

高频印刷电路板用树脂及其改性研究进展

李冬云¹ 高朋召² 葛洪良¹ 金小伟³ 叶芳¹ 俞能君¹

(1. 中国计量学院材料科学与工程学院, 杭州 310018;

2. 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082; 3. 义乌市先通电子材料有限公司, 义乌 322006)

摘要 介绍了高频电路对印刷电路板材料的特性参数(如介电常数、介质损耗因数、特性阻抗和玻璃转变温度等)的要求;综述了应用于高频电路基板的树脂基体及其改性体系的研究现状,指出了它们各自的特点和不足;展望了高频印刷电路板用树脂及其改性的可能发展方向。

关键词 高频印刷电路板 树脂 改性 介电性能

随着信息产业的飞速发展,人类社会正稳步朝着高度信息化的方向发展,信息处理与信息通讯正构成高度信息化科学技术领域发展中的两大技术支柱。以高速计算机、示波器、IC 测试仪器为主体的信息处理技术追求信息处理的高速化、记忆容量的增大化和体积的小型化;以手机、卫星通讯及蓝牙技术等为代表的信息通讯技术追求多通道数、高性能化和多功能化,使得使用频率不断提高,进入高频甚至超高频领域。这时,作为载体的印刷电路板(PCB)的性能将严重影响数字电路的特性,因此对 PCB 基板材料的性能提出了更高的要求。笔者综述了适应于信息处理高速化、信号传播高频化的 PCB 基板用树脂材料及其改性技术研究进展。

1 高频电路对 PCB 基板特性参数的要求

高频,一般指 300 MHz 以上的频率带,即指无线电频谱中段的无线电频率。在信息电子、通信产品中,高频电路所用的 PCB 基板材料,简称为高频基板材料。它的主要特性参数是介电常数、介质损耗因数、特性阻抗、吸水性和玻璃化转变温度(T_g)等。

1.1 介电常数

介电常数表示电介质电容器电容与真空电容器电容的比率。它在宏观上表示这种材料储存电能的能力大小。当基板材料的介电常数较大时,表示信号线中的传输能量已有不少被蓄容在基板材料中,由此就造成信号完整性变差,传播速率减慢。在高频电路中,信号传播速率可以表示为^[1]:

$$V \propto C \sqrt{\epsilon} \quad (1)$$

式中: V 为信号传播速率; C 为真空中的光速; δ 为基板的介电常数。

从式(1)可以看出, δ 越低,信号传播得越快,因此要得到高的信号传输速率,就必须研究开发低介电常数材料。

1.2 介质损耗因数

介质损耗因数是当信号或能量在电介质里传输与转换过程中所消耗的程度。

在高频电路中,信号传输损失可以表示为^[2]:

$$\alpha \propto \sqrt{\epsilon} \tan \delta \quad (2)$$

式中: α 为信号传播损耗或衰减; ϵ 为基板的介电常数; $\tan \delta$ 为基板介质损耗因数; f 为频率。

从式(2)可以看出,基板的损耗因数越小,信号传播的衰减越小。因此,要实现高速、低能量损耗与小的传输时间延时的程度要求,则需要基板材料为低介电常数、低介质损耗因数。

1.3 吸水性

高频基板材料的高频特性要求其具有低的吸水率。因为水分子为一个高极性分子,残留在基板材料会使 PCB 的介电特性变差。

1.4 特性阻抗控制

直流电的电流通过一个导体时,会受到一个阻力,这个阻力称为电阻。当一个交流电的电流通一个导体时,同样也受到阻力,将电路或元件对通过其中的交变电流所引起的阻碍作用,称为阻抗。在计算机和通信等电子产品中,PCB 线路中的传输能量是一种由电压与时间所构成的方形波信号,称为脉冲。它所遇到的阻力则称为特性阻抗。随着信息电子产生、通信产品逐渐走向高频化、高速化,PCB 的特性阻抗高精度控制越来越重要,因为只有这样,才能达到传输线阻抗的匹配及稳定,才能减少在高频电路信号传输途中或终端所产生的能量反射与损失,以降低杂波、串扰,杜绝失真及减少信号传送中的延迟,使信号的能量得到完整传输。

