

• 研究论文 •

改性双马来酰亚胺树脂基覆铜板的制备与性能

李国梁¹ 蒋琬琪¹ 林立成² 王晓川² 崔 健¹ 闫业海^{1*}

(¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

(²江苏锐巴新材料科技有限公司 连云港 222220)

摘要: 覆铜板是制造印刷电路板的重要基材,其性能提升与优化已成为推动电子产业高质量发展的关键要素之一。作为发展国产高性能覆铜板的尝试,本研究以自制的改性双马来酰亚胺树脂 BT3-15 为基体、电子级玻纤布 (E-GF) 为增强材料,通过对工业级生产配方进行适当优化,采用工业化生产工艺流程和生产工艺参数,制备了 BT3-15/E-GF 覆铜板。研究结果表明,该覆铜板用 BT3-15/E-GF 复合材料的最佳玻璃化转变温度、热分解温度分别可达到 248 和 392 °C;介电常数 (10 GHz) 和介电损耗因子 (10 GHz) 分别可达到 4.31 和 0.007。与对标产品 (日本三菱瓦斯公司的 HL832NS 和 HL832NSR) 相比,本研究开发的覆铜板的整体性能与 HL832NS 和 HL832NSR 基本相当,在某些关键性能指标上还有一定幅度提升。

关键词: 改性双马来酰亚胺树脂;覆铜板;介电性能;热稳定性

Preparation and Properties of Copper-clad Laminate Based on Modified Bismaleimide Resin

LI Guo-liang¹, JIANG Wan-qi¹, LIN Li-cheng², WANG Xiao-chuan², CUI Jian¹, YAN Ye-hai^{1*}

(¹School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

(²Jiangsu RoBo New Material Science & Technology Co. Ltd., Lianyungang 222220)

Abstract: Copper-clad laminate (CCL) is an important base material for producing printed circuit boards, and improving its performance has become a key factor in driving the high-quality development of the electronics industry. As a beneficial attempt to develop a domestic high-performance CCL, by employing the self-synthesized modified bismaleimide resin (BT3-15) as the matrix and electronic-grade glass fiber cloth (E-GF) as the reinforcement material, and appropriately optimizing the commercial formulation, a BT3-15/E-GF-based CCL was prepared by adopting the industrial production process and process parameters. The results revealed that the optimal glass transition temperature, thermal decomposition temperature were 248 and 392 °C, respectively; dielectric constant at 10 GHz, and dissipation factor at 10 GHz of the BT3-15/E-GF composite were 4.31 and 0.007, respectively. Compared with the benchmark products, HL832NS and HL832NSR from Mitsubishi Gas Chemicals, the overall performance of the BT3-15/E-GF-based CCL was essentially equivalent. In some key performance indices, the developed CCL even shows superiority over HL832NS and/or HL832NSR.

Keywords: Modified bismaleimide resin; Copper-clad laminate; Dielectric property; Thermostability

引用: 李国梁, 蒋琬琪, 林立成, 王晓川, 崔健, 闫业海. 改性双马来酰亚胺树脂基覆铜板的制备与性能. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.108

青岛科技大学高分子研究专辑;2026-03-01 收稿,2026-04-15 录用

基金项目:连云港市花果山英才“双创计划”资助项目(项目号 [2024]18 号)

* 通信联系人:闫业海, E-mail: yhyan@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.108

Citation: Li, G. L.; Jiang, W. Q.; Lin, L. C.; Wang, X. C.; Cui, J.; Yan, Y. H. Preparation and properties of copper-clad laminate based on modified bismaleimide resin. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.108

印刷电路板(PCB)是支撑电子元器件并实现其电气互连的重要载体,被誉为电子产品之母,而覆铜箔层压板(CCL,又称覆铜板)是制造PCB的基础材料^[1~3]。随着高频高速集成电路(IC)特别是5G/6G技术的迅猛发展,对PCB及CCL提出了新的更高的要求^[4]。例如,应用于高频高速电子设备的CCL需具备尽量低的介电常数(D_k)和介电损耗因子(D_f),以降低信号传输损耗、提高传输速率和信道容量;同时还需具备尽量高的热稳定性,以提升电子设备在高温环境下的可靠性和耐用性^[5]。研发兼具优异介电性能和热稳定性的CCL,不仅顺应科技发展趋势,也契合当前高端应用市场的需求^[5,6]。根据行业统计,2024年,我国CCL出口量9.79万吨、出口额6.26亿美元,进口量4.07万吨、进口额11.22亿美元;出口产品以中低端为主,而进口产品则以高频高速CCL、IC封装基板等高性能品类为主,进口均价约为出口均价的4.3倍^[7,8]。因此,研发高性能CCL已成为企业提高产品附加值的急迫需要,同时也是提升产业自主性和国家经济安全性的必由之路。

就高性能CCL用树脂基复合材料,研究者开展了大量卓有成效的研究工作。例如,基于热固性聚苯醚型邻苯二甲腈树脂(PPOCN)与石英纤维布的复合材料, D_k 和 D_f 在1 GHz频率下分别低至3.15和0.003,在优化的固化工艺条件下,固化树脂的玻璃化转变温度(T_g)和5%热失重温度($T_{d5\%}$)可分别高达295和419.3 °C^[9];基于热塑性SBS型碳氢树脂与微米级二氧化硅的复合材料, D_k (10 GHz)低于3.3, D_f (10 GHz)低至0.0054, $T_{d5\%}$ 高达412.0 °C^[10];基于热固性聚苯甲酰马来酰亚胺(PMI-D)和/或聚苯醚马来酰亚胺(MPPO)树脂与电子级玻纤布(E-GF)的复合材料, D_k (10 GHz)低至4.0, D_f (10 GHz)低至0.005, T_g 高达232 °C, $T_{d5\%}$ 高达405 °C^[5]。这些代表性工作呈现的优异介电和热稳定性能令人欣喜,但如何在CCL生产企业现有工艺流程和工艺参数下实现这些性能,仍有很多挑战需要面对。比如,对于热固性树脂,其在低沸点有机溶剂丙酮或丁酮中的溶解度不低于65%,室温下储存6个月后无

