

高频电路用覆铜箔 聚酰亚胺玻璃布层压板

国营704厂研究所 师剑英

关键词: 聚酰亚胺 覆铜 高频 层压板

摘要: 本文介绍了国内外GI板用MBI树脂的发展应用情况、BMI树脂的改性、GI板的制造工艺路线、GI板的性能、国内外发展情况及UL认证GI板的性能。

1 前言

随着电子信息技术的飞速发展,印制电路板向小型化、高速化、高频化、数字化、高可靠化方向发展已成为必然趋势,这就对PCB基材不断提出新要求,要求PCB基材在高温、高频(300MHz)下介电性能及各项性能稳定、可靠性高。由于FR-4 CCL用于高频及高可靠性电路存在如下缺陷:

① 耐热性差,当PCB在钻孔时,钻头高速旋转发热使树脂软化而产生腻污;

② 在高密度组装大功率器件时,由于FR-4 CCL的玻璃化温度 T_g 低、耐高温性差,因而易使铜导线脱落、PCB变形;

③ 在多层板焊接和高低温循环的热冲击时,FR-4 CCL的Z轴方向膨胀系数(约 $6 \sim 9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)比金属化孔中铜层的膨胀系数(约 $1.7 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)大,因而产生高应力,致使金属化孔可靠性下降;

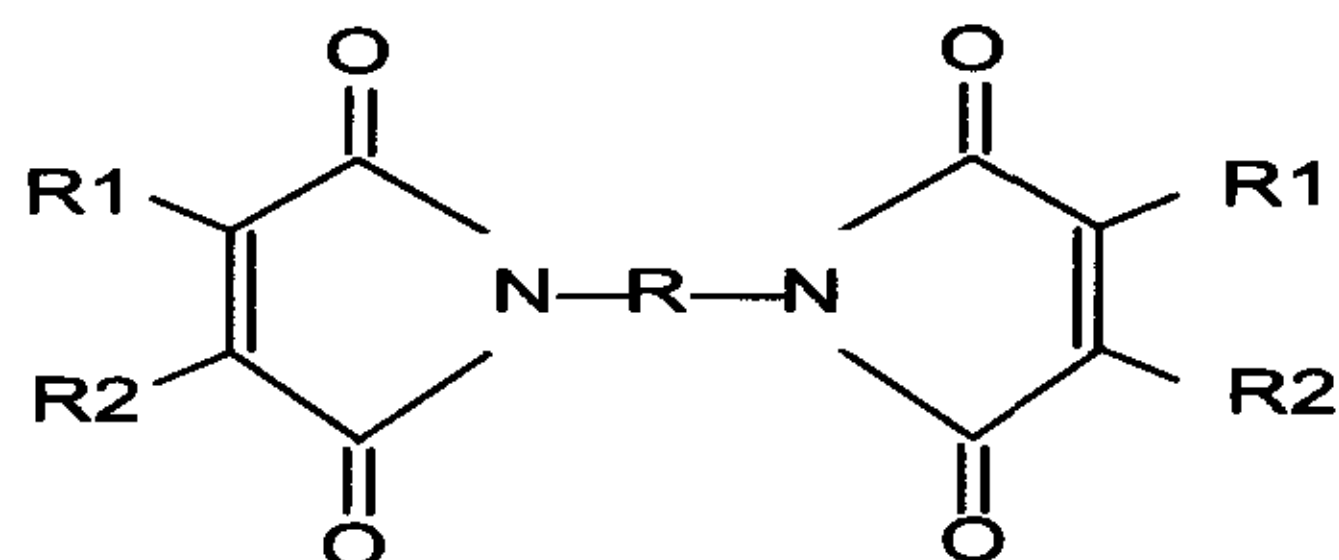
④ 介电常数大,由高频下信号传输速度与介电常数的关系式($V=(K \cdot C)/\epsilon$)可知,介电常数越大,信号传输速度越小。这些缺陷使FR-4 CCL无法用于高频、耐高温及高可靠性电路。

覆铜箔聚酰亚胺玻璃布层压板(以下简称GI板)就是为适应高频、高可靠性PCB需求开发的基材,GI板具有优良的耐热性(T_g 大于 250°C)、高频介电性能(50MHz下介电常数4.1,介质损耗因数 7×10^{-3})、机械性能、电气性能、耐化学性及尺寸稳定性,是极具市场潜力和发展前景的产品。为了推进我国高频PCB基材的

发展和进一步推广应用,以下就制造GI板用聚酰亚胺树脂的性能、发展及应用、聚酰亚胺树脂的改性途径、GI板的制造过程、GI板的性能、国内外发展情况及UL认证GI板的性能作一介绍。

