

高性能树脂基覆铜板的研究进展

周文胜 梁国正 房红强 任鹏刚 杨洁颖

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 对高性能新型环氧树脂、双马来酰亚胺、氰酸酯等热固性树脂及聚苯醚、聚四氟乙烯、聚酰亚胺等热塑性树脂基覆铜板的近况及发展进行了综述。对用于覆铜板的新型环氧树脂体系、环氧固化体系、环氧改性剂的应用进行了重点阐述,并指出发展覆铜板的关键是加强高性能树脂基体的研究,即研制具有高耐热性、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特性的树脂是今后的发展方向。

关键词 覆铜板 环氧树脂 印制线路板

目前,随着电子产品向小型化、多功能化、高性能化及高可靠性方面的迅速发展,国外多层印制电路板(PCB)正朝着高精度、高密度、高性能、微孔化、薄型化和多层化方向迅猛发展,其应用范围已从工业用大型电子计算机、通讯仪表、电气测量、国防及航空、航天等部门迅速进入到民用电器及其相关产品。当前覆铜板正向着高性能、环保型及多功能化方向发展,这种高性能主要表现为高耐热性、优异的介电性能、阻燃环保性、阻挡紫外光和具有自动光学检测功能等^[1]。而树脂基体在很大程度上可决定覆铜板的性能。笔者对高性能新型环氧树脂(EP)、双马来酰亚胺(BMI)、氰酸酯树脂(CE)等热固性树脂及聚苯醚(PPO)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PI)等热塑性树脂基覆铜板的近况及发展进行了综述。

1 EP体系

EP因具有耐化学药品性和尺寸稳定性好、无挥发物、收缩率低、粘结强度高、综合性能优异、价格适宜等优点而在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^[2])。传统的FR-4型覆铜板存在耐热性不佳、玻璃化转变温度(T_g)较低(130℃)^[3]、耐湿性不好、介质损耗高、线胀系数偏高、阻燃性差等缺点,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作高性能覆铜板的一条很经济很重要的途径。

1.1 新型EP体系

刘拥君^[4]用含萘酚环的EP和四溴双酚A进行扩链反应得到含萘酚EP,以二氨基二苯砜(DDS)作固化剂制得的覆铜板的 T_g 比FR-4基材提高了60~70℃。生益公司在FR-4配方中采用新型的多官能EP研制的SI170型覆铜板,其 T_g 为170℃^[5]。王严杰^[6]用高电性能的氰酸酯树脂改性EP,制得了在高频下使用的覆铜板。苏民社^[7]采用具有良好耐热性和尺寸稳定性、低吸湿性、优异介电性能的PPO改性EP制得的改性FR-4覆铜板,其介电常数低,可以在高频下应用。陶文斌^[8]在FR-4配方基础上加入了一些能吸收紫外光的树脂(如壳牌公司的EPON1031EP),用兼有催化和固化作用的2-甲基咪唑代替双氰胺作促进剂,制得

了综合性能优异的基板。日立化成公司^[9]开发了MCL-E-679型系列基板材料,适合不同性能的基板需要, T_g 比MCL-E-67型高50℃,所用树脂体系为改性EP体系。

为减少环境污染,开发无卤化的覆铜板为主的制造技术已成为当今一项重要课题。目前,日本、欧美等国家和地区及中国台湾省采取了对酚醛树脂或EP进行改性,引入氮或稠环结构,研制出无卤化覆铜板,它们具有高的耐热性、耐水性、耐化学药品性和阻燃性,但用于PCB时还存在着诸如钻孔加工时的腐蚀等缺点^[10]。有待进一步改进。还有开发并应用含硅或硫结构的树脂,采用纳米材料改性EP等方法,如日本松下电工公司开发的R1566(FR-4)板和R1551(FR-4半固化)片比通用FR-4性能更优。

日本住友电木公司采用添加型的三苯基膦氧化物(TPO)作为主阻燃剂制得的无卤化覆铜板达到了标准规定的各种性能要求(特别是耐化学药品性)。日本松下电工公司采用不含亚甲基结构的多官能耐热性EP与非型磷化合物DOPO进行反应形成三种含磷EP结构,使制得的FR-4覆铜板耐热性更高($T_g > 190^\circ\text{C}$)。该公司还开发了一种EP/玻纤布覆铜板,树脂主要成分是含有磷的二官能团酚化合物的树脂。该基板可以确保阻燃性能,并且在燃烧中不会产生有害的物质,它还有浸焊耐热性高、铜箔与基板粘接性高、 T_g 高等特性。另外美国报道了一种新型树脂改性的阻燃EP可用于制作阻燃型覆铜板。