析出、反应性没有明显衰减;为保证产品外观和节能,固化温度不超过220 °C、保温时间不长于2 h等。

作为发展高性能CCL的尝试,本研究以自制的改性双马来酰亚胺树脂BT3-15为基体、E-GF为增强材料制备BT3-15/E-GF基CCL。选用改性双马来酰亚胺树脂为基体是出于如下考虑:在诸多已产业化的CCL用树脂中,双马来酰亚胺树脂(BMI)有潜力满足从低端到高端的几乎全部应用需求^[11];20世纪80年代,日本三菱瓦斯公司基于BMI和氰酸酯(TA)成功开发了BT树脂,由于采取了极为有效的技术保密措施,行业竞争者至今仍未推出类似产品,BT树脂仍独占高端产品市场。本研究首先对CCL用改性BMI基复合材料的工业级生产配方进行适当优化,然后采用工业化生产工艺流程和生产工艺参数制备CCL,最后将所得CCL的性能与对标产品(即行业标杆企业日本三菱瓦斯公司的HL832NS和HL832NSR)进行对比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM,纯度>99%)、二烯丙基双酚A(DBA,纯度>96%),洪湖市双马新材料科技有限公司;双酚A型氰酸酯(TA/CE,纯度>96%),扬州天启新材料股份有限公司,改性双马来酰亚胺树脂BT3-15,自制;丙酮,分析纯,昆山金城试剂有限公司;邻甲酚醛环氧树脂(CNE202),中国台湾长春化工集团;阻燃剂PX200,日本大八化学工业株式会社;球形二氧化硅(SiO_2),牌号QS-B02,比重2.2 g/cm³,粒径 D_{50} 为0.90 μm , D_{100} 为3.00 μm ,比表面积3.01~9.03 m²/g,表面未进行特殊处理,苏州锦艺新材料科技股份有限公司;异辛酸锌(ZO)、丙二醇甲醚(分析纯)、丙烯酸类分散剂,上海麦克林生化科技股份有限公司。

E-GF,牌号FE980,规格2116,面密度102.5~105.5 g/m²,厚度(85±7) μm ,编织方式:平纹组织织造工艺制成,中国巨石股份有限公司;电

子级铜箔, 牌号HTE, 厚度15 μm , 单位面积重量 (128 ± 10) g/m^2 , 粗糙度, 亮面 ≤ 0.4 μm , 毛面 ≤ 9.0 μm , 江西省江铜铜箔科技股份有限公司; 压合钢板, 牌号SUS630, 厚度2 mm, 森宇机械设备(东莞)有限公司; 硅胶垫片, 牌号REEN8, 厚度1.6 mm, 深圳市瑞昌星科技有限公司; 铜蚀刻液, 主要组成成分为: 过氧化物, 有机酸与无机酸, 镇江润晶高纯化工科技股份有限公司。

CT-V型凝胶化时间测试仪, 临安美亚电子有限公司。TU-1901型双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; KSV-2RT-40T型高精密度全自动真空成型机, 东莞市科盛智能装备科技有限公司; TG209F1 Libra型热重分析仪, 德国耐驰公司; DMA Q800型动态力学分析仪, 美国TA公司; N5242A型微波网络分析仪, 美国Agilent公司; HD-B609B-S型电脑伺服单柱拉力试验机, 广东海达仪器有限公司; PCT高压加速老化实验机, 广东艾思荔检测仪器有限公司

1.2 BT3-15的制备

采用分步预聚方式, 首先将15 g DBA放入三口烧瓶中加热至135 $^{\circ}\text{C}$, 加入24.28 g BDM, 待反应体系呈棕褐色透明时加入60.71 g TA, 反应温度控制在135 $^{\circ}\text{C}$ 。反应过程监控: 在加入TA后记为0时刻, 每间隔10 min取1次样, 1号样品为第10 min取样, 7号样品为第70 min取样(图1)。将取出的试样(0.5 g)放入小玻璃瓶中, 加入丙酮0.27 g, 配制成65 wt%溶液, 室温储存。反应停止时间点以储存稳定性最佳的时间点为准。

1.3 BT3-15/E-GF基CCL的制备

胶液配制: 称取规定量(表1)的BT3-15(65 wt%丙酮溶液)、CNE202、PX200、分散剂、丙二醇甲醚、 SiO_2 和ZO, 经充分机械搅拌后, 制得均匀稳定、固含量为53.5 wt%的胶液。

浸胶布制备: 将裁制好的无毛边E-GF浸入胶液、取出、置于通风橱内晾干, 重复该浸胶过程

3~5次(以保证浸胶布挂胶量 (60 ± 5) wt%)后, 将浸胶布置于通风橱中晾干15~20 min, 然后在180 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤3 min, 制得浸胶布半固化片。注: 称量浸胶前E-GF与浸胶后E-GF的质量, 将两者做差并除以浸胶前E-GF的质量, 可以计算出挂胶量。按照经验在该体系下浸胶3~5次, 挂胶量即可达到 (60 ± 5) wt%。

固化成型: 将半固化片裁制成长 $\times$ 宽为20 cm $\times$ 18 cm的样片, 依照“垫片—钢板—铜箔—半固化片(5片)—铜箔—钢板—垫片”的次序叠放, 然后放入真空压机进行模压固化。模压固化工艺条件: 压力686.5 kPa, 真空度-0.1 MPa, 从室温程序升温至220 $^{\circ}\text{C}$ (升温速率1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$), 保温2 h, 自然降温至140 $^{\circ}\text{C}$, 取出试样。

