:

$$t = A_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

式中, t 为热老化寿命, E_a 为热老化活化能。

Dakin^[8] 最早提出用线性关系动力学模型预测材料的寿命, 可将式 (2) 转换为方程:

$$\lg t = \lg A_0 - (\lg e) E_a / RT \quad (3)$$

式 (3) 可转换为线性方程:

$$Y = a + bX \quad (4)$$

式中, $Y = \lg t$, $a = \lg A_0$, $b = -(\lg e) E_a / R$, $X = 1/T = 1/(\theta + 273.15)$ 。 θ 是以摄氏度表示的温度。

加速老化试验的主要步骤如下: 每隔一段时间从恒温烘箱中取出样品, 测试弯曲强度和电气强度的保持率。通过一系列的数据, 采用三次多项式拟合的方式推算出材料在该温度下的性能衰减至 50% 的时间 (即半衰期)。然后根据热老化动力模型 (Arrhenius 方程), 利用材料在 10 000 h 以内的半衰期推断材料特性在 100 000 h 衰减至 50% 的温度, 该温度称为材料的“相对温度指数”, 相对温度指数越高, 材料的耐长期热老化性能越优。

2.2 CCL 基材弯曲强度的耐老化性能

首先考察四个配方材料在各温度下的半衰期 (弯曲强度衰减至 50% 的时间)。各老化温度下的半衰期可通过多项式拟合内推得到, 如图 1~图 4 所示。

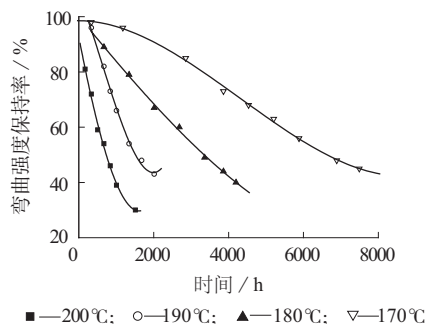
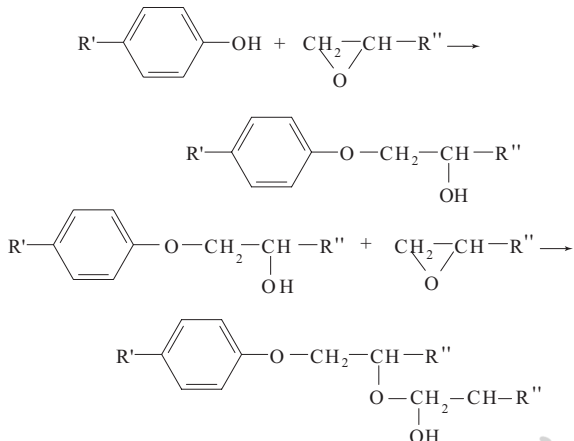


图 1 配方 A 材料弯曲强度保持率与老化时间的关系

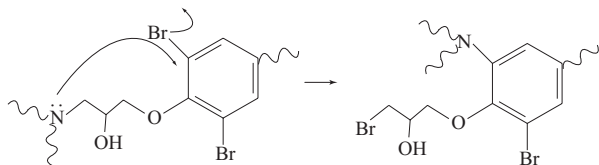
由图 1 可得到, 配方 A 材料在温度 200, 190, 180, 170℃ 对应的半衰期分别为 730, 1 512, 3 320, 6 598 h。

PN-Curing 体系的反应是环氧基与 PN 树脂酚羟基间的反应 (见反应式 2)。线性酚醛树脂分子结构中的酚羟基可以与环氧树脂发生反应, 相比 DICY 体系的固化物, 线性酚醛树脂与环氧树脂固化的产物具有更高的交联密度, 因此所制备的 CCL 具有更高的耐热性能。目前, 为了应对 PCB 无铅制品对 CCL 高耐热性的要求, 大部分 CCL 都是用线性酚醛体系作为胶液的固化剂。