1.2 固化体系的研究

近年来出现了一些新的如含P、Si、B、F、Mg等元素的“半无机高分子”固化剂和含磷阻燃固化剂^[11]。林江珍等^[12]用氯化磷酰衍生物(DCP及PPDC)及不同分子质量的聚醚胺或芳胺合成的磷化聚醚胺类EP固化剂具有一定阻燃性。聚醚胺与含磷单体的导入使得EP的柔韧与耐热性得到提高。改性的硫醇系和改性的酚系固化剂也有不同程度的发展,此外末端有硫醇基的新的嵌段共聚物近年来也大量投放市场^[13]。

方克洪^[14]研究了以线性酚醛树脂作固化剂,辅以多官

能 EP 得到的耐热性极佳的 EP 体系,制得的覆铜板比用双氰胺固化的板材具有更佳的热性能。K. Ishihara 在 EP 体系中以线性酚醛树脂为固化剂制得的基板性能大为改善,其基板的介电常数 (ϵ) 为 3.02,介质损耗角正切 ($\tan \delta$) 为 0.014。日本专利报道用 EP/酚醛树脂/多元酚化合物为树脂基体,它对金属具有良好的粘结性能,同时具有优良的耐热、耐化学药品和介质损耗性能。Y. Akatsuta^[15] 在 EP 体系中加入线性酚醛树脂作为固化剂制成玻璃布层压板,其介电性能、耐热性能和耐水性等都得到了改善。日本三菱瓦斯株式会社的含有磷酸酯结构的酚醛树脂组成的高频用阻燃性固化剂,是一种环保型无卤固化剂,它可以适应电子产品的高性能化的需求,构成高耐热、低介电常数的绝缘层。

以上研究结果说明在介质中加入大的基团可改善 ϵ 和 $\tan \delta$ 特性。如在 EP 中加入聚亚苯基醚和甲代烯苯基醚等较大基团也可制得高性能的改性 FR-4 基板。

1.3 改性剂的应用

EP 在固化反应过程中,可在交联点间生成含有一 OH 等的极性基团,毛桂洁^[16] 的研究表明,在树脂体系中加入 CE 可降低树脂固化体系中—OH 的浓度,提高覆铜板的电性能,同时改善树脂体系的交联密度,提高体系固化物的 T_g 。K. Onami 用 CE 和顺丁烯二酸酐改性 EP,改性的基体树脂对金属有良好的粘结性、耐热性及耐化学药品性能,制得的层压板的 T_g 为 220℃,剥离强度为 14 N/cm,阻燃性能达 UL 94 V-0 级, $\tan \delta$ 为 0.0048 (1 MHz)。进一步研究得到具有耐水、耐热、高剥离强度和低介电常数 (1 MHz 下 ϵ 为 3.53) 的层压板。伊藤干雄^[17] 用氰酸酯改性 EP 制得的层压板的介电性能和耐热性能比通用 FR-4 的介电性能高,适合于高频应用,钻孔加工性能与通用 FR-4 相同,实现了高频特性和加工性、价格相平衡。孟季如等^[18] 通过加入 PPO 使溴化 EP 体系的耐热性得到大幅度的改善, T_g 由原来的 130℃ 左右提高到 180~200℃。

2 热塑性树脂体系在覆铜板中的应用

2.1 PPO

PPO 力学强度高,尺寸稳定性、耐热性和耐湿热好(吸水率仅为 0.05%),介电性能优异 (ϵ 仅为 2.45, $\tan \delta$ 为 0.0007),受频率、温度和湿度的影响很小,有自熄性,稍作处理就可达 UL 94 V-0 级,而且耐酸、碱、盐等性能良好,用于制作适合高频应用的覆铜板,1994 年在日本和美国实现工业化生产,如日本旭化成工业公司的 S2100 覆铜板。我国也加快了研究步伐,北京化工研究院、广东东莞生益覆铜板公司、陕西国营 704 厂等^[19~21] 已开始了这方面的研究,并取得了一些进展。目前国内外 PPO 及改性 PPO 覆铜板的牌号已有很多种。

2.2 PI

PI 是一类分子主链上含有酰亚胺环的高分子材料,在 -200~400℃ 内具有优异的力学、介电、耐辐射、耐腐蚀、耐烧蚀等性能,是有机高分子材料中综合性能最好的材料之

