

覆铜箔层压板专家文集（之二）

印制电路用覆铜箔 层压板新技术

祝大同 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

覆铜板 (CCL) 是电子信息工业的重要基础材料。主要用于制造印制电路板 (PCB), 广泛应用在家电、计算机、通信设备、半导体封装等电子产品中。本书通过 32 篇专题文章, 详细阐述、讨论了在覆铜板适应 PCB 的高密度化、高频高速化、环保绿色化等需求方面, 它的制造原材料、新产品、新技术的世界最新进展。

本书适合于印制电路板及其基板材料制造业, 以及电子信息、通信、化工、复合材料、微电子等领域的工程技术人员参考阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

印制电路用覆铜箔层压板新技术/祝大同编著. —北京: 中国水利水电出版社, 2006

(覆铜箔层压板专家文集; 2)

ISBN 7-5084-3497-8

I. 印... II. 祝... III. 印制电路板 (材料)

IV. TM215

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 154552 号

书 名	覆铜箔层压板专家文集 (之二) 印制电路用覆铜箔层压板新技术
作 者	祝大同 编著
出版 发行	中国水利水电出版社 (北京市三里河路 6 号 100044) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 63202266(总机)、68331835(营销中心)
经 售	全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京市兴怀印刷厂
规 格	787mm×1092mm 16 开本 23 印张 426 千字
版 次	2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷
印 数	0001—2000 册
定 价	80.00 元

凡购买我社图书, 如有缺页、倒页、脱页的, 本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

序 言

在2001年，由覆铜板行业协会（CCLA）秘书处组织出版了《覆铜箔层压板专家文集（之一）》，那是CCL专业资深专家辜信实先生的专著，并计划陆续出版业内其他资深专家的文集。现在我们将《覆铜箔层压板专家文集（之二）》——CCL专业资深专家祝大同先生的技术文集也奉献给读者。

祝大同先生在多年从事覆铜箔层压板（简称覆铜板）研究开发、制造的工作之中，不断广泛搜集全球的覆铜板业最新发展动向及技术新成果的信息，并以此为基本素材，加以深入、细致地研究分析，写出了数百篇文章。这些文章，在过去和现在对全行业都很有参考价值。本论文专集，以“印制电路用覆铜箔层压板新技术”为主题，从作者所撰写的文章中，精选出32篇汇编而成。

最近几年，我国覆铜板工业获得了高速发展。在向CCL强国迈进的过程中，也取得了显著的进步。这是包括资深专家们在内的全行业志士同仁不懈努力奋斗的结果。祝愿我们早日跻身于CCL强国之林。

感谢招远金宝电子有限公司、珠海海港积层板有限公司、广州宏仁电子有限公司及业内专家等单位和个人对本文集出版的赞助和鼎力支持。

覆铜板行业协会秘书处

2005年9月

目 录

序言

覆铜板用新材料篇

覆铜板用新型材料的发展 (一)	
——新型树脂材料·····	1
覆铜板用新型材料的发展 (二)	
——覆铜板用芳酰胺纤维无纺布·····	9
覆铜板用新型材料的发展 (三)	
——覆铜板用高性能铜箔·····	20
覆铜板用新型材料的发展 (五)	
——新型玻璃纤维布·····	29
覆铜板用新型材料的发展 (七)	
——新型玻璃纤维纸·····	38
PCB 基板材料用 BT 树脂·····	46
低介电常数电路板用烯丙基化聚苯醚树脂·····	56
新型酚醛树脂固化剂	
——从日本专利看 PCB 基板材料制造技术的新发展之五·····	64
PCB 用高性能铜箔的新发展·····	76
PCB 基板材料树脂中的新型填料运用	
——从日本专利看 PCB 基板材料制造技术的新发展之二·····	89

覆铜板新产品开发篇

PCB 基板材料走向高性能、系列化 (1)	
——对日本近年环氧玻纤布基的基板材料开发的实例剖析·····	99
PCB 基板材料走向高性能、系列化 (3)	
——对日本近年银浆贯孔用纸基覆铜板开发的实例剖析·····	111
PCB 基板材料走向高性能、系列化 (4)	
——对日本近年酚醛纸基覆铜板开发的实例剖析·····	119

