

# 无溶剂法制备 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢树脂基覆铜板及其性能表征

严玉茹, 李会录, 王超, 于紫莹, 薛小龙

(西安科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)为树脂基体, SiO<sub>2</sub>为填料, 采用双辊开炼机和平板硫化机通过热压法制备 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板。探究树脂膜成型方法, 以及在开炼机制膜下不同含量、形貌的 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板介电性能、剥离强度、导热性能、拉伸性能和吸水率等的影响。结果表明:相较于传统溶剂法制备的树脂胶膜, 利用开炼机进行无溶剂制膜在复合树脂成型及材料性能等方面有明显优势;随着 SiO<sub>2</sub>含量的增加, 碳氢高频板的介电常数、介质损耗增大, 剥离强度和吸水率均降低;填充相同粒径、含量的 SiO<sub>2</sub>时, 球形 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的介电常数、介质损耗因数和吸水率低于角形 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板。当球形 SiO<sub>2</sub>质量分数为 75%时, 碳氢高频板的综合性能较优, 介电常数低于 3.3, 介质损耗因数为 0.002 2, 吸水率低于 0.04%。

**关键词:**碳氢高频板; 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯; 无溶剂制膜; 低介质损耗

## Preparation of SiO<sub>2</sub> filled hydrocarbon-resin-based copper-clad plates by solvent-free method and characterization of their performance

YAN Yuru, LI Huilu, WANG Chao, YU Zixuan, XUE Xiaolong

(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Using styrene-butadiene-styrene (SBS) as the resin matrix and SiO<sub>2</sub> as the filler, SiO<sub>2</sub>/hydrocarbon high frequency hydrocarbon copper clad laminate with low dielectric loss were prepared by hot-pressing method using a double-roll open mill and a flat vulcanizing machine. The resin film forming method and the influence of different contents and morphologies of SiO<sub>2</sub> under the open mill film on the dielectric performance, peel strength, thermal conductivity, tensile performance, and water absorption rate of high frequency hydrocarbon copper clad laminate were explored. The results show that compared with the traditional solvent-based resin film method, the solvent-free film production using an open mill has obvious advantages in the molding of composite resins and material properties. With the increase of SiO<sub>2</sub> content, the dielectric constant and dielectric loss of the high frequency hydrocarbon copper clad laminate increase, while the peel strength and water absorption rate decrease. Under the same particle size and filling content of SiO<sub>2</sub>, the dielectric constant, dielectric loss factor, and water absorption rate of spherical SiO<sub>2</sub>/hydrocarbon high frequency hydrocarbon copper clad laminate are lower than those of angular SiO<sub>2</sub>/hydrocarbon high frequency hydrocarbon copper clad laminate. When the mass fraction of spherical SiO<sub>2</sub> is 75%, the comprehensive performance of the carbon-hydrogen high-frequency board is relatively superior, with a dielectric constant lower than 3.3, a dielectric loss factor of 0.002 2, and a water absorption rate lower than 0.04%.

**Key words:** high frequency hydrocarbon copper clad laminate; styrene-butadiene-styrene (SBS); solvent-free film making; low dielectric loss

## 0 引言

随着电子信息技术的蓬勃发展, 高性能印制电路板(PCB)向着高密度、小体积、高可靠性方向发展。覆铜板(copper clad laminate, CCL)作为在 PCB 中起着结构支撑和连接各种负载电子元件的关键载体也就被要求拥有更优异的性能<sup>[1]</sup>。因此, 为保证信号在高频下的高速、高质量传输, CCL 中

起关键作用的介质层材料就必须在保持力学性能、导热性能良好, 以及与铜箔之间的粘合力较大的同时具有低介电常数( $D_k$ )和介质损耗因数( $D_f$ )<sup>[2]</sup>。

在实际应用中, 信号的传播速度和传播效率在很大程度上受 CCL 介电性能的影响, 因此研究和开发具有低  $D_k$  和  $D_f$  的高性能衬底材料是 PCB 高频应用的前提<sup>[3]</sup>。目前, 人们已从树脂基体、陶瓷填料等方面入手展开研究。常用的树脂基体有环氧树脂、

聚酯树脂、碳氢树脂等,其中碳氢树脂分子中只存在C、H两种元素,而C-H键的低极性使其具有低介电常数和介质损耗,且其可在低温下通过与交联剂反应形成致密的网络结构,该优势使碳氢树脂进一步成为CCL基体材料的不二选择<sup>[4-5]</sup>。常见的碳氢树脂体系如聚丁二烯体系、聚丁苯共聚体系、环戊二烯体系等均已被加工成先进基材。然而,单一的树脂体系不能满足CCL使用时对耐热、导热及力学性能等的要求,故通常在树脂基体中引入陶瓷填料如氮化硼(BN)、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、三氧化二铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )等,其中 $\text{SiO}_2$ 由于具有低 $D_k$ 、 $D_f$ 、膨胀系数和吸水率等优点,满足高频低介电CCL的应用要求,被广泛用作树脂填料制备高性能PCB板材<sup>[6]</sup>。

高频碳氢树脂覆铜板(简称“碳氢高频板”)中起主要作用的介质层材料是由碳氢树脂基体、填料、交联助剂等在有机溶剂中溶解混合制成,其中有机溶剂不参与反应过程,只是起着溶解、调节树脂胶液黏度的作用。然而实际制膜过程中有机溶剂的使用仍会产生不良影响,一方面残留的溶剂会使胶膜在后续固化压板过程中形成气泡;另一方面会导致后续成型的板材玻璃化转变温度降低,并对其剥离强度、热应力等性能有所影响<sup>[7]</sup>。LI Q等<sup>[8]</sup>研究发现,由于溶剂蒸发造成的额外收缩,含溶剂样品最终成型的材料弹性模量小于无溶剂样品,同时体积收缩率远大于无溶剂样品,严重影响了材料最终的性能。

在固化体系方面,市面上普遍使用过氧化物如双叔丁过氧异丙基苯(BIBP)等作为碳氢树脂的交联剂,但经过实验发现用其固化制备的高频板存在剥离强度低、热应力时间短等问题。

目前关于碳氢树脂及其CCL的研究开发较少,本文旨在研究无溶剂法制备高频基板用树脂胶膜的可行性及优势,在不使用溶剂和改性剂的情况下,将苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)作为树脂基体配合双马来酰亚胺树脂(BMI),利用开炼机、密炼机通过共混法(无溶剂法)制备 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板,并与溶剂法制备的高频板各项性能进行对比,证实无溶剂法制备高频板方案的可行性及优异性。在此基础上,深入研究不同含量、形貌 $\text{SiO}_2$ 填料对碳氢高频板成膜性、导热性能、介电性能、剥离强度等性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

SBS粒料,牌号为D1118,苯乙烯与橡胶的质量比为33:67,双嵌段含量为78%,美国科腾公司;双马来酰亚胺树脂(BMI),牌号为BMI-01,洪湖市双马新材料科技有限公司;球形 $\text{SiO}_2$ ,牌号为GRADE:JQ-102,累计粒度分布50%对应的粒度值 $D_{50}=(2.5\pm 0.5)\mu\text{m}$ ,江苏晶盛源新材料科技有限公司;角形 $\text{SiO}_2$ ,牌号为DC101, $D_{50}=(2.5\pm 1.0)\mu\text{m}$ ,江苏联瑞新材料股份有限公司;咪唑,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;低轮廓铜箔,型号为BF-TZA,厚度为20  $\mu\text{m}$ ,台湾长春集团。

### 1.2 主要仪器

开放式炼胶机,YX-120型,东莞市运鑫机械制造有限公司;微型密炼机,QE-70C型,武汉启恩科技发展有限公司;真空热压机,VHP-5T-4型,合肥科晶材料技术有限公司;高速分散机,SDF-1100型,杭州优宝电子有限公司;真空加热涂膜机,JQ-0012型,上海凯美特电力科技有限公司。