1.5 T_g

T_g 是聚合物材料的一个重要特性参数。当材料的使用温度在 T_g 以下时,聚合物处于“玻璃态”;当使用温度在 T_g 时,聚合物处于“橡胶态”。简单地讲, T_g 是基材保持刚性的最高温度。近年来,随着电路板朝着高密度和多层化发展,对覆铜板的尺寸稳定性、耐热性和耐化学药品性等方面均提出较高的要求。电路板的这些特性均与树脂的 T_g 有关。因此,提高树脂的 T_g 是近年来基材研究的重点之一。

2 高频电路板用树脂及其改性

PCB 基板材料一般是由树脂和玻璃纤维布组成。目前,高频电路板材料都有一个共性,就是基板材料所用的树脂的介电常数和介质损耗因数均很低。而树脂的介电常数、介质损耗主要受到树脂结构本身极化程度的影响。极化程度

愈大,介电常数愈高。因此,高频电路基板材料的介电特性主要受所用树脂种类决定。下面就高频电路基板所用的几个体系的树脂基体的最近研究情况进行介绍。

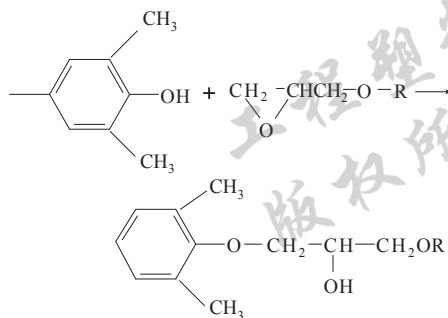
2.1 热固性树脂体系

(1) 环氧树脂(EP)

EP 由于具有成本低、可加工性好、耐热性和力学性能优良等特点而在 PCB 中得到广泛应用,用量最大的是 FR-4 型覆铜板(占覆铜板的 90% 左右)。传统的 FR-4 型覆铜板存在耐热性不佳、 T_g 较低、耐湿性不好、介质损耗高、线膨胀系数偏高、阻燃性差等特点,但由于该覆铜板综合性能较优,工艺成熟,已大量工业化生产,因此在该体系基础上进行改性提高性能是制备高频电路基板的一条非常经济有效的途径。目前,常用的改性方法有:增加支链数,增大材料的自由体积,降低极性基团的浓度;在环氧树脂中加入双键结构,使树脂分子不易旋转;或引入占有体积空间较大的基团或高分子非极性树脂等方法,降低极性基团的含量,提高其介电性能以及尝试使用不同的添加剂对 EP 进行改性。

①聚苯醚(PPO)改性 EP

PPO 是一类耐高温的热塑性树脂,具有优良的电性能、热性能和良好的尺寸稳定性、耐水性及与铜箔具有优良的粘接性能等特点。采用 PPO 改性 EP,可以得到高频电路基板用树脂基体。其反应方程式如下:



美国 GE 公司^[12]通过控制固化反应条件,使 PPO 与 EP 形成互相贯穿的聚合物网络,研制出了 PPO/EP 互穿聚合物网络覆铜板产品,其中介电常数为 3.7 ~ 4.1、介质损耗因数为 0.009 ~ 0.030、 T_g 为 130 ~ 190℃、吸水率为 0.06% ~ 0.1%。Hiroshi 等^[13-14]采用 PPO 改性 EP 研制的覆铜板的剥离强度为 1.5 kg/cm,介电常数为 3.6,介质损耗因数可达 0.007。Hiroshi 等^[15]还采用 PPO、双酚 A 型 EP、四溴双酚 A 型 EP 以及它们的共聚物、酚醛环氧树脂和咪唑等制备出了性能优异的覆铜板材料,该材料具有优秀的耐溶剂性以及良好的加工性能等。孟季茹等^[16]研制了 PPO 改性 EP 基覆铜板,其性能优于传统的 FR-4 型覆铜板。苏民社等^[17]通过对 PPO/EP 体系的固化剂、固化工艺等固化体系的研究,提高了二者的相容性,研制开发出介电常数为 3.9 的低介电常数高频电路用覆铜板。田勇等^[8]研究了玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的弯曲性能、相态、介电性能和耐热性。结果表明,树脂含量对 EP/PPO 复合材料的弯曲强度和介电

性能影响很大,在树脂质量分数约为 40% 时,复合材料的弯曲强度最大;当树脂质量分数大于 30% 时,介电常数的理论预测值与实验结果基本符合;硅烷偶联剂 KH-550 处理玻璃纤维布制得复合材料的弯曲性能较优;玻璃纤维布增强 EP/PPO 复合材料的热性能比 EP/PPO 好。