1.4 性能测试

除剥离强度外, 其他性能测试所用的试样均是使用蚀刻液浸泡去除掉CCL表面铜箔的BT3-15/E-GF复合材料。

采用凝胶化时间测试仪测试树脂胶液171 $^{\circ}\text{C}$ 下的凝胶时间。

采用双光束紫外可见分光光度计测试BT3-15-丙酮溶液的吸光度, 波长700 nm, 参比试样为丙酮。

采用动态力学分析法(DMA)以三点弯曲模式测试样品的 T_g 。测试条件: 样品尺寸长 $\times$ 宽 $\times$ 厚度为30 mm $\times$ 15 mm $\times$ 1 mm, 频率1 Hz^[12]。

采用热重分析法(TGA)测试样品的 $T_{d5\%}$ 。测试条件: N_2 气氛, 升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

采用静态热机械分析法(TMA)测试样品的厚度热膨胀率(z-TER: 260 $^{\circ}\text{C}$ 所对应的TMA曲线中 $DL \cdot L_0^{-1}$ 的数值, 其含义为厚度方向形变的相对变化率)。测试条件: 样品尺寸长 $\times$ 宽 $\times$ 厚度为6 mm $\times$ 6 mm $\times$ 1 mm, 载荷5.0 g, 升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度范围50~260 $^{\circ}\text{C}$ ^[13]。

介电性能: 使用微波网络分析仪, 采用分裂圆

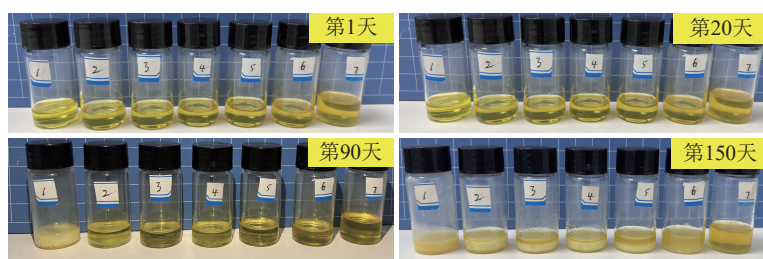


图1 BT3-15丙酮溶液在室温下储存150天的数码照片

Figure 1 Digital photos of BT3-15 solution in acetone storing at room temperature for 150 days

表1 BT3-15/E-GF基CCL配方

Table 1 Formulation of BT3-15/E-GF composite

Sample	Component (phr)							
	BT3-15	CNE202	PX200	Dispersant	SiO ₂	ZO	E-GF	Cu foil
A1	70	30	5	0.5	110	0.02		
A2	80	20	5	0.5	110	0.02	5-Layer E-GF	Double-sided
A3	85	15	5	0.5	110	0.02	(the single layer	copper clad (the
A1*	70	30	5	0.5	120	0.02	thickness: 85 μm)	thickness: 15 μm)
A2*	80	20	5	0.5	120	0.02		

柱谐振腔法测试样品的介电性能, 频率 10 GHz^[14]。

吸水率: 采用高压加速老化法测试样品的吸水率。测试条件: 样品尺寸长×宽×厚度为 50 mm × 50 mm × 1 mm, 温度 121 °C, 压力 2.026 MPa, 蒸煮时间 3 h。

焊锡耐热性: 将试样浸入 260 或 288 °C 的热锡液中, 经规定时间 t_{SHR} 后, 观察试样的起泡分离情况。

剥离强度: 将 CCL 试样置于拉力试验机的试验区, 用夹具夹住已预先剥离开铜箔, 调整夹具使铜箔与试样相垂直, 剥离力 5~10 N, 剥离速度 50 mm/min, 剥离力取剥离稳定段的平均值。

2 结果与讨论

2.1 BT3-15的工艺性能

BT3-15 是自制的 TA 化学改性 BMI 型热固性树脂^[11]。在其预聚反应中加入 TA 后记为 0 时刻, 每隔 10 min 取出适量试样, 配制成 65 wt% 丙酮溶液, 其区别为树脂的预聚程度的不同, 按样品编号 1~7 的顺序, 树脂的预聚程度是递增的, 7 为最终样品 BT3-15。通过观察树脂析出情况, 判定丙酮溶液的稳定性。如图 1 所示, 经室温储存 90 天后, 在 1~6 号试样中观察到了不同程度的析出现象, 而 7 号试样仍保持澄清透明, 没有析出行为, 经过 150 天的储存 1~5 号试样已经出现明显析出及分层, 6 号试样为浑浊态, 且底部有少量析出, 7 号试样没有明显析出。进一步观察还发现, 1~6 号试样的析出量依序减少, 与预聚时间长度成反比。这归因于, 随着预聚时间的延长, BMI 与 TA 的预聚合程度不断提高, 减少了不溶于丙酮的纯 BMI 和低预聚度改性 BMI 的量。接下来对第 150 天的 6、7 号试样进行吸光度的测试, 6 号试样的吸光度为 1.117, 7 号试样的吸光度为 0.237, 经式 (1) 转换得到透光率, 6 号试样的透光率为 7.6%, 7 号试样

的透光率为 58.0%。该项研究不仅能直观判定改性树脂 BT3-15 的丙酮溶液稳定性, 还可同时作为树脂预聚程度的判据。BT3-15 在丙酮中的优异溶解性为后续的 CCL 制备奠定了必要的工艺性能基础, 7 号试样对应的 BT3-15 将用于后续研究工作。

$$A = -\lg T \quad (1)$$

式中, A 为吸光度, T 为透光率, %。

胶液的反应性在很大程度上会影响 CCL 的制备。胶液既要有足够低的反应活性, 以允许有足够长的时间制备高质量浸胶布, 也要有足够高的反应活性, 以允许在较低温度、较短时间内完成 CCL 固化成型。在行业内, 胶液的反应性通常采用 171 °C 下的凝胶化时间来表征, 200~300 s 是理想的凝胶化时间。基于表 1 配方的 5 个 BT3-15 胶液的凝胶化时间介于 206~219 s, 表明 BT3-15 适配于 CCL 高效制备。