### 1.3 样品制备

#### 1.3.1 胶膜的制备

无溶剂法:按质量份分别取100份SBS、4份BMI、1份助剂,以及占树脂质量分数40%~80%的 $\text{SiO}_2$ ,在30~35 $^{\circ}\text{C}$ 按配方将物料分批加入开炼机中塑炼,初步成型后将开炼机辊距缩小并薄通5次,再将混合物料打三角包10 min,将混炼胶放置8~10 h后在温度60~70 $^{\circ}\text{C}$ 下在开炼机辊距在0.07 mm下薄压成膜,薄膜试样厚度为500~700  $\mu\text{m}$ 。

溶剂法:将100份SBS加入适量二甲苯中进行溶解,接着将4份BMI、1份助剂,以及占树脂质量分数40%~80%的 $\text{SiO}_2$ 少量多次加入溶解后的SBS溶液中,并使用高速分散机在1 000~1 300 r/min转速下分散3 h,以确保填料完全分散,静置30 min得到基础胶液。随后利用真空涂膜机涂膜成厚度为200~220  $\mu\text{m}$ 的薄膜,放入烘箱中在100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘焙5 min得到半固化片。

#### 1.3.2 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板的制备

将上述两种胶膜根据厚度叠层并利用热压机在80~260 $^{\circ}\text{C}$ 、2.5~5.0 MPa下热压3~5 h,结束后保压并自然冷却至室温后卸压取板,最终得到平均厚度为0.6 mm的 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板。

### 1.4 性能表征

**表面微观形貌测试：**采用原子力显微镜 (AFM, Dimension Edge 型, 德国布鲁克公司), 通过其微悬臂上的针尖与树脂胶膜表面之间的相互作用力来获取表面形貌和表面特性信息。

**剥离强度测试：**采用铜箔抗剥离强度测试仪 (PST-R5 型, 华鑫电子有限公司), 按照 IPC TM-650 2.4.8 标准进行测试。

**导热系数测试：**采用导热系数测试仪 (DRL-III 型, 湘潭湘仪仪器有限公司), 按照 ASTM D5470 标准进行测试, 样品尺寸为 20 mm×20 mm。

**介电性能测试：**采用微波网络分析仪 (5227A 型, 是德科技有限公司), 按照 IPC TM-650 2.5.5.15 标准进行测试, 将 CCL 蚀刻并制成尺寸为 30 mm×50 mm 的样品, 测试频率为 10 GHz。

**热应力测试：**采用焊锡炉 (ZB3025D 型, 华鑫电子有限公司), 按照 IPC TM-650 2.4.13.1 标准进行测试, 温度为 288℃, 样品尺寸为 50.8 mm×(50.80±0.75)mm。

**物相分析：**采用 X 射线衍射仪 (XRD, SmartLab SE 型, 日本 Rigaku 公司) 对填料微观结构进行表征。

**耐电压测试：**采用耐电压测试仪 (LK26718 型, 常州市蓝光电子有限公司) 进行测试, 样品尺寸为 100 mm×100 mm。

**力学性能测试：**采用落地式试验机 (LD 系列, 力试 (上海) 科学仪器有限公司) 对复合介质层样品进行拉伸测试, 拉伸速率为 10 mm/min, 样品尺寸为 10 mm×70 mm。

**红外测试：**采用傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS20 型, Thermo Fisher Scientific) 对树脂胶膜固化前后的产物进行扫描测试。

**热重 (TG) 分析：**采用热重分析仪 (Discovery TGA 550 型, 美国 TA 公司), 按照 IPC TM-650 2.4.24.6 标准进行测试, N<sub>2</sub> 气氛, 升温速率为 10℃/min, 测试温度范围为 30~800℃。

**截面微观形貌测试：**采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800F 型, 日本电子株式会社) 在真空模式下直接对样品截面进行成像分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱测试

本实验使用双马来酰亚胺体系对碳氢树脂进行交联, 其中体系中可能存在的主要反应如图 1 所示。

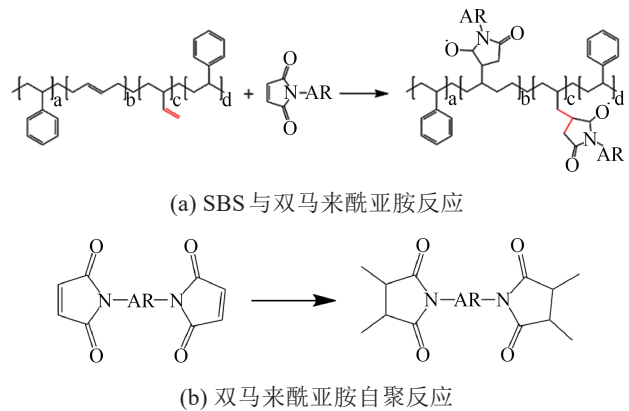


图 1 碳氢树脂体系中存在的主要反应

Fig.1 The main reactions in hydrocarbon resin system

图 2 为碳氢树脂体系固化前后的红外光谱图。从图 2 可以看出, 固化前的样品在 910 cm<sup>-1</sup>、964 cm<sup>-1</sup> 处有 CHR=CH<sub>2</sub> 的特征吸收峰; 固化后, 这两处特征吸收峰明显减弱, 说明大部分双键已发生反应, 部分未反应是因为随着固化进行, 交联密度增大、链段运动受阻, 双键难以接触发生反应<sup>[15]</sup>; 固化前, 在 828 cm<sup>-1</sup>、696 cm<sup>-1</sup> 附近出现双马来酰亚胺不饱和双键的特征吸收峰, 经过固化后该特征峰明显减弱, 说明双马来酰亚胺也进行了反应, 而在 3442 cm<sup>-1</sup> 处出现了羟基的伸缩振动吸收峰, 可能是因为 SiO<sub>2</sub> 的存在。

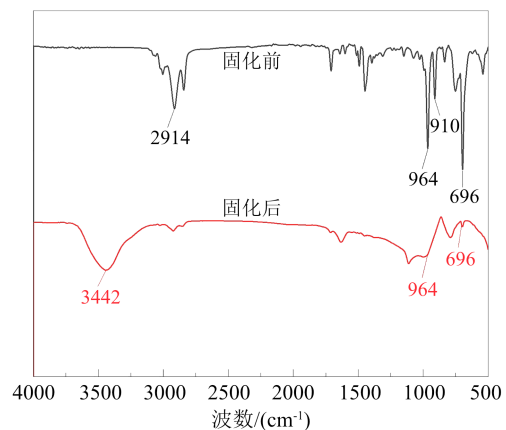


图 2 碳氢树脂体系固化前后红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of hydrocarbon resin system before and after curing

### 2.2 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板成型方法的影响

填料在树脂基体中主要起到增强作用, 填料添加量过低时, 其对基体的力学性能增强作用不大; 填料添加量过高时, 在开炼机无溶剂的制胶过程中, 一方面由于树脂空间饱和难以将更多的填料加入影响开炼机咀嚼效率; 另一方面也会出现填料团

聚现象从而降低复合树脂胶膜的性能。故本研究中的球形 $\text{SiO}_2$ 填料的质量分数设置为40%~80%。

### 2.2.1 不同成型方法的成膜性

CCL是将增强材料浸以树脂形成树脂胶膜,然后在胶膜的一面或者两面覆以铜箔再经过热压工艺制成的一种板状材料。其中复合树脂胶膜在最终交联固化层压时需要具有优异的成膜性来保证覆铜板介质层的致密性、连续性和厚度均匀性,以此保证最终成型板材的优异性能<sup>[9]</sup>。因此,提升复合树脂胶膜的成膜性能是提升CCL整体性能的关键。本实验添加75%的球形 $\text{SiO}_2$ 填料并使用不同成型法制膜,利用原子力显微镜(AFM)测定其表面形貌及粗糙度参数。