PCB 基板材料走向高性能、系列化 (10)	
——对日本近年高精度、极薄型基板材料开发的实例剖析	125
高速、高频 PCB 用基板材料的技术发展与评价	137
PCB 用高耐热性基板材料的技术进展	152
构成 PCB 绝缘层用树脂薄膜	
——从日本专利看 PCB 基板材料制造技术的新发展之一	167
PCB 用无卤化基板材料	
——从日本专利看 PCB 基板材料制造技术的新发展之三	176
适于 CO ₂ 激光钻孔加工的基板材料	
——从日本专利看 PCB 基板材料制造技术的新发展之四	191
埋入电容基板用高 ϵ 覆铜板的技术进展	
——从日本专利看 PCB 基板材料制造技术的新发展之六	201
挠性 PCB 用基板材料的新发展 (1)	
——FCCL 的发展与特点综述	211
挠性 PCB 用基板材料的新发展 (2)	
——三层型挠性覆铜板的开发新成果	223
挠性 PCB 用基板材料的新发展 (3)	
——二层型挠性覆铜板的开发新成果	233
挠性 PCB 用基板材料的新发展 (4)	
——FPC 用压延铜箔的新成果	242
挠性 PCB 用基板材料的新发展 (5)	
——FPC 用电解铜箔的新成果	251

覆铜板前沿技术发展篇

基板材料对 PCB 残留应力的影响	
——PCB 基板材料性能的有关理论探讨之一	263
现代覆铜板的技术开发	276
对未来我国覆铜板业技术发展的战略与任务的探讨	286
对积层法多层板用基板材料技术发展的探讨	301
无卤化 CCL 开发技术的新进展	
——对近年相关内容的日本专利的综述	314
无卤化 FR—4 树脂用酚醛树脂固化剂的技术发展	329
对适应无铅化 FR—4 型覆铜板技术的探讨	340

后记	360
----	-----

覆铜板用新材料篇

覆铜板用新型材料的发展 (一)

——新型树脂材料

1 概述

当前印制电路板 (PCB) 迅速地向高密度化方向发展。一方面是计算机 (主要是个人计算机和笔记本计算机)、移动电话、便携式家电等为代表的信息、通信产品向着薄轻短小化、高功能方向发展。另一方面是 CSP、BGA、MCM 等 IC 封装器件的表面安装以及倒芯片或裸芯片在基板上的直接芯片安装 (DCA) 的发展。除此以外, PCB 还面临着另一个重要新课题——适应环保发展的绿色化。

上述发展对覆铜板提出的更高性能要求主要表现在: ①高耐热性; ②高耐湿性; ③低介电常数性; ④线膨胀率; ⑤与环保要求相适应性 (绿色化)。

近年, 围绕着上述覆铜板 (CCL) 性能方面的提高, 国外 (特别是日本) 与 CCL 相关的材料行业, 研究、开发出多种多样的新型材料。本篇将阐述这些新型材料的发展动向。

2 覆铜板用新型树脂材料的发展

2.1 覆铜板用环氧树脂的开发趋向

在 PCB 基板材料 (包括一些高性能要求的基板材料) 中, 所用的树脂大部分是环氧树脂。一方面是由于它具有优异的机械强度、耐热性、粘接性、电气绝缘性; 另一方面也是由于它与其他高性能树脂相比, 具有低成本性, 优异加工性和易于改性的突出特点。为了适应 PCB 的发展, 在 CCL 采用环氧树脂方面, 主要途径是在树脂中引入新的化学结构和创造新的固化剂。在另一方面是在保持环氧树脂的高粘接性的最大特性的同时, 又要不失这一特性而在其他

各种特性上有所提高——这是环氧树脂可得到新开发成果的关键。^[1]