② 氰酸酯树脂(CE)改性 EP

CE 通常指含有两个或两个以上的一OCN 官能团的酚衍生物,可以在热和催化剂作用下发生环化反应,生成含有三环的高交联密度网络结构大分子。CE 具有优良的介电性能、高温性能和可加工性,因而改性 EP 后可以得到一种高性能电路基板材料。L. M. F. Grenier 等^[9-12]国内外学者对 CE 改性 EP 进行了深入的研究。结果表明,利用 CE 改性 EP,固化树脂分子结构中羟基、胺基等极性基团大大减少,从而显著地提高了树脂基体的耐湿热性能、介电性能和耐热性能。CE 与 EP 混合体系的固化反应机理十分复杂,到目前还没有统一认识。唐平等^[13-17]利用差示扫描量热和傅里叶红外光谱等分析手段对固化反应做了进一步的研究,并各自提出了固化机理。

唐忠朋^[18]等以过渡金属络合物为促进剂,用 CE 改性 EP,得到一种高性能树脂基体。以该树脂为基体,E-玻璃布为增强材料,通过层压成型制得高频传输用 PCB。王严杰等^[19]用高电性能 CE 改性 EP,制得了在高频下使用的覆铜板。洪旭辉等^[20]研究了 CE 改性 EP 体系的 4 种不同配比和不同固化温度对产物耐热性的影响。结果表明,加入 CE 树脂能显著提高 EP 的耐热性,但固化温度对 CE 树脂含量不同体系的热变形温度(HDT)影响程度有明显差别。CE/EP 体系中 EP 过量时,提高固化温度,产物的 HDT 显著提高,在 230℃ 以上固化反应才能完成;两者相当或 CE 过量时,固化温度在 180 ~ 200℃ 时产物的 HDT 较高,提高固化温度,产物的 HDT 反而下降。CE 含量不同时,反应生成的产物各异,这是造成固化物 HDT 差异的根本原因。

K. K. Sunil 等^[21]系统研究了树脂结构、杂聚组成等相关参数对 CE 改性 EP 吸水性能的影响。

③ 线性酚醛树脂改性 EP

线性酚醛树脂是在酚过量的条件下合成的低分子量的热塑性树脂,由于其含有大量极性小、体积大的基团,故与 EP 进行固化反应后可改善树脂基体的介电性能。王劲等^[22]用线性酚醛树脂与 EP 共混,制得的玻璃布层压板具有优异的力学性能、耐热性、电绝缘性和耐水性。

④ 其它树脂改性 EP

上述几种 EP 改性方法均是采用新型固化剂来实现的。还可以采用以下其它方法对 EP 改性:采用其它树脂与 EP 共混,如曹有名等^[23]用共混复合的方法,用聚酯树脂对 EP 进行改性,所得到的复合材料具有优良的力学性能,并用共混法制得了介电性能和力学性能优异的复合树脂体系;对 EP 进行分子结构的修饰改造,得到特殊的 EP,在 EP 结构中引入较多的刚性基团,这样制得的 EP 固化后能不同程度的

提高树脂的耐热和介电性能。

(2) 双马来酞亚胺 (BMI)

BMI 是由聚酞亚胺 (PI) 体系派生的另一类树脂体系。20 世纪 80 年代初,日本将 BMI 用于覆铜板,我国于 1990 年由陕西国营 704 厂研究所研制出性能达美军标准的 TB-73 覆铜箔 PI 玻璃布层压板。

(3) CE

CE 是 20 世纪 70 年代后期发展起来的一种高性能树脂基体。固化的 CE 具有许多优异性能:低的介电常数 (2.8 ~ 3.2) 和极小的介质损耗因数 (0.002 ~ 0.008);高的耐热性 (T_g 为 240 ~ 290℃);低的吸湿率 (<1.5%);小的热膨胀系数;优良的力学性能和粘结性能。这些优异性能使得 CE 树脂在高频线路板覆铜板领域具有非常强的竞争力。早在 1984 年,HI-TEK 聚合物公司就开发了 PCB 专用的 CE 树脂;1986 年美国 Dow 化学公司也生产出用于覆铜板的 CE 树脂。目前高性能 PCB 中应用最多的是双酚 A 型 CE,如:日本三菱瓦斯公司首先采用 BMI 改性双酚 A 型 CE 制得的双马来酞亚胺三 (BT) 树脂,并将其用于 PCB 中。国内对 BT 树脂的性能、合成工艺及在 PCB 中的应用等进行了研究;国内用于高频 PCB 的 CE 大多处于实验室研究阶段,目前关于它的研究也主要集中在 CE 树脂固化机理和催化剂的研究及 CE 改性的研究^[29]。CE 树脂及其改性体系应用于高频线路板覆铜板时存在固化成型温度较高、加工工艺复杂、生产成本高、脆性较大和钻孔困难等不足;另外,价格较高使得目前应用范围还主要在军事和国防领域。因此,低温固化、增韧改性和降低成本仍是今后 CE 树脂研究的重点。