2.2 BT3-15/CNE202 配比对复合材料性能的影响

2.2.1 热性能

BT3-15/CNE202 配比对复合材料热性能的影响主要从 T_g 、 $T_{d5\%}$ 、 z -TER 3 个方面来衡量。随着 CNE202 用量增加, 复合材料的 T_g 单调上升 (图 2a 和 2d), 由 A3 (CNE202 用量最少, BT3-15/CNE202 质量比为 85/15) 的 230 °C 提高至 A1 (CNE202 用量最多) 的 248 °C。尽管 $T_{d5\%}$ 出现预期外的波动 (图 2b 和 2d), 但复合材料的热稳定性在高温区 (>420 °C) 仍呈现随 CNE202 用量增加而提升的规律 (图 2b)。热膨胀率 (TER) 是 CCL 的一个重要性能指标, 低 TER 可以防止 PCB 因热胀冷缩导致的机械应力损失稳定性和使用寿命。在检测的 CNE202 用量范围内, 3 个复合材料的 z -TER 均不高于 1.8% (图 2c 和 2d), 满足绝大多数应用场要求。

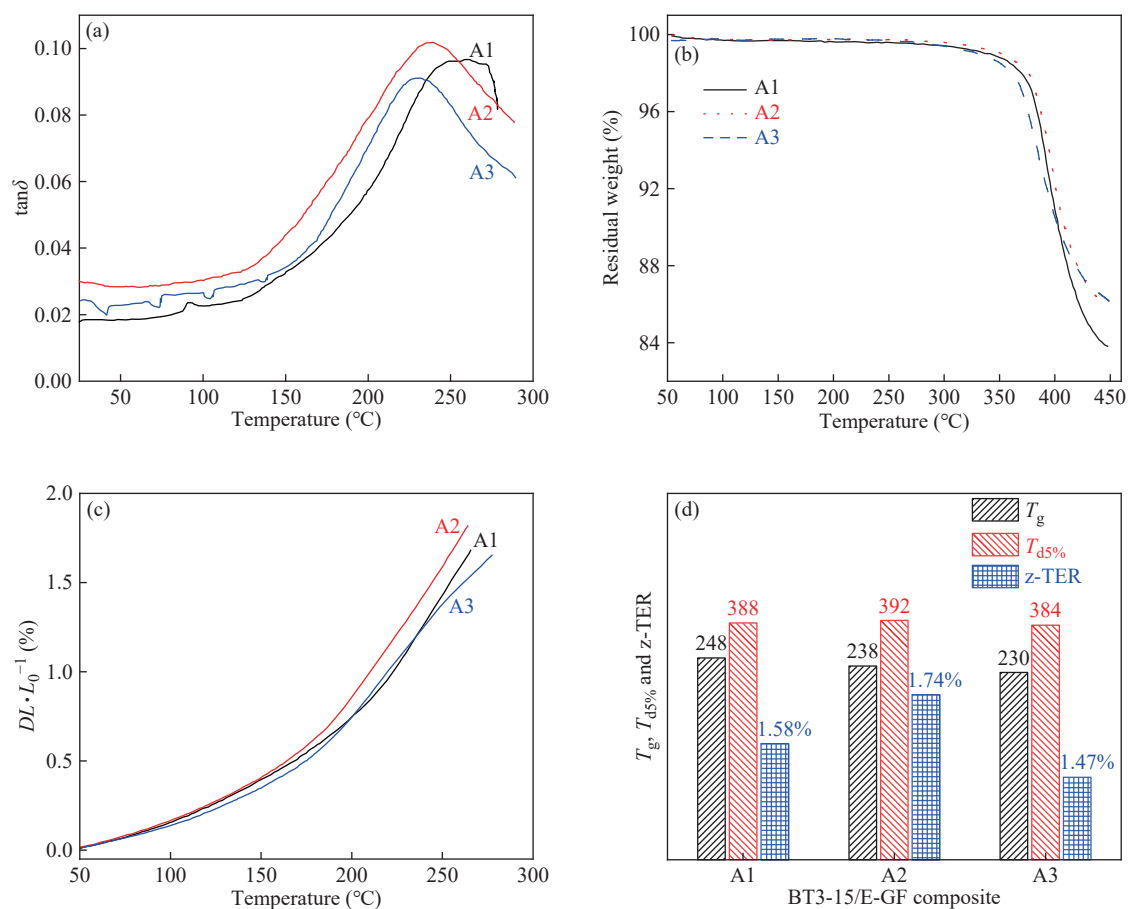


图2 BT3-15/CNE202对比对复合材料热性能的影响:(a)玻璃化转变温度 T_g ;(b) 5%热失重温度 $T_{d5\%}$;(c)厚度热膨胀率z-TER;(d)数据汇总柱状图

Figure 2 Effects of BT3-15/CNE202 ratio on thermal properties of BT3-15/E-GF composites: (a) Glass transition temperature (T_g); (b) 5% thermal weight loss temperature ($T_{d5\%}$); (c) Thickness-direction thermal expansion ratio (z-TER); (d) Data summary chart

BT3-15/E-GF复合材料的 T_g 和高温热稳定性之所以随CNE202用量增加而提升,是源于CNE202的特殊分子结构(图3)。有研究表明,环氧基团能够与氰酸酯或其自聚物(三嗪环)反应生成噁唑啉酮^[15,16](图4a)。因此,CNE202富含的环氧基团可为BT3-15(含有三嗪环)固化提供额外交联位点,赋予固化产物更高交联密度,从而在更多环氧基团存在下实现更高的 T_g 。另一方面,CNE202的酚醛型主链结构^[17~19]则为提高固化产物的高温热稳定性提供了结构基础。