2.2 耐热性

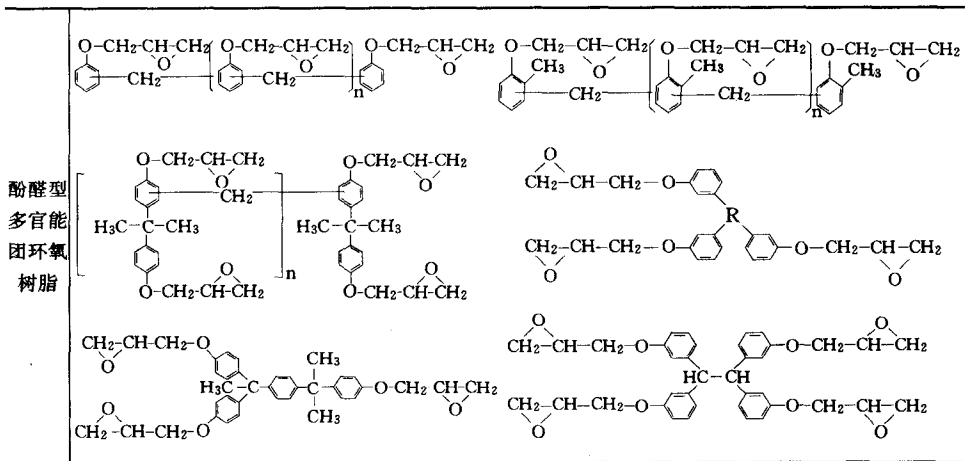
PCB用环氧-玻纤布基 CCL (FR-4), 在提高耐热性方面, 表现在将 FR-4 提高到相当于 FR-5 的耐热性上, 这是新兴发展起来的积层法多层板 (BUM) 及有机封装基板等应用领域所迫切期望的。另外, 从长远发展来看, 由于对安装技术中环保要求更加严格, 无铅焊料将会得到很大的发展。但一般无铅焊接的焊接温度要求都有所提升, 对基板材料用树脂的热分解性要求也相应提高。

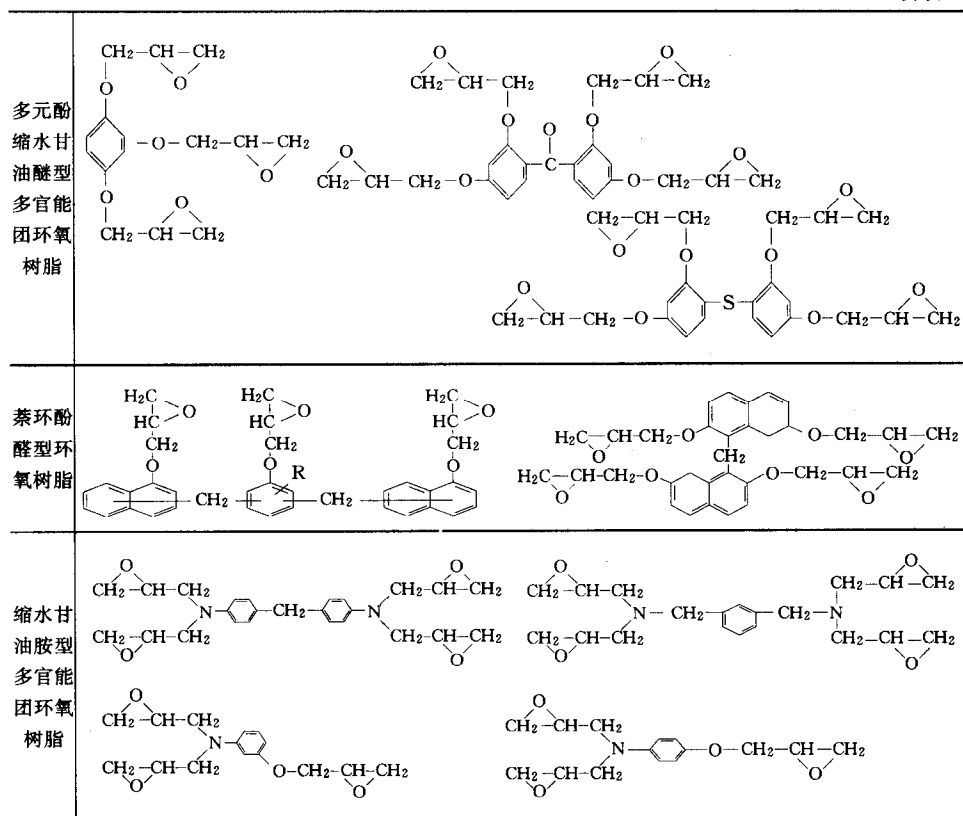
PCB 及其 CCL 对高耐热性的完美期望, 是既有像 BT 树脂 (双马来酰亚胺三嗪树脂) 和 PI 树脂 (聚酰亚胺树脂) 那样的耐热性, 又具有低价格; 还既具有高耐热性, 又具有优异的粘接性。这是因为只有高的性能价格比 (即低成本性) 和层间高粘接性的这种高耐热性 (高 T_g) 的环氧树脂 CCL 才有发展前景。