图3和图4分别为不同成型法制得的复合树脂胶膜表面3D形貌图和2D形貌图。

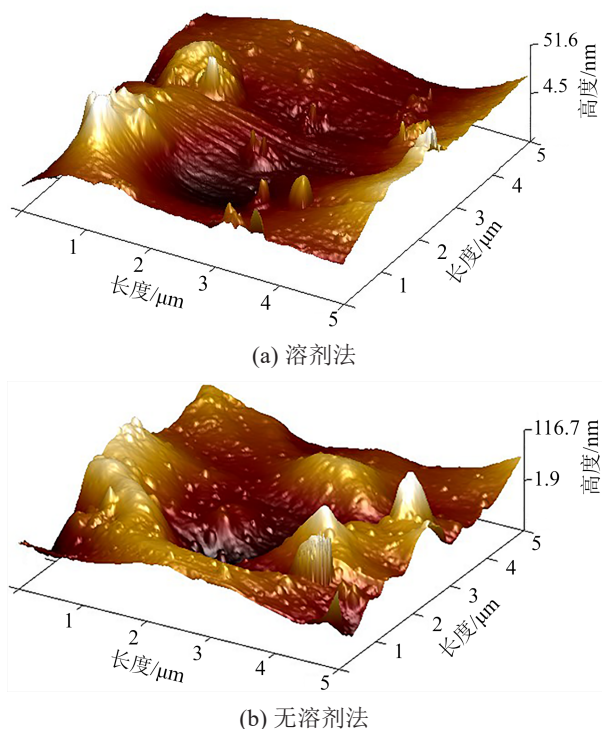


图3 不同成型法制得的复合树脂胶膜表面3D形貌图

Fig.3 3D morphology of composite resin film surface by different forming methods

从图3~4可以看出,溶剂法制得的复合树脂胶膜表面粗糙度比无溶剂法的小,二者的 $R_a/R_q$ ( $R_a$ 表示算术平均粗糙度、 $R_q$ 表示均方根粗糙度)分别为5.0 nm/11.1 nm和24.8 nm/31.6 nm。这是因为一方面,溶剂的存在会调节树脂黏度和流变性,使其易于涂装,改善涂膜的外观;另一方面,溶剂法涂膜是将胶液通过涂膜机涂覆在离型膜上成膜,离型膜的

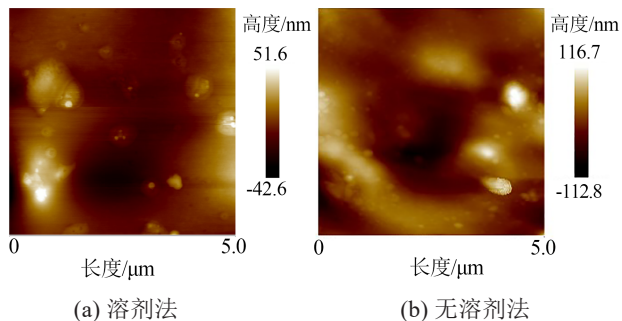


图4 不同成型方法制得复合树脂胶膜表面的2D形貌图

Fig.4 2D morphology of composite resin film surface by different forming methods

表面光滑,表面张力较大,胶液更容易于扩散成膜,所以制得的胶膜呈现出较低的粗糙度。相较之下,无溶剂法利用开炼机制得的胶膜主要靠对辊机的挤压成膜,相比表面光滑的离型膜而言,滚筒较大的表面粗糙度使得胶膜粗糙度变大。但从AFM图也观察到,无溶剂法制得的胶膜表面相对平滑,起伏较小,凸起均保持在纳米级别。综上所述,在成膜性方面,本实验所用无溶剂法可达到正常成膜水平。

### 2.2.2 成型方法对 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板剥离强度的影响

图5为不同成型法制得的 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板的剥离强度。从图5可以看出,当填料含量相同时,

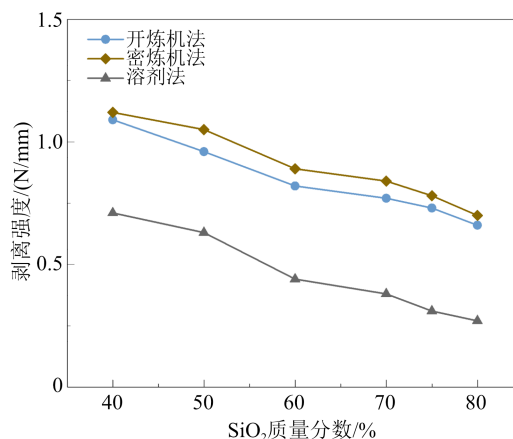


图5 不同成型法制得的 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板的剥离强度

Fig.5 Peel strength of  $\text{SiO}_2$ /high frequency hydrocarbon copper clad laminate produced by different forming methods

同一组分下通过开炼机和密炼机直接机械混合制备的高频板剥离强度优于溶剂法,当填料质量分数为40%时最为明显,开炼机与密炼机制得的 $\text{SiO}_2$ /碳氢高频板剥离强度分别达到1.09 N/mm、1.12 N/mm,而溶剂法最高只有0.71 N/mm。这是由于树

脂胶膜在涂覆阶段,膜中部分溶剂来不及挥发,后续压板时在高温下容易顶破表层出现“起泡”,而气泡产生的劣性应力会影响铜箔与树脂基体之间的粘结力,使其整体剥离强度下降。

当填料质量分数达到 80% 时,通过开炼机和密炼机直接机械混合制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板剥离强度相较于填料质量分数为 40% 时下降了 39.45% 和 37.50%,而溶剂法制备的样品则下降了 61.97%。当填料的质量分数高于 75% 时, SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的剥离强度趋于稳定,这是由于高填料含量下高频板中的缺陷已经产生,树脂对于填料的包覆作用减弱,填料裸露在树脂表面的厚度达到一定程度,树脂与铜箔之间的粘结力也就下降至一个稳定值。此外,溶剂挥发过程是吸热过程,挥发过快会使树脂胶膜表面温度降低而凝结水汽,从而影响粘接质量。

### 2.2.3 成型方法对 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板导热系数的影响

图 6 为不同成型法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的导热性能。

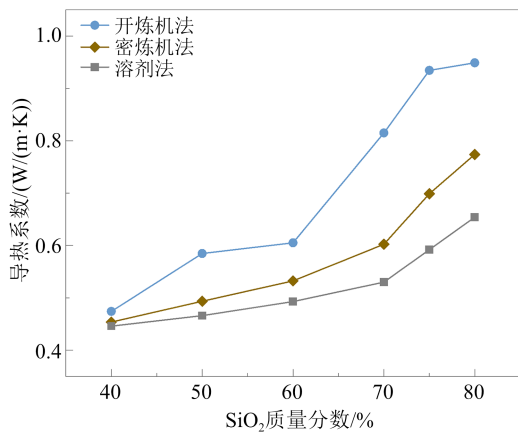


图 6 不同成型方法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的导热系数

Fig.6 Thermal conductivity of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate by different forming methods

从图 6 可以看出,无溶剂法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板导热系数明显高于溶剂法;随着填料含量的增加,碳氢高频板的导热系数均呈现上升趋势。其中,经开炼机、密炼机塑炼树脂胶膜制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板导热系数最高分别达到 0.95 W/(m·K)、0.77 W/(m·K),溶剂法制得的碳氢高频板导热系数仅为 0.65 W/(m·K),相比开炼机法下降近 31.58%。这是由于溶剂法中溶剂挥发不完全使得树脂与填料之间存在孔隙缺陷,导致填料团聚与分散不均,