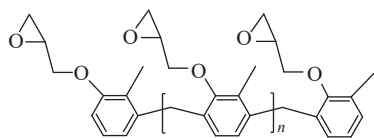


图3 CNE202的化学结构式

Figure 3 Chemical structure of CNE202

2.2.2 介电性能

BT3-15/E-GF复合材料在频率为10 GHz下的介电性能如图5所示。介电常数 D_k 随着CNE202用量增加呈现先上升后下降趋势,维持在4.31~4.35的较低值范围内,而介电损耗因子 D_f 则随着CNE202用量增加呈现单调上升趋势,由A3的0.007提高至A1的0.0081。也就是说,增加CNE202用量不利于提升复合材料的介电性能。这是因为, BT3-15及其固化产物含有的高度对称性三嗪环,在与CNE202中的环氧基团反应后,部分转变成了非对称性噁唑啉酮结构(图4a),升高了极化率。另外,环氧基团在与氰酸酯或三嗪环发生生成噁唑啉酮的主反应的同时,还会发生生成含羟基物质的副反应(图4b),而极性的羟基基团也会升高极化率。这2个因素共同造成了介电性能随CNE202的用量增加而减弱。

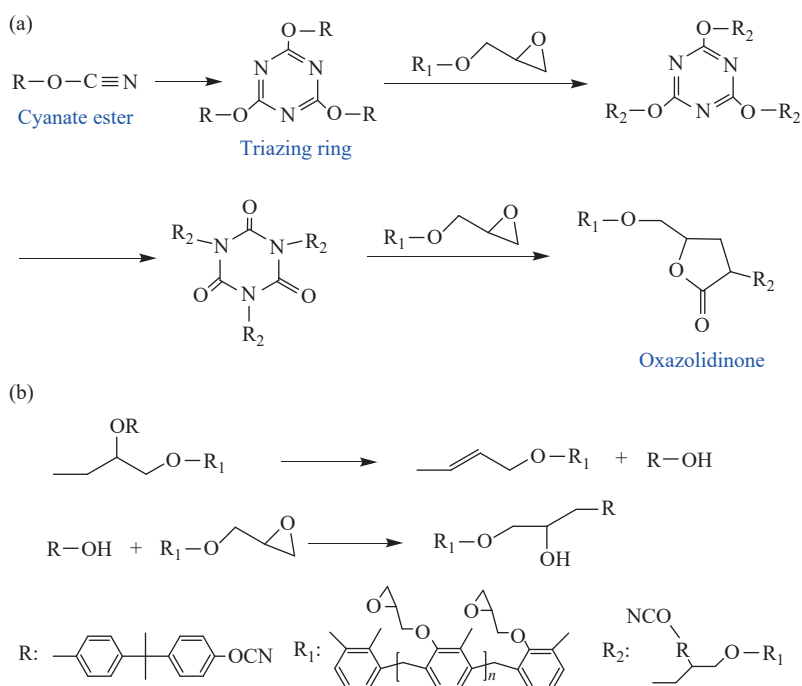


图 4 氰酸酯或三嗪环与环氧化合物的化学反应示意图:(a)主反应,(b)副反应

Figure 4 Reaction between cyanate ester/triazine ring: (a) main reaction, (b) secondary reaction

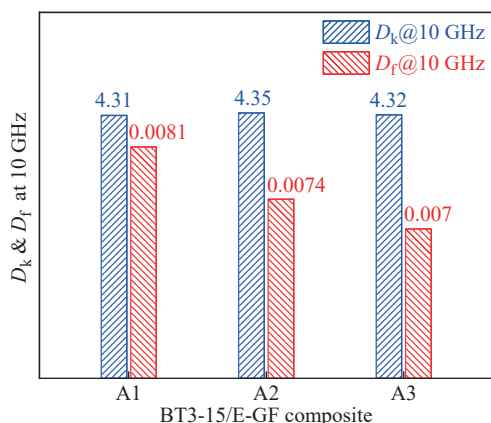


图 5 BT3-15/CNE202 配比对复合材料介电性能的影响

Figure 5 Effects of BT3-15/CNE202 ratio on dielectric properties of BT3-15/E-GF composites

2.2.3 吸湿性

水的存在,一方面会导致PCB的 D_k 和 D_f 升高,降低信号传输速度,增加信号传输损耗,另一方面会降低绝缘性,引发信号干扰甚至短路。因此,作为PCB基材的CCL必须具有尽量低的吸湿性。经测试得到A1、A2、A3的吸水率分别为0.62%、0.60%、0.59%。如前所述,随着CNE202用量增加,复合材料中的非对称性三嗪环结构和羟基含量增大,这必然会导致复合材料极性提高。正是基于此原因,BT3-15/E-GF复合材料的吸水率随CNE202用量增加呈现出逐渐升高趋势,由

A3的0.59%升高至A1的0.62%。

2.2.4 剥离强度

经测试得到A1、A2、A3的剥离强度分别为1.45、1.39、1.26 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$,CCL的剥离强度随着CNE202用量的单调提高。聚合物与金属表面的黏附机理通常有物理吸附、机械互锁和化学键合^[20]。就BT3-15/E-GF基CCL而言,随着CNE202用量增加,BT3-15/E-GF复合材料的表面极性逐渐提高,从而逐渐增强了其与铜箔间的物理吸附。在CCL压合过程中,浸胶布半固化片与铜箔沉积有防氧化层的粗糙表面直接接触,半固化片中仍具有一定流动性的树脂会在真空压力作用下进入铜箔粗糙表面中的微凹坑,固化后形成机械互锁结构。虽然该互锁作用的强弱仅取决于铜箔与半固化片的表面粗糙度,与半固化片中的CNE202含量无直接关系,但在铜箔表面沉积上防氧化层后,通常还会在粗化层表面涂覆上硅烷偶联剂以形成均匀的硅烷处理层^[21,22],而该硅烷偶联剂会与树脂中的羟基、环氧基等功能基团形成化学键,其键合作用随CNE202用量的增加而增强。