反应式 2

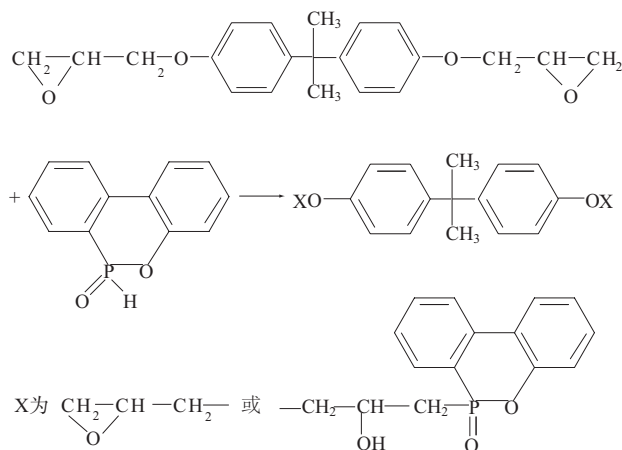
配方 C 和 D 的弯曲强度耐长期热老化性明显优于配方 B, 这是由于所用的阻燃体系不一样。使用溴作为阻燃体系的配方 B 耐老化性差, 因为苯环上的溴在较高温度下, 容易与固化剂或催化剂中的氮发生亲核取代反应^[10], 使得苯环上的溴分解 (见反应式 3), 从而降低了耐热老化性能。



反应式 3

含磷阻燃的无卤 CCL,其配方中的含磷环氧树脂是由 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物 (DOPO) 与环氧树脂合成而来的^[11]。DOPO 或 DOPO 的多酚羟基或多氨基衍生物均可与环氧树脂反应, DOPO 与环氧树脂的合成见反应式 4。

DOPO 环状结构具有刚性结构,并位于树脂分子链的侧基,故其在固化树脂的同时获得了优良的阻燃性、热稳定性和弹性模量等^[12]。因此,DOPO 与环氧树脂所合成的含磷环氧树脂的性能与溴化环氧树脂有很大不同,特别在阻燃性、热稳定性方面表现较优。



反应式 4

环氧树脂固化物的耐热老化性能不仅取决于固化剂结构,且与环氧树脂的分子结构有关。改变环氧树脂的分子结构,合成含有新型结构的环氧树脂,可使固化产物具有更好的耐热性和耐热老化性能^[13]。由图5可见,配方D具有优于配方C的耐热老化性,这主要是因为配方D中添加了部分联苯型结构的环氧树脂。联苯结构环氧树脂中刚性结构的苯基基团密度较高,使得固化物具有优异的热稳定性。

2.3 CCL 基材电气强度的耐老化性能

作为 PCB 基材的 CCL,不仅要求其在高温下具有优异的力学性能,而且要求其在高温下具有良好的电气绝缘性能。图 6 为四个配方制备的 CCL 基材的电气强度在高温下的耐老化性对比。

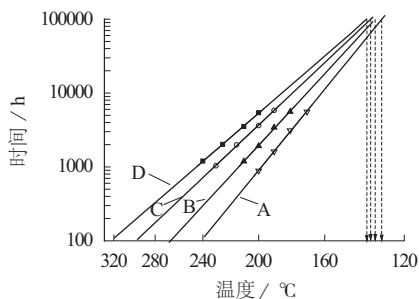


图 6 四种配方 CCL 基材电气强度耐热老化性的对比

由图 6 可知, PN 固化体系配方 B、C 和 D 的电气强度耐热老化性优于 DICY 体系的配方 A, 其主要原因是酚醛树脂固化产物具有更高的交联密度, 高温下固化产物的结构不容易受到破坏。同理, DOPO 环状结构的引入也使得磷系阻燃的配方 C 和 D 的电气强度耐热老化性能优于 DICY 体系的配方 B。联苯型环氧树脂对称的分子结构和较高的苯基密度也有利于提高配方 D 热老化条件下的电

气强度。因此,配方中分子及固化物结构的极性、高温刚性、高温热稳定性以及固化产物的交联程度等都是影响 CCL 电气强度耐老化性的重要因素。

2.4 CCL 基材厚度对耐老化性能的影响

使用不同数量和不同类别的半固化片进行叠配,可压制不同厚度 CCL 产品。选本实验中的配方 D 制备的 CCL,对比不同厚度 CCL 基材的耐热老化性能,如图 7 所示。