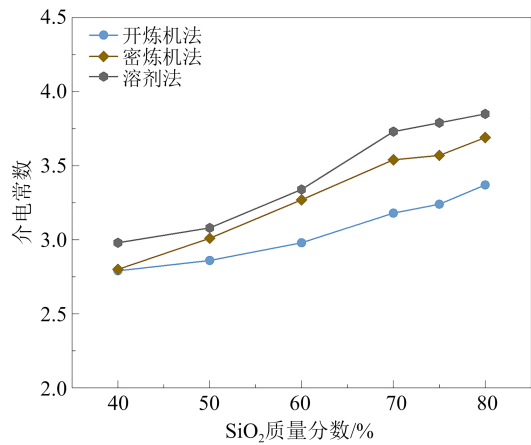
界面热阻增大,传热主要依靠碳氢树脂自身较低的导热性能。而开炼机在机械挤压混合时树脂能紧紧包覆 SiO<sub>2</sub> 填料,避免填料团聚,且相邻填料的包覆层间距极小,更易在树脂中形成紧密导热链,使界面热阻降低,超过了包覆层的阻隔影响,从而提高了导热系数。无溶剂法中密炼机制得的碳氢高频板导热系数较开炼机制得的低,可能是由于开炼机制膜混合过程相对温和,而密炼机内部转子高速旋转产生强大的剪切力,这种强大的剪切力可能会破坏填料的原有结构,打破其在树脂中的有效通路。同时,密炼机运行时强烈的剪切和摩擦作用会在填料和树脂之间引入更多的空气,使填料表面的树脂包覆不均匀,从而影响成型板材整体的导热系数。

### 2.2.4 成型方法对 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板介电性能的影响

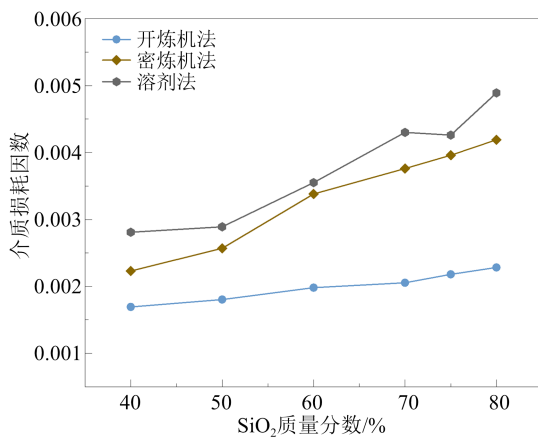
图 7 分别为 10 GHz 下不同成型法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的介电常数( $D_k$ )和介质损耗因数( $D_f$ )测试结果。从图 7 可以看出,随着填料含量的增加, SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的  $D_k$ 、 $D_f$  均呈现增大的趋势。这是由于 SiO<sub>2</sub> 填料的  $D_k$ 、 $D_f$  高于纯 SBS 树脂,当其含量增加时,高填充量的 SiO<sub>2</sub> 在复合基板中占主要地位,从而显著影响复合基体的介电性能。同时,使用开炼机制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板介电性能优于其余两种,这归因于开炼机机械混合中时,机器的辊压使得树脂基体大分子链被剪切成短链后和填料均匀混合,后续与交联剂结合时可使复合基体的内部结构更加致密。而溶剂法在制板过程中,残留在板材间的一些低分子物不仅会对基体与填料界面造成很大的破坏,也会导致基板结构不致密,从而影响碳氢高频板的介电性能。

### 2.2.5 成型方法对 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板热应力的影响

通过对不同成型方法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板在 288℃ 焊锡炉中进行热应力测试,发现无溶剂法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板在焊锡炉中 1 h 不翘曲、不起泡,板材可耐高温。这是由于在机械混合剪切的作用下,基体树脂、填料与打散的树脂助剂等均匀混合,最后通过固化反应实现更为密切的交联。而溶剂法制得的 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板在填料质量分数为 75% 时,在焊锡炉中 5 min 起泡,当填料质量分数增加至 80% 时立即产生气泡。这是因为一方面高含量下填料的团聚降低了界面粘结力;另一方面基板



(a) 介电常数



(b) 介质损耗因数

图7 10 GHz下不同成型方法制得的SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的介电性能Fig.7 Dielectric properties of the SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate by different forming methods at 10 GHz

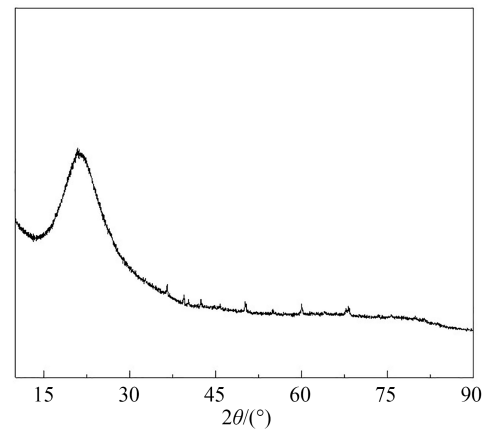
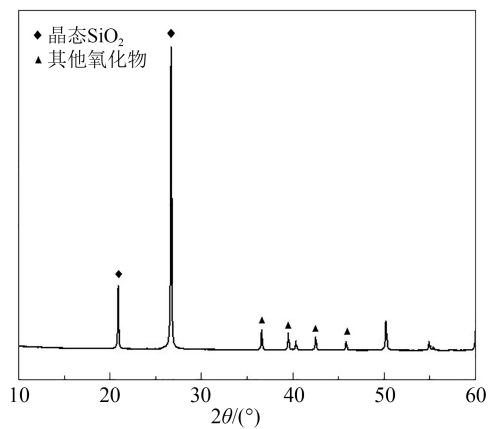
界面在热压过程中会产生附加应力,界面间由于残留的低分子物也会产生裂纹孔隙。此时将其置于288℃的高温焊锡炉中会产生更大的集中应力,从而破坏材料界面间的化学键或机械嵌合,同时界面间残留的低分子挥发气体体积不断增大,活动能量也不断得到补充和加强,已遭到破坏的界面上的粘接力难以抵抗挥发气体通过界面上裂纹、孔隙向外散发产生的破坏力,从而导致铜箔与基板或基板层间的局部分层和起泡。

### 2.3 SiO<sub>2</sub>填料含量和形貌对碳氢高频板性能的影响

#### 2.3.1 SiO<sub>2</sub>填料的物相分析

图8为两种SiO<sub>2</sub>粉末的XRD图谱。

从图8(a)可以看出,球形SiO<sub>2</sub>在2θ为10°~30°处只出现一个弥散的衍射峰,曲线整体较为平缓,是典型的二氧化硅非晶态峰,说明球形SiO<sub>2</sub>分子内

(a) 球形SiO<sub>2</sub>(b) 角形SiO<sub>2</sub>图8 不同形貌SiO<sub>2</sub>的XRD图谱Fig.8 XRD patterns of SiO<sub>2</sub> with different morphology

部结构是无规则排列状态。从图8(b)可以看出,本研究选用的角形SiO<sub>2</sub>属于晶态,其内部存在金属氧化物等杂质。

#### 2.3.2 不同形貌的SiO<sub>2</sub>对碳氢树脂胶膜成膜性的影响

在复合树脂胶膜的成型过程中,填料形貌对其成膜性至关重要,本研究针对这两种形貌的SiO<sub>2</sub>在质量分数达到80%的情况下,对碳氢树脂的成膜性进行探讨。