2.2 热塑性树脂体系

(1) PPO

PPO 是由 2,6-二甲基苯酚经氧化偶合反应缩聚而成,具有优良的力学性能、低介电常数、低介质损耗因数、高玻璃化转变温度、高尺寸稳定性、低吸水率、低密度、耐酸碱溶剂等优异性能,已成为高性能高频电路板材料可选的树脂基体。早在 1994 年日本和美国制备的 PPO 高频覆铜板实现了工业化生产,如日本旭化成工业生产的 S2100 覆铜板。我国也加快了研究步伐,北京化工科技总院、广东生益覆铜板公司、陕西国营 704 厂等在这方面也取得了很大进展。

将 PPO 直接用于电路板存在以下缺点:熔融黏度高,难于加工成型;耐芳香烃及卤代烃等溶剂性差;在 PCB 制作过程中用卤代烃等溶剂清洗,易造成导线附着不牢或脱落;熔点与 T_g 相近,难于承受 PCB 工艺要求的 260℃ 以上的锡焊操作,因此必须对 PPE 进行热固性改性。

PPO 树脂热固性改性的方法主要有^[24-26]:聚烯烃改性;EP 改性;CE 改性;BT 树脂改性;PPO 的烯丙基化。

(2) 聚四氟乙烯 (PTFE)

PTFE 是一种超高分子量的聚合物,其分子结构为四个完全对称的取向氟原子中心连接一个碳原子,因而极性低,加上 C—F 键的键能很高,其耐热性好。具有高的热稳定性

和优异的介电性能,耐化学药品腐蚀和耐热性能好,吸水性小,高频范围内介电性能变化小,非常适合作为高频基板材料。目前,所使用的环氧树脂、PPO 和氟系树脂这三大类高频基板材料中,从介电常数、介质损耗、吸水率和频率特性考虑,氟系树脂最佳。当产品应用的频率高过 10 GHz 时,只有氟系树脂印制板才能适用。但其不足之处除成本高外是刚性差、热膨胀系数较大。对于 PTFE 而言,为改善性能用大量无机物(如 SiO_2)或玻璃布作增强填充材料,来提高基材刚性及降低其热膨胀性。另外因 PTFE 树脂本身的分子惰性,造成不容易与铜箔结合性差,因此更需与铜箔结合面的特殊表面处理。处理方法上有 PTFE 表面进行化学蚀刻或等离子体蚀刻,增加表面粗糙度或者在铜箔与 PTFE 树脂之间增加一层粘合膜层提高结合力,但对介电性能有影响。整个氟系高频电路板的开发,需要有原材料供应商、研究单位、设备供应商、PCB 制造商与通信产品制造商等多方面合作,以跟上高频电路板这一领域快速发展的需要^[27]。

(3) PI^[28]

PI 是一类分子主链上含有酞亚胺环的高分子材料,在 200 ~ 400℃ 内具有优良的耐热性能、介电性能、力学性能、耐化学药品性及尺寸稳定性,是电子工业、机械工业及航空航天工业中极具潜力和发展前景的树脂之一。由于 PI 的线膨胀系数与铜相近,与铜箔复合的粘接力强,目前通常用作挠性印制电路板 FPC。日本是 PI 基覆铜板强国,现有松下、日立、住友化学等多家公司生产 PI 基覆铜板,陕西国营 704 厂研究所是目前国内仅有的一家能够批量生产 PI 线路板基板的厂家。但 PI 目前还存在着一些不足:毒性、成型条件苛刻、成型温度高、吸水率高等。这些不足之处使得 PI 在高性能电路板方面的应用还有许多限制。