当前, 所开发的高耐热性 (即高 T_g 性) 的环氧树脂, 主要是开发在分子结构中含有三个及三个以上的环氧基团, 而且引入了更多热稳定性的芳环, 使它们的固化产物具有更多的耐热性, 这是实现耐热性环氧树脂总的途径。在实际开发中大体又会分四大方面, 即开发酚醛型多官能团环氧树脂, 多元酚缩水甘油醚型多官能团环氧树脂, 缩水甘油胺型多官能团环氧树脂, 萘环酚醛型环氧树脂 (见表 1)。^[1,2]

酚醛型多官能团环氧树脂固化产物的玻璃化转变温度一般均在 200°C 以上。具有间位取代的三酚羟基苯基三缩水甘油醚型环氧树脂的固化产物耐热性高 (T_g 可达 250°C), 熔融粘度小、工艺性好。缩水甘油胺型多官能团的环氧

表 1 高耐热性的新型环氧树脂





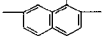
树脂也是具有耐热性能好、室温粘度低、反应活性高的优点。但它由于 N 原子的存在，吸湿率较大。这仍是今后此类环氧树脂的改进重点。

2.3 耐湿性（低吸水性）

达到环氧树脂体系的低吸水性，目前主要采用的改进途径为：①固化物中的羟基浓度的降低；②在环氧树脂分子本体结构中引入更多非吸水性结构单元和更多疏水性的烃基结构；③固化物的自由体积（存在于分子间空隙的体积）的降低；④开发和采用既具有高耐热性，又兼备低吸水性的芳二胺类固化剂。

环氧树脂结构特性中的高粘接性，是由于它的结构中所存在羟基上的氢的结合而作为保证这一特性的原因之一。但环氧树脂中高羟基结构成分组成，还会因它具有亲水性而造成吸水率的增加。一般高 T_g 树脂的交联密度是高的，因而也有着固化物中羟基浓度和自由体积大的倾向。其中固化物中的自由体积，由于树脂在实际中受到温度变化影响而产生收缩。较高温度下，分子运动受到抑制（分子的取向性限制），其结果是自由体积（即空隙）变大。为了降低固化物中的自由体积，现国外一些 CCL 厂家十分注重在采用低的分子取向

性、低线膨胀系数的萘环骨架的环氧树脂或双酚 S 型环氧树脂方面的研究开发工作。

含有萘环骨架的环氧树脂，由于引入疏水性的萘环 () 骨架结构，不仅耐热性高，而且熔融粘度低、吸湿率小，粘合力优异。典型的萘环酚醛型环氧树脂，环氧当量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 为 240~275，熔点为 110~150℃。双酚 S 环氧树脂 (DGEBS，双酚 S 缩水甘油醚)，是双酚 S 骨架的环氧树脂。它的热膨胀系数低，吸水性小。其原因是固化物中砜基自身间的相互作用，以及砜基与羟基之间生成氢键，束缚了分子间的滑动。这种树脂的典型产品是大日本油墨化学公司的 EXA—4032。环氧当量为 $305\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，熔点为 75℃。^[3]