图9和图10分别为不同形貌SiO<sub>2</sub>制得的复合树脂胶膜表面3D和2D形貌图。从图9~10可以看出,球形SiO<sub>2</sub>制备的复合树脂胶膜由于填料表面光滑、表面积小及高堆积密度使其与树脂混合成膜均匀。而角形SiO<sub>2</sub>表面不规则,与树脂的结合多数呈现不连续的形态,导致胶膜表面起伏大,粗糙度增加。这可通过对比表面粗糙度参数 $R_a/R_q$ 进一步验证,实验测得球形和角形SiO<sub>2</sub>填充复合树脂胶膜的 $R_a/R_q$ 分别为24.8 nm/31.6 nm和28.8 nm/37.8 nm。

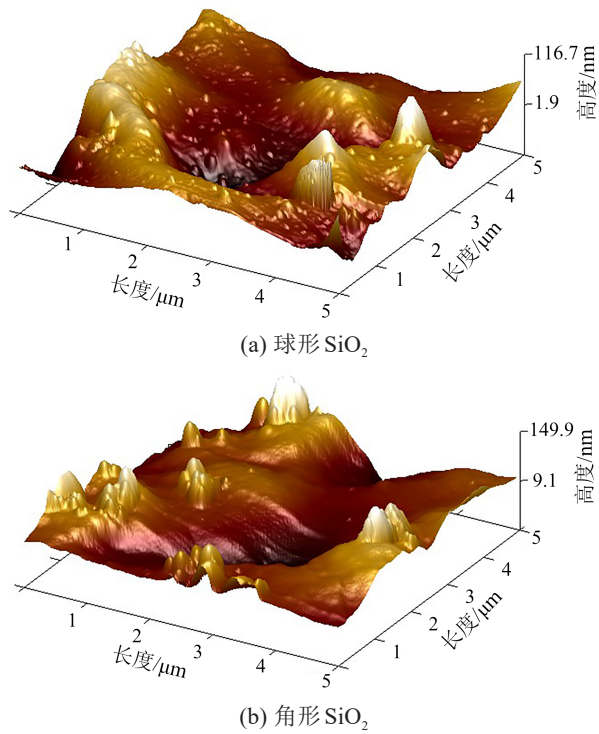


图9 不同形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢树脂胶膜表面的3D形貌图  
Fig.9 3D surface topography of SiO<sub>2</sub>/hydrocarbon resin film with different morphology of SiO<sub>2</sub>

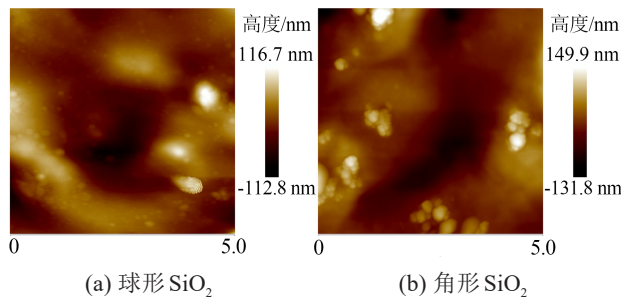


图10 不同形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢树脂胶膜表面的2D形貌图  
Fig.10 2D surface topography of SiO<sub>2</sub>/hydrocarbon resin film with different morphology of SiO<sub>2</sub>

### 2.3.3 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板微观形貌的影响

图11为不同含量球形、角形 SiO<sub>2</sub>填充碳氢树脂断裂截面的SEM图像。从图11可以看出,当填料质量分数低于75%时, SiO<sub>2</sub>在树脂基体中均匀分散,且树脂基体能完全包覆 SiO<sub>2</sub>填料,聚合物有机相和无机相的相容性良好,内部空隙少而小。当填料质量分数增加至80%时, SiO<sub>2</sub>出现团聚现象,聚合物有机相和无机相的相容性变差,界面结合力下降。对比图11(a)、(e)可以看出,相较于球形 SiO<sub>2</sub>,角形 SiO<sub>2</sub>在树脂基体中的分布更加杂乱,其在一定程度上有利于 SiO<sub>2</sub>颗粒的相互接触,但同时也会导

致填料之间相互接触的界面增多,从而导致板材结构不均。

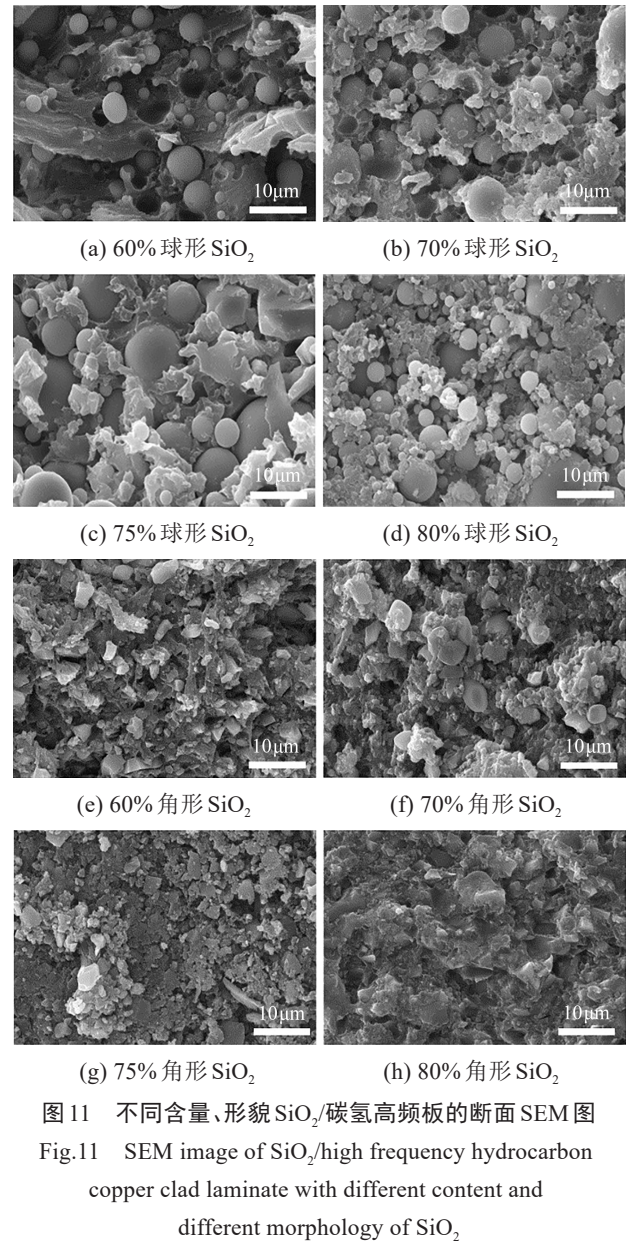


图11 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的断面SEM图  
Fig.11 SEM image of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate with different content and different morphology of SiO<sub>2</sub>

### 2.3.4 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板剥离强度的影响

不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>填充碳氢高频板的剥离强度如图12所示。从图12可以看出,碳氢高频板的剥离强度随 SiO<sub>2</sub>含量的增加而降低,这归因于碳氢树脂中具有粘结性的基团(如羟基)或键合作用力(如氢键)等提供较强剥离强度, SiO<sub>2</sub>表面极微量的羟基不足以提供强粘结力,且在高填充量下 SiO<sub>2</sub>占据了树脂中一定的空间体积,减小了铜箔与树脂的接触面积,从而降低了剥离强度<sup>[10]</sup>;再者随着 SiO<sub>2</sub>含量的增加,树脂中产生较多缺陷,内聚力下降,从而