2.3 SiO₂用量对复合材料性能的影响

上述研究表明,增加复合体系中的CNE202用量,有利于提升耐热性和剥离强度,但不利于改善介电性能和吸湿性。综合考虑对CCL的性能指

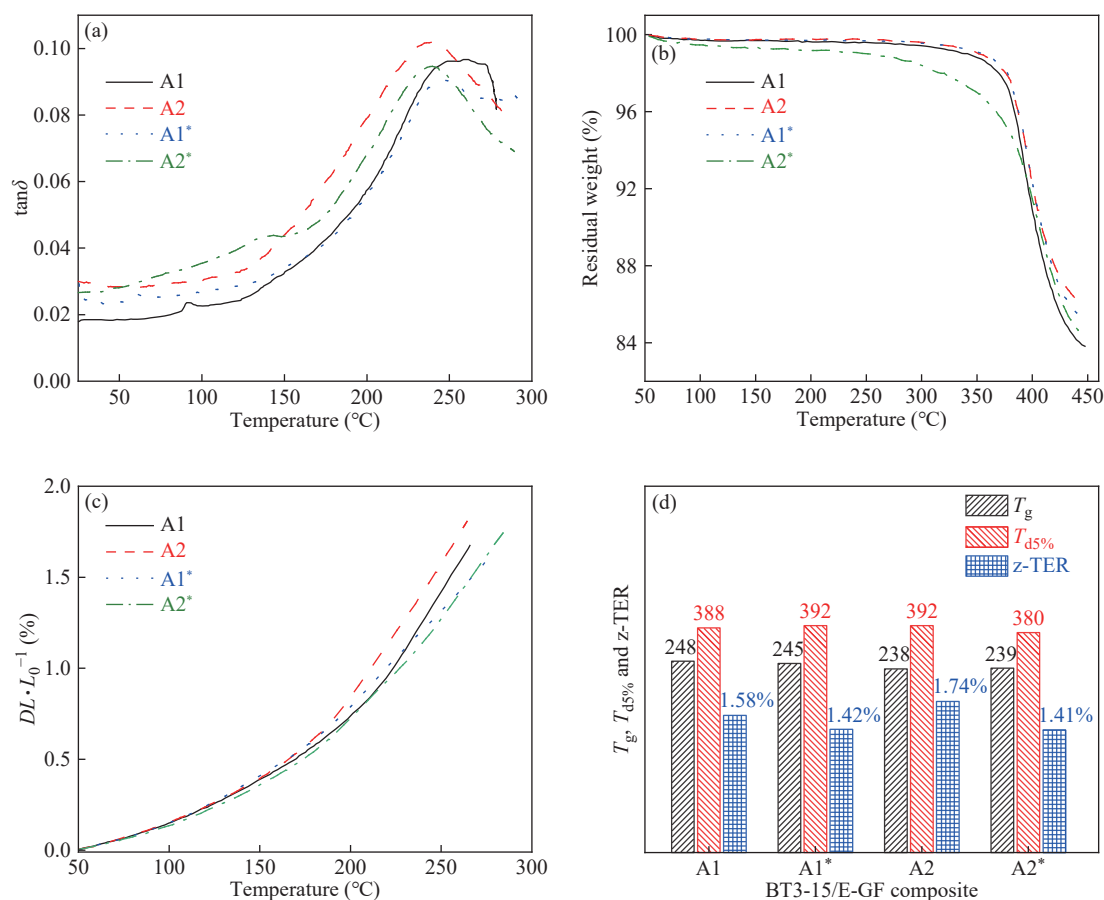


图6 SiO₂用量对复合材料热性能的影响:(a)玻璃化转变温度 T_g ; (b) 5%热失重温度 $T_{d5\%}$; (c)厚度热膨胀率 z-TER; (d)数据汇总柱状图

Figure 6 Effects of SiO₂ content on thermal properties of BT3-15/E-GF composites: (a) Glass transition temperature (T_g); (b) 5% thermal weight loss temperature ($T_{d5\%}$); (c) Thickness-direction thermal expansion ratio (z-TER); (d) Data summary chart

标准要求,选择了以A1和A2为基础,进行有关“SiO₂用量”的研究。

2.3.1 热性能

复合材料的 T_g 、 $T_{d5\%}$ 和高温热稳定性随 SiO₂ 用量增加呈现出复杂的变化趋势(图6)。具体来说,对于 BT3-15/CNE202 质量比为 70/30 的 A1 和 A1* 复合体系,当 SiO₂ 用量由 A1 的 110 份增至 A1* 的 120 份时,相应复合材料的 T_g 略降、 $T_{d5\%}$ 略升、高温热稳定性提高;而对于 BT3-15/CNE202 = 80/20(质量比)的 A2 和 A2* 复合体系, SiO₂ 用量增加后,相应复合材料的 T_g 基本持平、 $T_{d5\%}$ 显著降低了 12 °C、高温热稳定性降低(图 6a、6b 和 6d)。这清晰地表明填料并不能独立影响 T_g 、 $T_{d5\%}$ 和高温热稳定性, CNE202 用量在其中也起了很大作用。