一。由于 PI 的线胀系数与铜相近,与铜箔复合的粘接力强,目前通常被用作挠性印制电路板^[22~25]。PI 挠性覆铜板是一种用途广泛的新型电子材料,它的基本结构是以特殊的 PI 绝缘薄膜为基材,在薄膜的一面或两面覆以铜箔粘结而成,然后进一步蚀刻加工制成挠性电路板。这种具有优良耐热性、阻燃性、耐溶剂性、力学特性和电性能的 PI 挠性印制电路板 (FPC) 促进了电子信息设备的轻薄短小化和高性能化的发展。新日铁化学 (株)^[26] 成功开发了尺寸稳定、性能优良、与铜箔等金属材料附着性好的 PI,并于 1990 年初制造出无粘结剂 PI 覆铜板。

尽管 PI 在许多领域得到了应用,但是存在的问题也很多^[27],如毒性、成型条件苛刻、成型温度高 (300℃ 以上) 等,这些不足之处使 PI 在高性能覆铜板方面的应用受到了很大的限制。

2.3 PTFE

PTFE 链结构为键能非常高的 F—C 键,具有高的热稳定性和优异的介电性能,绝缘电阻高 (体积电阻率为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot m$ 以上,表面电阻率为 $1 \times 10^{17} \Omega$ 以上),频率温度特性好,在很宽的频率及温度范围内参数保持不变; $\tan \delta$ 值小,为 10^{-4} 数量级, ϵ 为 1.8~2.2,电弧发生后无导电剩余物,表面电阻率不降低,高温下表面电阻率也无明显下降,耐挠性好;在 200℃ 能长期工作,310℃ 可短期工作,耐低温性能和耐化学药品性好,能耐各种酸、碱、腐蚀液、电镀液及多种有机溶剂,在任何溶液中不溶解、不溶胀和不吸湿;具有自熄性,以及摩擦系数低等特性。但它也存在严重的缺点,主要是和铜箔的线胀系数相差较大,使制成的覆铜板腐蚀成印制电路板后尺寸收缩较大,不易控制。另外,质软和力学性能差的缺点也限制了它的使用^[28]。

PTFE 覆铜板的发展趋势也是高性能化、低成本化,电气性能优异。它是一类性能优良的微波电路基板^[29],铝基 PTFE 覆铜板就是一种新型的雷达用微波基板^[30],已得到广泛应用,但还有待进一步研究保持其电性能,改善其加工性能和力学性能。

另外,国外覆铜板业最近几年不断地开发出一些低介电常数、高熔点的热塑性树脂,例如聚醚醚酮树脂 (PEEK) 等^[31],并用它制作出低介电常数的基板。

3 热固性树脂体系在覆铜板中应用

3.1 BMI

BMI 是由 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 MIL-P13949/10A 的 TB-73 覆铜箔 PI 玻璃布层压板。梁国正^[32] 用加入溴化 EP 的双马来酰亚胺基二苯甲烷/二氨基二苯甲烷 (BDM/DDM) 体系研制出具有阻燃性能的覆铜板。许自贵等^[33] 用改性 BMI 采用热压工艺制得力学性能、电气性能优异的能在 190℃ 长期使用的层压板。唐安斌^[34] 用四烯丙基二苯甲烷二胺/BMI 制得电性能和力学性能优异的可作为耐高温绝缘材料和结

构材料使用的玻璃布层压板。范和平等^[35]用 BMI 改性丁氰橡胶加入阻燃剂制得了综合性能可与进口同类基板相当的挠性阻燃型 PI 覆铜板,具有优异的性价比,已在国内市场推广应用。目前 BMI 增韧问题已得到比较好的解决,但国内外对其阻燃研究的公开报道不多,阻燃覆铜板和刚性覆铜板更少,这是一个急待解决的问题。

3.2 CE

CE 是继 BMI 之后出现的又一类高性能树脂基体^[36],它具有优异的介电性能、耐热性能、综合力学性能和极低的吸水率等。在高性能 PCB、透波及隐身材料、航空航天承力结构等领域有着广泛的应用前景。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 型的 CE^[37],如 Norplexloak 的 E245、Hi-Tek 的 Arocy-B40S、Dow 化学公司的 Xu71787 等。日本、美国、德国对此作了大量研究,已制得了极低介质损耗、特别适合于高频条件下使用的十几个品牌的覆铜板。