降低了碳氢高频板的剥离强度。

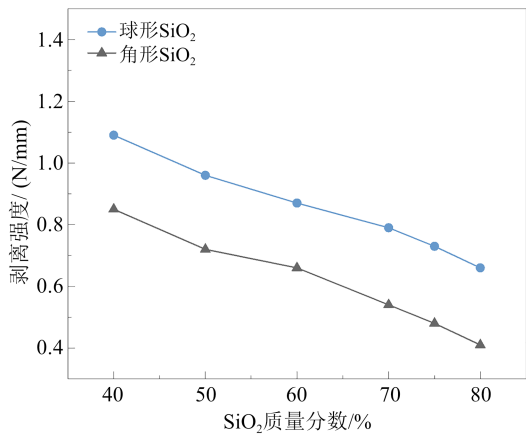


图 12 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的剥离强度

Fig.12 The peeling strength of SiO<sub>2</sub>/high frequency

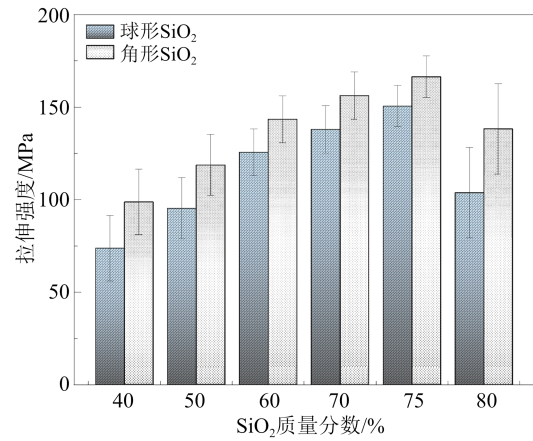
hydrocarbon copper clad laminate with different content and different morphology of SiO<sub>2</sub>

在相同填料含量下,球形 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢高频板剥离强度整体高于晶态角形 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢高频板。复合树脂胶膜固化过程中球形 SiO<sub>2</sub> 表面与铜箔为点接触,而角形 SiO<sub>2</sub> 与铜箔的接触为面接触。相同含量填料加入时,点接触下树脂基体与铜箔的接触面积明显大于面接触,树脂基体与铜箔之间的粘结力增加,从而提高了碳氢高频板的剥离强度。

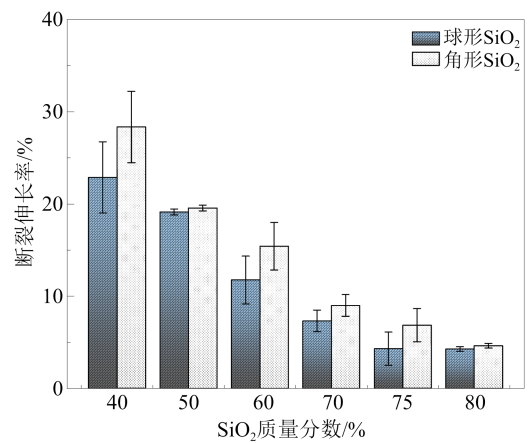
### 2.3.5 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板拉伸性能的影响

图 13 为不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub> 填充碳氢高频板的拉伸强度与断裂伸长率。从图 13(a)可以看出,碳氢高频板的拉伸强度随着填料的增加先升高后降低,这是由于适量 SiO<sub>2</sub> 填料可以分散体系应力,使填料与树脂基体能均匀混合,形成更完整的包覆,从而提高碳氢高频板的拉伸强度。随着 SiO<sub>2</sub> 填料含量上升,一方面过多的 SiO<sub>2</sub> 填料占据树脂基体的空间,导致填料与树脂基体之间结合演变成填料与填料之间的结合,使得 SiO<sub>2</sub> 填料与碳氢树脂的界面作用减弱;另一方面高含量下,填料团块形成应力集中的起始点,导致碳氢高频板的拉伸强度骤降。当 SiO<sub>2</sub> 填料质量分数为 75% 时,球形、角形 SiO<sub>2</sub> 填充碳氢高频板的拉伸强度分别达到 150.64 MPa、166.46 MPa。在相同含量下,角形 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢高频板拉伸强度高于球形 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢高频板,这是由于高含量下角形 SiO<sub>2</sub> 之间特殊的排列方式及其与树脂基体之间特殊的接触方式使其在外力

拉伸作用下难以发生变形,从而提高了板材的拉伸强度。



(a) 拉伸强度



(b) 断裂伸长率

图 13 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的力学性能

Fig.13 Mechanical properties of SiO<sub>2</sub>/high frequency

hydrocarbon copper clad laminate with different content and morphology of SiO<sub>2</sub>

从图 13(b)可以看出,复合材料的断裂伸长率随 SiO<sub>2</sub> 含量的增加呈现下降的趋势。低填充含量下,填料与树脂基体之间分散均匀,且树脂基体能完全包覆填料颗粒,SBS 树脂的强韧性占主要地位;高填充量下, SiO<sub>2</sub> 使得复合材料中刚性物质增加,聚合物分子链运动受阻,此外 SiO<sub>2</sub> 表面与树脂粘附性下降,降低了断裂伸长率。在相同添加量下,由于角形 SiO<sub>2</sub> 的晶体属性,即规则的晶体结构及晶界的存在易导致断裂的传播;再者晶态角形填料在外力作用下不易从树脂中脱落,因此角形 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢板具有更高的断裂伸长率。

### 2.3.6 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板导热系数

的影响

图 14 为不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的导热系数。从图 14 可以看出,无填料填充的碳氢高频板导热系数仅为 0.26 W/(m·K),加入 SiO<sub>2</sub>后高频板的导热系数随 SiO<sub>2</sub>含量的增加而提高。当填料质量分数高于 50%时材料整体的导热系数快速增加,其中球形、角形 SiO<sub>2</sub>质量分数为 75%时,碳氢高频板的导热系数分别可达 0.93 W/(m·K)、1.12 W/(m·K)。这归因于填料的增加以及紧密堆积使得其与碳氢树脂基体的结构更加致密;填充物间的接触面增大,形成更多的热链结构;分散均匀的填料与树脂之间形成良好的导热通路,促使其导热系数增大。从图 14 还可以看出,在相同含量下,角形 SiO<sub>2</sub>填充的高频板导热系数整体高于球形 SiO<sub>2</sub>填充的高频板,这主要因为角形 SiO<sub>2</sub>的各向异性及大的比表面积,增大了填料与树脂之间的接触面积,且其自身导热系数远大于球形 SiO<sub>2</sub>的导热系数。

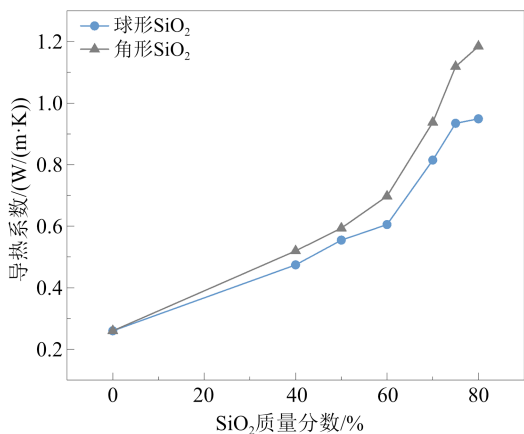


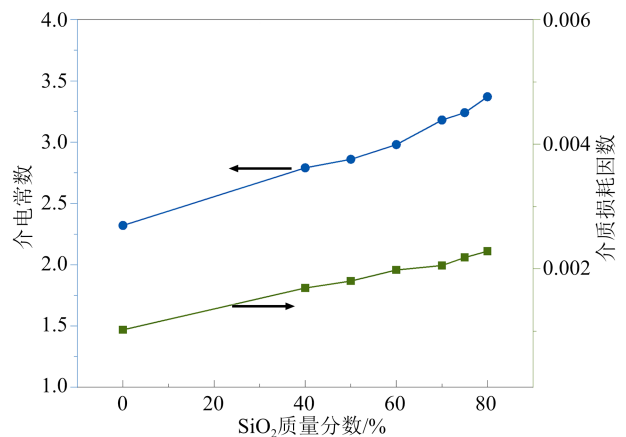
图 14 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板导热系数