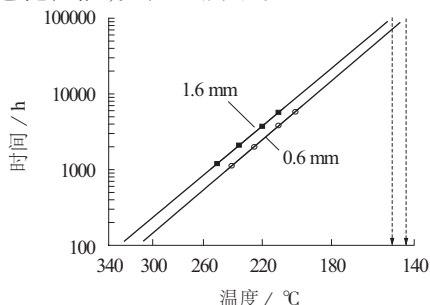


图 7 不同厚度 CCL 基材的耐老化性能

利用 Arrhenius 模型,推算 1.6 mm 和 0.6 mm 厚度板材热老化曲线线性方程分别为: $Y = 5.07453 + 4265.61997X$; $Y = -5.43254 + 4352.36482X$ 。两个方程斜率分别为 4265.61997 和 4352.36482,两个值非常接近。该斜率即为公式(4)中的 $b = -(lge)E_a/R$,其中 lge 和气体常数 R 为固定值,活化能 E_a 是材料的固有特性,由被测材料决定。所以对于同一配方指定性能而言, $-(lge)E_a/R$ 为固定值,由此表明同配方不同厚度基材指定性能的热老化曲线斜率是一致的。因此,在实际老化测试中,可以利用较厚板材的斜率和较薄板材的两点老化数据来推导较薄板材的热老化性能,而不需用四点老化数据来推导较薄板材的热老化性能。

3 结论

(1) 采用加速老化的方法并利用 Arrhenius 动力学模型可有效地考察 CCL 基材的耐热老化性。

(2) CCL 配方中的固化体系、阻燃体系以及主体环氧树脂的结构直接影响所制备 CCL 的耐老化性能: PN 固化体系的 CCL 耐热老化性优于 DICY 固化体系,磷系阻燃的 CCL 耐热老化性优于溴系阻燃体系,配方中添加具有刚性结构的特殊环氧树脂有利于提高 CCL 的耐热老化性。

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: 1-57.
Gu Xinshi. Copper clad laminates for Printed circuit boards [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 1-57.

[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]. Copper Foil & Laminate, 2006(6): 23-25.

[3] 谢鹤成. 工程塑料的防老化 [J]. 上海化工, 2000, 25(8): 33-35.
Xie Gecheng. Age-inhibition for engineering plastics [J]. Shanghai Chemical Industry, 2000, 25(8): 33-35.

[4] 任圣平, 张立. 高分子材料老化机理初探 [J]. 信息记录材料, 2004, 5(4): 57-60.
Ren Shengping, Zhang Li. The ageing of polymer materials [J]. Information Recording Materials, 2004, 5(4): 57-60.

[5] Davis Fata, Wulff Possart. Aging behavior of a hot-cured epoxy system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 2726-2736.

[6] Adda-dedia E A, Bouazza M, Tounsi A, et al. Prediction of stiffness degradation in hygrothermal aged composite laminates with transverse cracking [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1): 199-205.

[7] 樊威, 李嘉禄. 纤维增强聚合物加速老化寿命预测方法研究进展 [J]. 山东纺织科技, 2012, (1): 54-56.
Fan Wei, Li Jialu. Progress of life-prediction method fiber reinforced polymer accelerated aging [J]. Shandong Textile Science & Technology, 2012, (1): 54-56.

[8] 李宇增. 热分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1978.
Li Yuzeng. Thermal analysis [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1978.

[9] 李雪, 梁国正, 顾媛娟, 等. 两种典型环氧树脂基覆铜板加工工艺的对比研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(10): 39-43.
Li Xue, Liang Guozheng, Gu Aijuan, et al. Comparative study on processing characteristics of two typical kinds of epoxy resin-based copper clad laminates [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10): 39-43.

[10] Balabannovich A I, Hornung A, Merz D. The effect of curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85 (1): 713-723.

[11] 闵玉勤, 方琳, 张兴宏, 等. 新型无卤阻燃环氧树脂的合成及性能研究 [J]. 浙江大学学报: 理学版, 2006, 33(4): 429-433.
Min Yuqin, Fang Lin, Zhang Xinghong, et al. Study on the synthesis and properties novel halogen-free flame retardant epoxy resins [J]. Journal of Zhejiang University: Science Edition, 2006, 33(4): 429-433.

[12] Shieh J Y, Wang C S. Effect of the organophosphate structure on the physical and flame-retardant properties of an epoxy resin [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 40(3): 369-378.

[13] 张春玲, 牟建新, 于文志, 等. 含联苯结构环氧树脂体系固化反应动力学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2004, (10): 1937-1940.
Zhang Chunling, Mu Jianxin, Yu Wenzhi, et al. Curing reaction kinetics of epoxy resin containing biphenyl structure using DDS as curing agent [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 10: 1937-1940.