如前所述,高 CNE202 用量会形成更致密的交联网络,促成更高 T_g , 但更多 SiO₂ 的引入会进

一步稀释树脂体系,降低交联密度,抵消由 SiO₂ 能减弱树脂链段运动能力带来的对提升 T_g 的积极作用。根据概率,该抵消效应对导致更高交联密度的基础复合体系的影响无疑更为显著,从而促成 T_g 在 A1 和 A1*、A2 和 A2* 2 个复合材料体系中呈现不同的变化趋势。就热稳定性而言,引入更多具有高热稳定性的 SiO₂, 会提升热塑性聚合物的 $T_{d5\%}$ 和高温热稳定性,但对于热固性树脂,该提升效果会被 SiO₂ 引致的交联密度降低抵消,甚至出现反效果。具有高交联密度的 A1, 引入更多 SiO₂ 后,虽然会降低 A1* 的交联密度,但其仍足够高不足以抵消 SiO₂ 带来的积极影响。A2 和 A2* 复合材料体系则与之相反, A2 本就不高的交联密度,在引入更多 SiO₂ 后,变得更低不足以抵消 SiO₂ 带来的积极影响。

不同于 T_g 、 $T_{d5\%}$ 和高温热稳定性, z-TER 随 SiO₂ 用量增加单调下降,由 A1、A2 的 1.58%、1.74%

分别降至A1*、A2*的1.42%、1.41%(图6c和6d)。这主要源于SiO₂的极低热膨胀系数($5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)。另外,更多的SiO₂能进一步降低树脂占比,限制树脂链段运动,从而更有效抑制树脂对热膨胀率的贡献(图6c和6d)。

2.3.2 介电性能

在A1和A1*、A2和A2*两个复合材料体系中, D_k 均随SiO₂用量增加呈提高趋势,而 D_f 则均呈下降趋势(图7)。前者归因于所使用的SiO₂(3.88@10GHz)具有比BT3-15(3.46@1MHz)更高的 D_k 值,后者则是因为引入的更多SiO₂进一步限制了树脂分子链的自由度和偶极子的取向极化。

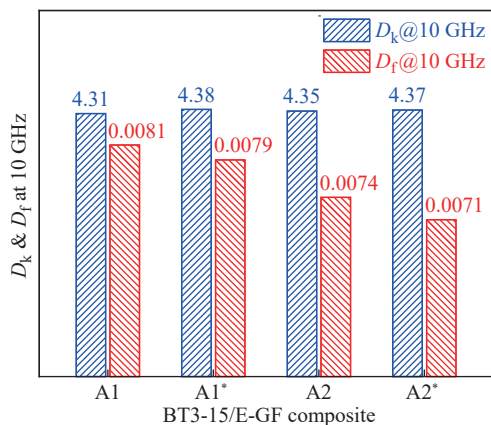


图7 SiO₂用量对复合材料介电性能的影响

Figure 7 Effects of SiO₂ content on dielectric properties of BT3-15/E-GF composites

2.3.3 吸湿性

经测试得A1、A1*的吸水率分别为0.62%、0.57%, A2、A2*的吸水率分别为0.60%、0.61%。随着SiO₂用量增加,基于BT3-15/CNE202(70/30)的复合材料的吸水率由A1的0.62%降至A1*的

0.57%,而基于BT3-15/CNE202=70:30的复合材料的吸水率则由A2的0.60%升至A2*的0.61%。前者主要源于SiO₂的低吸湿性,而后者则可能是由于A2*更低的交联密度和交联网络衔接不完善,产生了不致密表面和微小孔隙,使水分子更容易吸附和快速扩散。

2.3.4 剥离强度

经测试得A1、A1*的剥离强度分别为1.45、1.43 N·mm⁻¹, A2、A2*的剥离强度分别为1.39、1.28 N·mm⁻¹。2种CCL体系的剥离强度均随SiO₂用量增加而下降。增加SiO₂用量会减少BT3-15/E-GF复合材料表面上的树脂单位含量,从而会减弱复合材料与铜箔间的物理吸附,减少机械互锁结构的形成,降低树脂与铜箔间的化学键合作用。尽管如此,所研究的4个CCL的最低剥离强度仍可达1.28 N·mm⁻¹,远高于对标产品的1 N·mm⁻¹。

2.4 与对标产品的性能比较

选择行业标杆企业日本三菱瓦斯公司基于TA改性BMI树脂(BT树脂)生产的2种CCL(即HL832NS和HL832NSR)作为对标产品^[23],与本研究基于BT3-15树脂的5个CCL进行了性能对比。对比产品均为BT树脂基覆铜板,其中 T_g ^[12]、介电性能(D_k 和 D_f)^[14]、剥离强度的测试条件均与本实验中的一致,剥离强度没有具体的测试标准,测试方法一致)。从表2可以看出,5个BT3-15基CCL的总体性能与HL832NS和HL832NSR基本相当,其中以A1*基CCL总体性能最佳;在某些关键指标上,A1*型CCL甚至还有较大幅度提升,比如 D_f ,比HL832NS低1.3%,比HL832NSR低34.2%,剥离强度对标产品高43%等。

表2 BT3-15/E-GF基CCL与HL832NS、HL832NSR的性能对比^a

Table 2 Performance comparison of BT3-15/E-GF based CCL with HL832NS and HL832NSR^a

Sample	T_g (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	z-TER (%)	D_k @ 10 GHz	D_f @ 10 GHz	Water absorption (%)	t_{SHR} at 260 °C (min)	t_{SHR} at 288 °C (min)	Peel strength (N/mm)
A1	248	388	1.58	4.31	0.0081	0.62	>30	>10	1.45
A2	238	392	1.74	4.35	0.0074	0.6	>30	>10	1.39
A3	230	384	1.47	4.32	0.007	0.59	>30	>10	1.26
A1*	245	392	1.42	4.38	0.0079	0.57	>30	>10	1.43
A2*	239	380	1.41	4.37	0.0071	0.61	>30	>10	1.28
HL832NS	255	—	—	4.2	0.008	—	>30	—	1
HL832NSR	230	—	—	4	0.012	—	>30	—	1

^a Glass fabric used in HL832NSR is the low coefficient of thermal expansion class. No $T_{d5\%}$ and water absorption data are included in the Product Information of HL832NS and HL832NSR, the testing conditions/methods for z-TER and water absorption are inconsistent with that used in this work, and these items are thus excluded in this comparison.