2 聚酰亚胺树脂的发展及应用

目前,制作GI板所用聚酰亚胺树脂多为双马来酰亚胺树脂(简称BMI),是以马来酰亚胺为活性基团的双官能化合物,其通式为:



60年代末期,由法国罗纳—普朗克首先研制出M-331 BMI树脂及其复合材料,从此,由BMI单体制备BMI树脂开始引起愈来愈多人的重视。BMI树脂具有以下特性:

① 与典型热固性树脂相似的流动性和可模塑性,可采用与环氧树脂类似的常规方法加工成型;

② 具有优良的耐高温、抗辐射、耐湿热、耐腐蚀、热膨胀系数小等特性。因此,近20年来,BMI树脂得到迅速发展和广泛应用。

70年代初,我国开始BMI的研究工作,当初主要针对电气绝缘材料、砂轮粘合剂、橡胶交联剂等应用领域。进入80年代,随着尖端科技、宇航技术的发展,我国开始了对先进的BMI复合材料树脂基体研究,并取得了一些科研成果。

80年代初,日本将BMI树脂用于CCL制造;我国于1986年开始BMI树脂应用于CCL研究,由国营第704厂研究所提出并申请立项,1988年该项研究课题由机电部电科院以国防科学技术应用基础研究项目批准立项,经过三年

努力,于1990年704厂研究所成功地将 BMI树脂应用于 CCL 制造,研制出 TB-73 覆铜箔聚酰亚胺玻璃布层压板,并通过电子部组织的新产品鉴定,产品各项性能达到美军标 MIL-P13949/10A 要求。

3 BMI 树脂的性能及改性途径

BMI 树脂具有良好的力学性能和耐热性(Tg 大于 250℃),采用 BMI 树脂制作的 CCL 具有很好的力学性能、机械强度、耐热性、尺寸稳定性、耐漏电痕迹性、耐化学性能、钻孔时不出现树脂沾污等特性。但 BMI 树脂熔点高、溶解性差、成型温度高、固化物脆性大等缺点,使用未改性 BMI 树脂制成的 CCL 不但制造成本太高,而且板材脆性大、层间粘接性差、抗剥强度低、加工时易产生裂纹或层间分层、固化温度高、固化性能差(必须进行后固化处理)阻碍了 MBI 树脂的应用和发展。因此需对 BMI 树脂进行改性。BMI 树脂改性主要有以下三个目的:a)提高 BMI 树脂的韧性;b)改善工艺性;c)降低成本。

BMI 树脂改性的途径很多,但改性的目的是保留 BMI 的优点,克服它的不足,改性一般有下列途径:

1)芳香族二胺和环氧改性 BMI;

- 2)热塑性树脂改性 BMI;
- 3)橡胶改性 BMI;
- 4)含硫化合物改性 BMI;
- 5)干性油(桐油)改性 BMI;
- 6)烯丙基苯基化合物改性 BMI(如 BA, BS, AE, XF, AF);
- 7)合成新型 BMI 树脂;
- 8)用三环氧基异氰尿酸酯改性 BMI。

通过方法 2)、3)、4)对 BMI 树脂体系改性,可以开发出我国自有特色的 BT 树脂 CCL。通过方法 5)对 BMI 树脂体系进行改性,可以改善树脂体系的溶解性,使其适用于通用溶剂,如丙酮。

4 GI 板的制造工艺路线

GI 板的制造过程与 FR-4 CCL 相同,过程如下:

- ① 合成树脂 根据事先设计好的树脂配方合成聚酰亚胺树脂,合成过程中要严格控制各组分分配比、反应温度、时间及适用的溶剂体系。
- ② 聚酰亚胺树脂胶液的制备该过程主要控制技术指标有:胶化时间(Gt)、固体含量、粘度、树脂体系的相溶性及均匀性。
- ③ 半固化片的制备 玻璃布在一定条件

表 1

性 能	704 厂研究所 TB-73	IPC4301 No42	试验方法 IPC-TM-650 的条款
介电常数(1MHz 最大值	4.15	5.4	2.5.5.3
介质损耗因数(1MHz)最大值	7×10^{-3}	0.035	2.5.5.3
Tg ℃	250(DSC)	200-250	2.5.24
表面电阻率 M Ω 最小值 C-96/40/93 E-24/204	1×10^6 5×10^8	10^6 10^6	2.5.17.1
体积电阻率 M Ω · cm C-96/40/93 E-24/204	1×10^6 5×10^8	10^6 10^6	2.5.17.1
抗弯强度 Mpa 最小值 高温 纵向	313	311	2.4.4
抗剥强度 N/mm 热应力后 125℃下 工艺溶液后	1.58 1.5 1.5	1.05 0.7 0.95	2.4.8
吸水率 %	0.19	1.0	2.6.2.1
耐电弧 s 最小值	126	120	2.5.1
热应力, 288℃10s	不分层、不起泡	不分层、不起泡	2.4.13.1
介质击穿电压 kv 最小值	45	40	2.5.6
抗弯强度 最小值 Mpa 纵向 横向	415 325	415 325	2.4.4.1
抗弯强度保持率 % (Co-60r 射线辐照, 总计量不低于 10 ⁴ GY)	90	-	2.4.4.1