国内 CE 覆铜板目前大多限于实验室合成阶段,还没有商品化。CE 可用于改性 EP 已提高覆铜板的性能,使之在高频条件使用。特别要提及的是用 BMI 改性双酚 A 型 CE 制得的 BT 树脂^[38,39]。日本三菱瓦斯公司首先将其用于覆铜板中,国内祝大同^[40]对 BT 树脂的性能、合成工艺及在 PCB 中的应用等进行了研究。

另外,国外开发的马来酰亚胺/苯乙烯树脂、苯并环丁烯树脂的介电常数更低,适合高频应用。另有一种新型的称为 COPNA 的树脂^[41],用它所制得覆铜板的 T_g 高达 255℃,介电常数 3.1,吸水率 0.37%,其它性能均很优异,比 EP 及 PPO 覆铜板可靠性更好。

4 其它高性能覆铜板的研制

20 世纪 90 年代初出现了一类高密度互连的新型多层 PCB——积层多层板 (BUM)^[42],主要用于光致成孔的感光性绝缘材料、激光成孔的热固性绝缘材料、激光成孔的热固性树脂材料(液状或干膜)和涂覆树脂铜箔材料及以凸块压穿、填充导电胶方式作为层间导通的半固化片材料,所用的树脂主体成分绝大多数为 EP,少数部分采用 BT 树脂、热固性 PPO 和 PI。为适应 BUM 对基板高 T_g 、低线胀系数、低介电常数等高性能的要求,今后将会更多地使用特种高性能树脂(BT、热固性 PPO、PI 等)。采用涂覆树脂的铜箔(RCC)基板制作微细通孔的 BUM,首先由瑞士的 Dyconet 公司开创并很快在欧洲的 PCB 生产上得到应用,这种新型 PCB 技术在日本得到进一步的发展。由 RCC 制作的 BUM 已扩展到许多电子产品领域,如计算机及携带型电子产品等。RCC 的主要优点是:有利于多层板的轻量化和薄型化;有利于介电性能的改善,提高耐热性、耐湿性,提高图形导线的剥离强度;有利于激光、等离子体的蚀孔加工;有利于降低成本。欧洲、日本、韩国等国家和地区及中国台湾省在此方面发展迅速,

日本现已有 RCC 生产厂家 8 个,生产品种 30 多种,其中以 EP 为主体树脂的 RCC 品种占 80% 左右。还有用 BT 树脂、PPO 等的 RCC 产品及不含卤素的“绿色”RCC 产品。

5 结语

PCB 的高速发展对覆铜板提出了更高的要求,由于树脂基体在很大程度上可决定覆铜板的性能,因而加强高性能树脂基体的研究,研制具有高耐热性、优异的介电性能、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覆铜板的关键,也是目前及以后相当长一段时间内的研究课题。

参考文献

- 1 辜信实. 印制电路用覆铜箔层压板. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 2 辜信实. 热固性树脂, 1999(2): 47
- 3 张家亮. 印制电路信息, 2000(5): 20
- 4 刘拥君. 上海化工, 2002(23): 20
- 5 辜信实. 热固性树脂, 1999(2): 47
- 6 王严杰. 华北工学院学报, 2002(2): 123
- 7 苏民社. 绝缘材料, 2002(4): 15
- 8 陶文斌. 绝缘材料通讯, 2000(3): 12
- 9 祝大同. 绝缘材料通讯, 1999(3): 38
- 10 祝大同. 印制电路信息, 2001(12): 7
- 11 陈红. 热固性树脂, 2002(1): 39
- 12 谢正悦, 等. 化工, 2001, 48(1): 37
- 13 王青. 天津化工, 2001(6): 12
- 14 方克洪. 印制电路与贴装, 2001(3): 34
- 15 Nakamura hideo co Mitsui PETR. JP 0621313. 1994-10-26
- 16 毛桂洁. 纤维复合材料, 1998(4): 31
- 17 伊藤干雄. 电子材料[日], 1994(10): 57
- 18 孟季如, 等. 热固性树脂, 2001(5): 20
- 19 张续柱, 等. 纤维复合材料, 2002(1): 33
- 20 万勇军. 化工新型材料, 2001(6): 13
- 21 霍刚. 中国塑料, 2000, 14(5): 14
- 22 吕生华. 西北轻工业学院学报, 2002(2): 73
- 23 李庆春. 广西化纤通讯, 2001(2): 22
- 24 Kim K H, et al. Electronic and Packaging IEEE International Conference on Plasma Science, 2003. 440
- 25 马宏钢. 新材料产业, 2003(1): 82
- 26 蔡积庆. 印制电路信息, 2001(12): 55
- 27 王彦. 航空学报材料, 1994(1): 56
- 28 蔡长庚. 绝缘材料通讯, 1999(5): 32
- 29 Anon. Microwave Journal, 1997(5): 362
- 30 顾平. 电子机械工程, 1999(2): 60
- 31 祝大同. 覆铜板资讯, 2003(2): 14
- 32 梁国正. 双马来酰亚胺树脂, 北京: 化学工业出版社, 1997.
- 33 许自贵, 等. 绝缘材料通讯, 1997(5): 7
- 34 唐安斌. 玻璃钢/复合材料, 1995(4): 3
- 35 范和平, 等. 中国胶粘剂, 1999(5): 1
- 36 李文峰. 航空材料学报, 2002(3): 26
- 37 赵磊. 绝缘材料通讯, 1999(3): 7