3 结论

采用自制BT3-15树脂制备CCL,对工业级生产配方中用量最大的BT3-15/CNE202树脂以及SiO₂进行了考查,基于BT3-15/CNE202配比和SiO₂用量的单变量。研究发现,前者对目标复合材料的综合性能提升更能起到决定性作用。制备的5个CCL产品与对标产品相比,综合性能基本持平。综合性能最佳的AI*型CCL,在D_f和剥离强度指标上相对竞品甚至还有34.2%和43%的较大幅度提升。随着产业化进程持续稳步推进,基于自制BT3-15树脂制备的CCL有很大潜力实现对某些高端进口CCL的国产替代。

参考文献

- 1 何为. 印制电路基础: 原理、工艺及应用. 北京: 机械工业出版社, 2022.
- 2 Belous, A.; Saladukha, V. *High-Speed Digital System Design: Art, Science and Experience*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- 3 Wang, J. C.; Shen, Z. H.; Jiang, J. Y.; Wang, J.; Zhang, X.; Shen, J.; Shen, Y.; Chen, W.; Chen, L. Q.; Nan, C. W. High-throughput finite-element design of dielectric composites for high-frequency copper clad laminates. *Compos. Sci. Technol.*, 2022, 225, 109517.
- 4 吴薄. 聚烯烃树脂及其与二氧化硅复合材料的制备与性能研究. 电子科技大学博士学位论文, 2022.
- 5 吕敬坡. 多马来酰亚胺的合成及在高频高速覆铜板中的应用. 大连理工大学硕士学位论文, 2022.
- 6 CCLA秘书处. 2023年中国覆铜板行业调查解析. 2024年中国覆铜板行业高层论坛论文集. 北京: 中国电子材料行业协会覆铜板材料分会, 2024. 229–266.
- 7 董榜旗, 王爱戎. 2024年我国覆铜板进出口情况及分析. 第二十六届中国覆铜板技术研讨会论文集. 北京: 中国电子材料行业协会覆铜板材料分会, 2025. 471–476.
- 8 董榜旗, 王爱戎. 2024年中国覆铜板行业调查统计报告解析. 第二十六届中国覆铜板技术研讨会论文集. 北京: 中国电子材料行业协会覆铜板材料分会, 2025. 497–506.
- 9 张鑫伟, 陆奇, 王芳, 刘敏, 周权. 聚苯醚型邻苯二甲腈树脂及其复合材料. *复合材料学报*, 2025, 42(1), 191–199.
- 10 严玉茹, 李会录, 王超, 于紫萱, 薛小龙. 无溶剂法制备SiO₂填充的碳氢树脂基覆铜板及其性能表征. *绝缘材料*, 2025, 58(7), 101–112.
- 11 赵熙. 高频高速覆铜板行业发展现状分析-进口替代空间广阔[EB/OL]. 华经情报网. (2021-08-31) [2026-03-01]. <https://www.huaon.com/channel/trend/744156.html>.
- 12 IPC-TM-650-2.4.24.4 Glass transition and modulus of materials used in high density interconnection (HDI) and microvias-DMA method [S].
- 13 IPC-TM-650-2.4.24 Glass transition temperature and z-axis thermal expansion by TMA [S].
- 14 IEC 61189-2-721 Test methods for electrical materials, printed boards and other interconnection structures and assemblies-Part 2-721: Test methods for materials for interconnection structures-Measurement of relative permittivity and loss tangent for copper clad laminate at microwave frequency using split post dielectric resonator [S].
- 15 Bauer, M.; Bauer, J.; Ruhmann, R.; Kühn, G. Reaktionen polyfunktioneller cyansäureester mit polyfunktionellen glycidethern. 2. Reaktionsmodell. *Acta Polym.*, 1989, 40(6), 397–401.
- 16 Bauer, M.; Tänzer, W.; Much, H.; Ruhmann, R. Reaktionen polyfunktioneller cyansäureester mit polyfunktionellen glycidethern. 1. Identifizierung der gebildeten strukturelemente. *Acta Polym.*, 1989, 40(5), 335–340.
- 17 Wang, C. S.; Liao, Z. K. Synthesis of high purity *o*-cresol formaldehyde novolac epoxy resins. *Polym. Bull.*, 1991, 25(5), 559–565.
- 18 乙东旭, 周大鹏, 石剑, 李为民. 邻甲酚醛环氧树脂研究进展. *山东化工*, 2022, 51(16), 76–79.
- 19 Rimdusit, S.; Ishida, H. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins. *Polymer*, 2000, 41(22), 7941–7949.
- 20 Ding, S. J.; Fang, Z. D.; Yu, Z. Y.; Wang, Q. D. Research progress of interfacial adhesion force of copper plating on Ajinomoto build-up films for chip substrates. *Mater. Today Commun.*, 2023, 37, 107201.
- 21 由宏伟. 高性能电解铜箔的表面处理工艺研究. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2022.
- 22 陈程, 李敏, 李立清, 赖学森, 张莎莎, 陈火平. 高性能电解铜箔表面处理工艺研究进展. *广州化工*, 2016, 44(2), 10–13.
- 23 Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. Non-halogenated low CTE BT resin laminate for IC plastic packages[EB/OL]. [2026-04-05]. <https://www.mgc.co.jp/eng/products/sc/btprint/lineup/hfbt.html>.