下预浸上胶、烘焙制成半固化片，半固化片制备过程的主要控制指标有：上胶量、流动度、挥发物、凝胶化时间等。

④ 压制成型 根据用户的要求将一定数量半固化片和铜箔叠合推入压机，在一定条件下压制成型。此过程主要控制指标为压力、温度、时间、真空度(对真空压机而言)。

5 GI 板的性能

704 厂研究所用改性 BMI 树脂生产的 GI 板，产品型号为 TB-73，该产品各项性能达到 IPC4101/42 详细规范要求。表 1 列出 TB-73 板的主要性能及其对应的 IPC4101/42C 详细规范。

6 GI 板的型号、特性及国内外发展情况

目前，国外生产 GI 板的主要厂家有：松下电工、住友电木、日立化成。国内只有国营 704 厂研究所具有规模生产供货能力。国内外各厂家生产的 GI 板型号及特性见表 2。

松下电工生产的 GI 板有 4 种型号 R-4775、R-4785、R-4705、R-4705。R-4775 和介电常数为 3.9 的 R-4705 是由 E 玻璃纤维布作增强材料，聚酰亚胺树脂作粘接剂制成；介电常数为 3.4 的 R-4705 是由 D 玻璃纤维布作增强材料，聚酰亚胺树脂作粘接剂制成；而 R-4785 和住友电木 TLC-5106 是由 E 玻璃纤维布作增强材料，改性聚酰亚胺树脂作粘接剂制成；704 厂开发的 TB-73 板是由 E 玻璃纤维布作增强材料，改性 MBI 树脂为粘接剂制成。704 厂研究所在国内最早开发和生产 GI 板，并经过近年不断改进树脂配方及完善工艺，GI 板已形成规模生产供货能力，在诸多领域得到广泛使用和认可。目前，这种高档 PCB 基材的市场需求量正在逐年递增。

7 GI 板的 UL 认证

产品获得 UL 安全认证是产品进入国际市场的通行证。以下列出日本日立化学有限

表 2 国内外 GI 板的型号及特性

性能	日本松下				日本住友	日立化成	704 厂研究所	IPC4101		
	R-4775	R-4775	4705	4705	ILC-5106	MCL-I-67	TB-73	40	41	42
介电常数(1MHz)	4.6	4.6	3.9	3.4	3.6		4.15	5.4	5.4	5.4
介质损耗因数 (1MHz)	-	-	5×10 ⁻³	4×10 ⁻³	1.5×10 ⁻²	-	7×10 ⁻³	0.035	0.035	0.035
Tg ℃	250	230	220-230	220-230	220	240-260	250	200	200	200-250

表 3 国外 GI 板的 UL 认证指标

公司 型号	NEMA 型号	COL	最小厚度 mm	最高温度		HWI 热丝引燃	UL94 燃 烧等级	HAI 大电 流起弧引燃	D495	CTI 相比 起痕指数
				机械的	电气的					
ARLON INC ELECTTRONIC SUBTRATES DIV										
HI-3003	GPY		0.62	150	180	120+	94V-1	37	-	200
HI-3000VO	GPY		0.10	140	160	120+	94V-0	25	-	200
			0.64	150	160	120+	94V-0	37	34	225
76N	GPY		0.79	140	160	120+	94V-0	21	-	155
			1.19	140	160	120+	94V-0	16	-	155
			1.57	170	180	120+	94V-0	183	360	155
85N	GPY		0.79	140	160	120+	94HB	29	-	-
			1.57	170	180	120+	94HB	29	360	155
日本日立化学有限公司 HITACHI CHEMICAL CO LTD										
MCL-CI-67	GPY	CN	0.1	-	140	-	94V-0	-	-	-
			0.2	-	140	0	94V-0	0	-	-
			0.4	160	140	0	94V-0	0	-	-
			0.8	180	140	0	94V-0	2	-	-
			1.6	180	140	0	94V-0	2	-	4
MCL-I-68	GPY		0.1	-	140	0	94V-0	4	-	1
			0.2	-	140	0	94V-0	3	-	2
			0.4	160	140	0	94V-0	3	-	0
			0.79	160	140	0	94V-0	2	-	0
			1.57	180	170	0	94V-0	3	-	0
日本松下电工有限公司 MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD										
R4775	GPY	NC	0.64	125	110	200+	94V-0	200+	183	300
			1.40	125	120	200+	94V-0	200+	183	300
R4705	GPY	NC	0.64	160	140	120	94V-0	172	-	-
			1.4	180	170	63	94V-0	187	124	250