- 38 Asai. USP 6261671. 2001-07-17
39 潘玉良. 热固性树脂, 1998 (1): 32
40 祝大同. 热固性树脂, 2001 (3): 38

- 41 Kazunari Nawa, et al. IEEE Transactions On Components, Packa-
ging, and Manufacturing Technology - Part B, 1995, 18(4): 691
42 祝大同. 化工新型材料, 2001(1): 11

ADVANCE IN THE RESEARCH OF HIGH PERFORMANCE COPPER CLAD LAMINATE BASED ON RESIN MATRIX

Zhou Wensheng, Liang Guozheng, Fang Hongqiang, Ren Penggang, Yang Jieying

(Department of Applied Chemistry, College of Science, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The development and recent situation of high performance copper clad laminate based on novel epoxy, bismaleimide, cyanate ester, etc. thermosetting resins and polyphenyl ether, polytetrafluoroethylene polyimide, etc. thermoplastic resins are summarized. The application of novel epoxy system, curing system and its modified agent are mainly discussed. The key of development of copper clad laminates is to strength the research of novel resin which has high performance such as high thermal resistance, excellent dielectric properties, flame retardance and environment protection, anti UV and AOI function.

KEYWORDS copper clad laminate, epoxy resin, printed circuit board

上下游吃紧托起 PVC 牛市

进入五月份以来,国内主要生产商齐鲁石化、氯碱化工、沧州化工的 PVC 出厂价仍维持在 8400 ~8500 元/t 的水平,国外主要供应商的离岸价格也保持在 870 ~900 美元/t,许多地方货源紧张的局面仍未有改观。业内人士认为,上下游同时出现供应紧张的局面是 PVC 市场走强的重要原因。

据了解,这种情况自 2003 年 9 月份以来一直持续至今。由于我国塑料行业发展非常迅速,尽管目前我国 PVC 生产能力居世界第二位(仅次于美国),但由于整体生产规模偏小,供给缺口一直偏大,PVC 的国产自给率只有 50% 左右,供给缺口持续维持在 40% ~50% 左右,由此导致最近两年 PVC 价格持续上扬。

2003 年 9 月我国在对产于美国、日本、俄罗斯等国以及中国台湾省的进口 PVC 取得反倾销胜利后,PVC 价格大幅

飚升,最高价格曾达到 9200 元/t,虽然现在已有部分回落,但比 2003 年初仍上涨约 66%。由于价格的暴涨,PVC 公司业绩出现大幅增长,2003 年 PVC 上市公司的净利润平均增长高达 210%,并且这种趋势在以后 3 ~5 年时间内仍将延续,这为相关公司二级市场的长期走牛奠定了利润基础。

另外聚乙烯单体(VCM)的严重短缺也已成为制约我国 PVC 工业发展的“瓶颈”,并且 VCM 供需紧张是一个全球性的问题。原因是 VCM 的原料天然气价格暴涨,生产商毛利空间越来越小,且烧碱市场需求不振,电解装置和 VCM 的严重短缺使得我国新增的 100 万 t/a PVC 产能中有 40 万 t/a 产能处于停工待料阶段,未能如期投运。鉴于电解装置联产品氢氧化钠销售困难,近期没有大型 VCM 装置建设计划实施,因此,VCM 的短缺和价格趋高将会长期困扰 PVC 产业的发展,是今后阻碍 PVC 工业发展的一大难题。(张文英)

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

1. 阻燃剂:十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯系列(无卤阻燃 PC 用)阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)、偏锑酸钠。

2. 抗氧剂和光稳定剂:1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口):乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085

电话:(010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真:(010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail:ustczh@sina.com sales@polyadd.com