3 展望

高速高频电路的发展对 PCB 基板材料的性能提出了更高的要求,由于树脂基体在很大程度上决定了 PCB 基板材料的性能,因而加强高性能树脂基体及其改性技术的研究,研制具有高耐热性、优异介电性能、阻燃环保性、能阻挡紫外光和具有自动光学检测功能等性能的树脂是发展高性能电路板材料的关键。纳米技术引入到 PCB 基板材料中可以降低基板的介电常数,改善基板的力学性能,促进环保和阻燃性等,利用纳米技术制备高性能 PCB 基板材料是目前也是今后的一个重要研究方向。

参考文献

- [1] 祝大同. 铜箔与基材, 2001(8): 15 - 19.
- [2] Terou K, et al. Polyphenylene ether and cyanurate resin composition and a cured resin composition obtainable therefrom: USP5352745 [P]. 1994-10-04.
- [3] Hiroshi Y, et al. Epoxy resin compositions, prepregs and metallic foil laminates with good dielectric constant and solder heat resistance: JP98292031 [P]. 1998-11-04.
- [4] Yamamoto Koji, et al. Epoxy resin compositions, prepregs and me-

- tallic foil-clad laminates with good adhesion with bonding wires: JP98324734 [P]. 1998-12-08.
- [5] Hiroshi Y et al. Epoxy resin compositions, prepregs and metal foil-clad laminates with good adhesion with bonding wires: JP98324735 [P]. 1998-12-08.
- [6] 孟季茹,等. 复合材料学报,2003,20(1):74-78.
- [7] 苏民社,等. 绝缘材料,2002(4):13-17.
- [8] 田勇,等. 工程塑料应用,2008,36(6):46-49.
- [9] Grenier L M F, et al. J Polymer Science A, 1997, 35(15):3101-3115.
- [10] Marie F, et al. European Polymer Journal, 1995, 31(11):1139-1159.
- [11] Harismendy, et al. Polymer international, 2000, 49(7):735-742.
- [12] 杨洁颖,等. 航空材料学报,2004,24(3):21-25.
- [13] 陈平. 高分子学报,2000,(4):472-475.
- [14] 包建文,等. 高分子学报,1999,(2):151-155.
- [15] 任鹏刚,等. 材料工程,2008,4:27-32.
- [16] Martin M D, et al. European Polymer Journal, 1999, 35(1):57-68.
- [17] Sunil K K, et al. Polymer, 2002, 43(19):5209-5218.
- [18] 唐忠朋,等. 纤维复合材料,2003(4):30-33.
- [19] 王严杰,等. 华北工学院学报,2002,23(2):123-126.
- [20] 洪旭辉,等. 热固性树脂,2009,24(15):14-16.
- [21] Sunil K K, et al. Composites: Part A, 2005(36):764-771.
- [22] 王劲,等. 塑料工业,2001,29(5):6-8.
- [23] 曹有名,等. 西安交通大学学报,2000,34(8):75-78.
- [24] Deliani L, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(4):1195-1201.
- [25] 刘辉,等. 绝缘材料,2009,42(2):36-40.
- [26] Tian Yong, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2005, 28(2):148-150.
- [27] 胡福田,等. 塑料工业,2007,35(11):49-52.
- [28] 吴小军,等. 工程塑料应用,2009,37(2):76-79.
- [29] Hang Yun, et al. Materials Chemistry and Physics, 2010(121):241-248.

PROGRESS IN RESEARCH ON RESIN MATRIX AND ITS MODIFICATION USED IN HIGH FREQUENCY PRINTED CIRCUIT BOARDS

Li Dongyun¹, Gao Pengzhao², Ge Hongliang¹, Jin Xiaowei³, Ye Fang¹, Yu Nengjun¹

(1. College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

3. Yiwu Xiantong Electronic Material Co. Ltd., Yiwu 322006, China)

ABSTRACT The requirements of the high-frequency circuit on characteristic parameters of the printed circuit board substrate materials (such as dielectric constant, dielectric loss factor, the characteristic impedance and the glass transition temperature etc) were introduced briefly. The research progress of resin matrix systems and their modified systems used in high frequency printed circuit boards was reviewed, advantages and limitations of these materials were pointed out. The development trend of resin matrixes and their modified systems used in high frequency circuit board were outlooked.

KEYWORDS high-frequency circuit board, resin, modification, dielectric properties

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803 网址: www.asjls.com