Fig.14 The thermal conductivity of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate with different content and morphology of SiO<sub>2</sub>

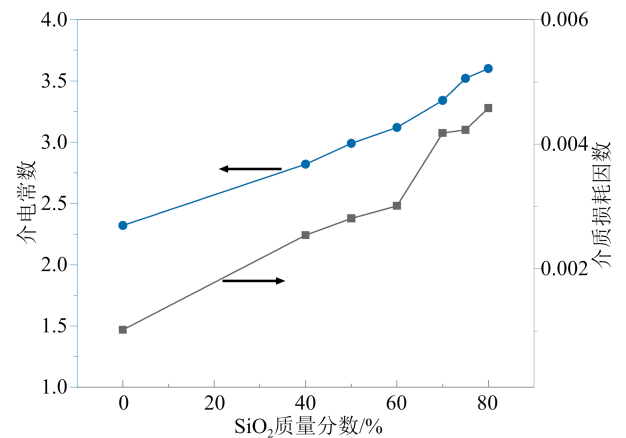
### 2.3.7 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板介电性能的影响

碳氢高频板的介电性能主要取决于树脂基体和无机填料之间的极化率,此外复合树脂体系中的孔隙率、基体缺陷等也是重要影响因素<sup>[11]</sup>。图 15 是 10 GHz 下不同形貌 SiO<sub>2</sub>填充碳氢高频板的 D<sub>k</sub>和 D<sub>f</sub>随填料含量的变化。从图 15 可以看出,无填料填充的碳氢高频板的 D<sub>k</sub>为 2.3, D<sub>f</sub>为 1.02×10<sup>-3</sup>,随着 SiO<sub>2</sub>填料含量的增加,碳氢高频板的 D<sub>k</sub>和 D<sub>f</sub>均显著上升。这是因为 SiO<sub>2</sub>相对于碳氢树脂具有较高的 D<sub>k</sub>和 D<sub>f</sub>,同时 SiO<sub>2</sub>增大了有机-无机相界面,使得复合

树脂内界面极化强度增强。



(a) 球形 SiO<sub>2</sub>



(b) 角形 SiO<sub>2</sub>

图 15 10 GHz 下不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的介电性能

Fig.15 The dielectric properties of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate with different content and morphology of SiO<sub>2</sub> at 10 GHz

对比图 15(a)和(b)可以看出,在相同含量下,角形 SiO<sub>2</sub>填充的碳氢高频板的介电常数和介质损耗因数均高于球形 SiO<sub>2</sub>填充的碳氢高频板,尤其是当填料质量分数高于 60%时,角形 SiO<sub>2</sub>填充的碳氢高频板的 D<sub>f</sub>相较于球形 SiO<sub>2</sub>填充的碳氢高频板急剧上升。这是由于晶态角形 SiO<sub>2</sub>具有较大的比表面积,与树脂之间接触面积大,树脂内部孔隙率和界面积电荷增加,导致高频板的 D<sub>k</sub>、D<sub>f</sub>增大,而在高填充下角形 SiO<sub>2</sub>复合树脂中的孔隙率和杂质缺陷增加了介电材料的非本征损耗。综上可知,适当的 SiO<sub>2</sub>含量对碳氢高频板 D<sub>k</sub>、D<sub>f</sub>的调控至关重要。得益于无溶剂的制膜工艺改进,减小了溶剂挥发不完全对最终成型板材的影响,使得碳氢高频板即使在高填料含量下也保持着较低的 D<sub>k</sub>、D<sub>f</sub>。

2.3.8 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板热应力和击穿电压的影响

碳氢高频板的热应力是通过将铜面朝下漂浮在熔融的焊锡液表面进行测试。实际使用时 CCL 要承受较高的温度,因此对其有较为严苛的耐热性要求<sup>[12]</sup>。将不同形貌 SiO<sub>2</sub> 制成的高频碳氢板在 288℃ 焊锡炉中进行耐热测试,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,高频板的热应力时间均在 30 min 以上,符合行业要求,且具有优异的耐浸焊性。这也归因于无溶剂法制得的复合树脂胶膜在最终热压成型过程中免于因溶剂未挥发完全而导致的起泡问题,且在适量填料加入的情况下,复合材料基体结构更加致密,延长了板材的热应力时间。

表 1 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的的热应力测试

Table 1 Thermal stress test results of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate with different content and morphology of SiO<sub>2</sub>

填料质量分数 /%	热应力时间/min	
	球形 SiO <sub>2</sub> /碳氢高频板	角形 SiO <sub>2</sub> /碳氢高频板
40	>60	>60
50	>60	>60
60	>60	>60
70	>60	>60
75	>60	>60
80	>30	>30

绝缘材料的电气强度反映的是绝缘材料在某一电场强度下被击穿的概率或在一定的时间内发生绝缘失效的概率<sup>[13]</sup>。图 16 为不同形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的击穿电压测试结果。从图 16 可以看出,在

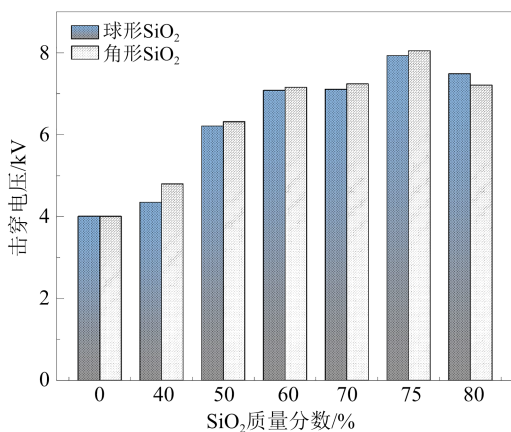


图 16 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的击穿电压

Fig.16 The breakdown voltage of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate with different content and morphology of SiO<sub>2</sub>

填料质量分数小于 75% 时,材料的击穿电压随着填料含量的增加而增加。当填料含量过高时,绝缘介质中的空隙和缺陷增多,导致其击穿电压降低。同时填料较高的 D<sub>k</sub> 也会导致材料内部局部电场发生畸变,加速复合材料的击穿<sup>[14]</sup>。从图 16 还可以看出,不同形貌的 SiO<sub>2</sub> 对碳氢高频板的击穿电压影响不显著。

2.3.9 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>对碳氢高频板吸水率的影响

图 17 为不同形貌及含量 SiO<sub>2</sub> 填充碳氢高频板的吸水率。从图 17 可以看出,两种碳氢高频板的吸

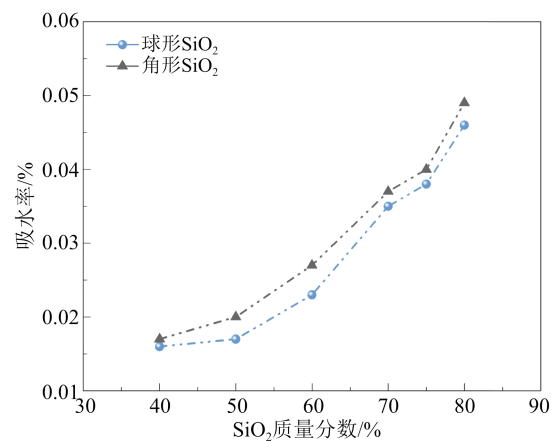


图 17 不同含量、形貌 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的吸水率

Fig.17 The water absorption of SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate with different content and morphology of SiO<sub>2</sub>

水率均随填料含量的增加而升高。当填料质量分数增加至 75% 以上时,过量 SiO<sub>2</sub> 填料的加入导致复合材料中形成团块,破坏了树脂基体内的连续结构,且复合材料内部缺陷和空隙的增加导致吸水率显著提高。但综合来看本实验中所制备的高频板吸水率均极低,最大吸水率仅为 0.049%,这归因于无溶剂法制备的高频板内部结构致密、无溶剂残留,进而降低了材料的吸水率。