(下转第 5 页)

农村经济	→	工业经济	→	知识经济
20 世纪 30 年代以前		20 世纪 30 年代 ~ 90 年代中期		20 世纪 90 年代中期以来
体力劳动		体力劳动为主		脑力劳动为主

图 1

尽管 PCB 诞生已约有 100 年之久了。但是真正成为 PCB 工业，还是 20 世纪 80 年代的事。特别是 20 世纪 80 年代的家电时代之兴起，才真正促进了 PCB 工业的形成和发展。到了 90 年代，由于信息时代(或电子时代)的兴起，揭示了世界主导经济开始走向知识经济，从而极大的推动了 PCB 工业的进一步发展。

在知识经济中，知识是促进经济发展的动力，也就是说，在知识经济中主要是进行知识的制造(生产)、传播和应用，知识竞争/智力战等来推动知识经济的发展。但是知识经济中的知识活动是以信息产业中的计算机、通信等为基础的。因此，计算机和通信等电子设备产品得到了巨大的发展，而用于这一领域中的 PCB 也得到了大幅度上升和进展(参见表 1 ~ 4)，它占了整体 PCB 总产值 60% 以上。到 2004 年，全球的 PCB 组装产值将超过 2000 年产值的 66% 之多。也有人测算得出，到 2004 年，全球仅是通信和计算机等所用的 PCB 产量要比 2000 年产量增加一倍才能满足要求，这还没有计入淘汰老用户，仅是以新增加的用户来测算的。

② 尽管自 2000 年 12 月份以来，美国经济开始滑坡，造成美国 PCB 市场销售额明显下降，从而影响全球 PCB 市场下滑。但是，我们应看到和估计到，作为全球的经济超级大国，仍然具有强大的经济实力，仍然要“领导”或“左右”世界主导经济，更何况除美国以外的欧洲、亚洲等的经济已处于上升发展时期。美国是会看到这一点的，为了美国自己的利益和美

(上接第 24 页)

公司(HITACHI CHEMCAL CO LTD)、松下电工有限公司(MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD)、住友化学有限公司(SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) UL 认证的 GI 板(NEMA 型号为 GPY)的产品型号及安全认证指标(见表 3), 以供选材参考。

9 结论

BMI 树脂以优异的力学性能、耐热性及可

国在全球的利益，美国是会积极采取措施来解决其经济问题的，很显然这是美国唯一的出路，所以美国解决其经济问题是不会长久的。估计到今年下半年的某个时候，美国经济仍然会走上坡路的。因此，估计美国 PCB 销售市场下滑应是短暂的现象，应该不会超过一年，否则，美国将大伤元气，再也抬不起“头”来。

③ 假使美国经济不景气还会持续更长时间(这种可能性很小)，但是，欧洲、亚洲(如中国大陆……)，仍然会走自己发展的道路，这是毫无疑问的。因为，从长远来看，这些领域才是世界最大的市场。但从短期来看，由于美国占全球 PCB 销售市场份额很大，因而会影响全球 PCB 销售市场。但从发展或长远来看，美国占全球 PCB 销售市场份额将会逐步下降，而亚洲(除日本外)和欧洲的 PCB 市场销售份额将会逐步增加起来，这也应是毫无疑问的，所以全球 PCB 产值还将持续发展着。例如，2000 年中国大陆的手机已达 8000 万用户，虽是世界手机大国但还是低于美国、欧洲等。但到了 2005 年，预计全球手机用户可达 10 亿部左右，而中国大陆将超过 2.5 亿个用户，将占全球手机用户的 25%，将是名符其实的全球手机的“超级大国”，同理，计算机，特别是电脑，中国大陆也将会迎头赶上。

总之，今后全球的 PCB 市场主要是由世界主导经济——知识经济来决定的，但目前知识经济还刚刚开始，PCB 市场仍会受到超级经济大国的影响，这是世界经济发展的必然，但这种影响是短暂的，相信在很短时间内会得到恢复并继续发展。今后，随着全球经济的发展，“多极”世界的确立，全球 PCB 市场受超级经济大国的影响势必会削弱。

模塑性使其应用研究备受关注，704 厂研究所用改性 BMI 树脂制备的 GI 板(TB-73)以优良的高耐热性、抗辐射性、高频介电性能及各项综合性能在航空航天领域电子装置、通讯设备及高可靠性电子产品中得到广泛应用，它是当今极具市场竞争力的新型 PCB 基材。

参考资料

祝大同, 高频电路用覆铜板,《印制电路信息》, 1997.10