相同填料含量下,不同形貌 SiO<sub>2</sub> 填料填充的高频板吸水率相差不大,角形 SiO<sub>2</sub> 填充的高频板吸水率略高,是由于角形 SiO<sub>2</sub> 的比表面积大,单位体积内与树脂界面的接触更多,相应的内部缺陷和空隙更多,导致水分子更易进入,吸水率更高。

2.4 热稳定性

高密度化集成电路要求基板具有良好的耐热性。本实验选用质量分数为 40% 与 80% 的球形 SiO<sub>2</sub> 填料填充碳氢树脂制备高频板,并通过 TGA 测

试碳氢高频板的热稳定性,结果如图 18 所示。从图 18 可以看出,当填料质量分数从 40% 增加至 80% 时,碳氢高频板的 5% 热分解温度 ( $T_{5\%}$ ) 从 370.13℃ 上升至 411.97℃,750℃ 时的残炭率也由 42.65% 增加到 79.92%。这是由于随着填料含量的增加,有机-无机界面相互作用增强,使碳氢高频板的热稳定性得到提升,本实验所制备的覆铜板已达到实际应用要求。

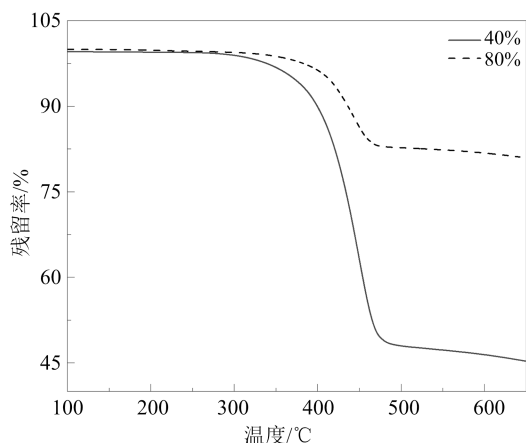


图 18 球形 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的热分解曲线

Fig.18 Thermal decomposition curve of spherical SiO<sub>2</sub>/high frequency hydrocarbon copper clad laminate

### 3 结论

本文通过对比溶剂法与无溶剂法制备碳氢高频板的各项性能,探究 SiO<sub>2</sub> 填料含量及形貌对碳氢高频板性能的影响,得出以下结论:

(1) 在填料含量相同的情况下,无溶剂法制得的复合树脂胶膜成膜性可达到溶剂法成膜性的效果;由于没有二甲苯等溶剂和助剂残留的影响,机械化学共聚对树脂与填料的紧密均匀混合使得无溶剂法制得的碳氢高频板有着优异的成膜性、剥离强度,且 10 GHz 下的  $D_k$ 、 $D_f$  低于溶剂法制得的碳氢高频板。

(2) 采用无溶剂制备碳氢高频板时,填料与碳氢树脂的机械混合剪切一定程度上造成了复合材料内部撕裂,使得 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板的  $D_k$ 、 $D_f$  均呈增加的趋势。其中球形 SiO<sub>2</sub>/碳氢高频板有着较优的成膜性、介电性能、低吸水性,而角形 SiO<sub>2</sub> 填充的碳氢高频板导热系数及击穿电压更高。随着填料含量增加,团聚体的出现,材料的综合性能受到影响。当球形 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 75% 时,碳氢高频板的综合性能较优,介电常数低于 3.3,介质损耗因数为

0.002 2,吸水率低于 0.04%。

### 参考文献 References

- [1] WANG J C, SHEN Z H, JIANG J Y, et al. High-throughput finite-element design of dielectric composites for high-frequency copper clad laminates[J]. Composites Science and Technology,2022, 225:109517.
- [2] ZHANG X, ZHANG Y, ZHANG X L, et al. Interface design and dielectric response behavior of SiO<sub>2</sub>/PB composites with low dielectric constant and ultra-low dielectric loss[J]. Surfaces and Interfaces,2021,22:100807.
- [3] WANG L, YANG J, CHENG W, et al. Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency signal transmission[J]. Frontiers in Materials, 2021,8:774843.
- [4] MENG J, CHEN P, YANG R, et al. Thermal stable honokiol-derived epoxy resin with reinforced thermal conductivity, dielectric properties and flame resistance[J]. Chemical Engineering Journal, 2021,412:128647.
- [5] GUO J, WANG H, ZHANG C, et al. MPPE/SEBS composites with low dielectric loss for high-frequency copper clad laminates applications[J]. Polymers,2020,12(9):1875.
- [6] KUMAR N, NAVANI N K, MANHAS S K. PCB mounted sensor with high sensitivity SWNT-based devices for gas sensing applications[J]. Microelectronics Journal,2021,111:105043.
- [7] 李永平,谢长乐. 有机溶剂对覆铜板性能的影响[J]. 印制电路信息,2020,28(10):12-15.  
LI Yongping, XIE Changle. Effect of organic solvent on properties of CCL[J]. Printed Circuit Information,2020,28(10):12-15.
- [8] LI Q, WEINELL C E, KIIL S. Curing-induced internal stress in epoxy coatings: effects of epoxy binder, curing agent, filler, initial solvent concentration, curing temperature, and relative humidity[J]. Progress in Organic Coatings,2022,173:107175.
- [9] 李会录,张国杰,魏伟华. 有机基板用增层膜性能与一致性的探讨[J]. 电子与封装,2024,24(2):32-39.  
LI Huilu, ZHANG Guojie, WEI Weihua, et al. Study on properties and consistency of build-up film for organic package substrate [J]. Electronics and Packaging,2024,24(2):32-39.
- [10] 戴善凯,黄荣辉,陈诚,等. 二氧化硅对半固化片流动特性及覆铜板性能的影响[C]//第二十届中国覆铜板技术研讨会论文集. 苏州,2019:6.  
DAI Shankai, HUANG Ronghui, CHEN Cheng, et al. Effect of silica on flow characteristics of semi-cured sheet and properties of copper-clad sheet[C]//Proceedings of the 20th China Copper-clad Sheet Technical Seminar. Suzhou, China,2019:6.
- [11] 吴楠. SiO<sub>2</sub>/聚烯烃复合材料介电特性调控研究[D]. 成都:电子科技大学,2022.  
WU Nan. Study on the control of dielectric properties of SiO<sub>2</sub>/polyolefin composites[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China,2022.
- [12] 王劲,黄信泉,谢美丽,等. 双酚 A 苯并恶嗪-环氧树脂基印制电路基板的研究[J]. 工程塑料应用,2002(2):32-35.

- WANG Jin, HUANG Xinquan, XIE Meili, et al. Study on bisphenol A benzoxazine-epoxy resin based printed circuit board [J]. *Engineering Plastics Application*,2002(2):32-35.
- [13] 熊雯雯. 高导热环氧树脂复合绝缘胶黏剂的制备与性能研究[D]. 北京:北京交通大学,2020.
- XIONG Wenwen. Study on the preparation and properties of epoxy resin composite insulating adhesive with high thermally conductive[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University,2020.
- [14] 经龙. 高导热金属基电路基板的设计与实现[D]. 杭州:杭州电子科技大学,2021.
- JING Long. Design and implementation of metal based circuit substrate with high thermal conductivity[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University,2021.

收稿日期:2024-09-02;修回日期:2024-10-18。

作者简介:

严玉茹(2000-),女(汉族),陕西宝鸡人,硕士生,主要从事环氧/碳氢树脂基覆铜板、电子器件封装材料的研究。

李会录(1966-),男(汉族),陕西富平人,副教授,主要从事光学薄膜、光纤材料、电子器件封装材料等的研究。