降低环氧树脂体系的吸水率，其中一个重要途径是固化剂的开发。不同种类的环氧树脂固化剂，其耐湿性有所差异。传统 FR—4 树脂配方是以双氰胺作为固化剂的，它比酚醛树脂固化剂，具有更好的粘接性，但其缺点是耐湿性较差。因此，在追求提高耐热性，通过固化剂达到高交联密度结构的环氧树脂体系的同时，必须考虑这个体系的粘接性不得变差和吸水率不得变大的问题。再例如：DDS (4,4'—Diaminodiphenylsulfone，二氨基二苯基砜)，是目前传统的 FR—5 中的常用固化剂。这种芳香族二元胺固化的双酚 A 型环氧树脂，所制的 CCL 尽管有较高的耐热性，但缺点是吸水性较大，使其耐湿热性较低。目前在二元胺固化剂开发方面，国外近年已有较大进展，开发出不少新型芳香族二元胺。它们含有醚键、较多芳环结构，特别是近年以 3M 公司为代表所开发出的含茚为骨架的各类二元胺类固化剂。在开发新型 CCL 用环氧树脂体系中，使用这些芳二元胺、杂环二元胺固化剂，不仅保证了环氧树脂固化产物有较高的耐热性，而且吸水性降低，使热态强度保留率提高。

2.4 低介电常数

在 PCB 布线的高密度化，以及电气信号传输速度的高速化的发展之下，实现 PCB 基板材料的树脂体系的低介电常数 (ϵ) 性、低介质损耗因子 ($\tan\delta$) 性是十分必要的。对环氧树脂的低介电常数性，提出了更高、更迫切的需求。对于环氧树脂在此方面的研究和开发，主要表现在以下几方面：

(1) 降低极性基团的浓度。CCL 所用的环氧树脂，在分子结构中有不少羟基 ($-\text{OH}$) 等极性基团的存在。在环氧树脂固化反应过程中，也在交联点间生成含羟基的基团。这种极性基团的存在，起到取向极化、阻碍降低介电常数的作用。若要降低环氧树脂固化物的介电常数，就必须降低羟基基团存在的质量摩尔浓度。但这种对环氧树脂的改性，又不能因具有高交联反应性的羟基的减少，而减弱了树脂体系的交联密度，从而出现粘接性能及 T_g 降低的问题，以达到 FR—4 型覆铜板的高性能。

在此方面，许多国外科技工作者做了大量的研究工作。一些试验结果表

明：在环氧树脂体系中加入氰酸酯可降低树脂固化体系中羟基的浓度，同时也改善了树脂体系的交联密度（见图 1），是提高树脂体系固化物的 T_g 的有效途径。^[4.5]

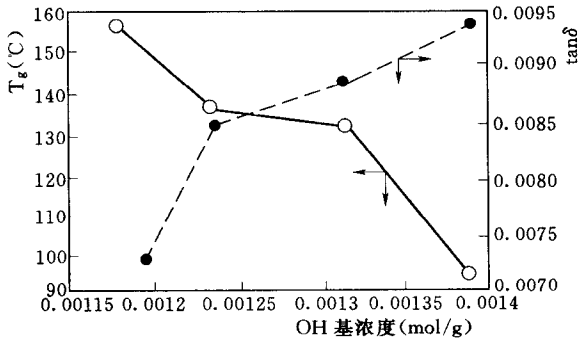


图 1 T_g 、 $\tan\delta$ 与 OH 浓度的关系
 (T_g : 测量 DMA, 树脂含量 50%, E 玻璃)
 ($\tan\delta$: 测定 1GHz, 树脂含量 50%, E 玻璃)

有关 CCL 制造技术的专利,^[6.7]提及了在环氧树脂中加入氰酸酯、双马来酰亚胺, 这样可减少整个树脂体系中的羟基浓度。所制出的 CCL, 其 ϵ 可达到 3.53 (1MHz 下), T_g 达到 220°C。另有类似文献也同样为此思路^[8]: 在环氧树脂体系中加入氰酸酯而使 CCL 的介电性能 ($\epsilon = 3.8$) 和耐热性 ($T_g = 153^\circ\text{C}$)、吸水性 (0.003%) 等性能都得到有效的改善。

(2) 引入占有空间体积较大的基团或高分子树脂。在此方面已有许多研究报告: 如用线性酚醛树脂或多元酚化合物加入环氧树脂体系中, 除了可提高树脂固化物的耐热性外, 还降低了介电常数。日本不少 CCL 厂家注重研究低羟基浓度的线性酚醛树脂, 将它作为环氧树脂的固化剂, 开发高耐热性、低介电常数的多层 PCB 用基板材料。在此方面的研究近年已获得较大的成果^[9]。上述举例的一些 CCL 用环氧树脂的改进 ϵ 方面的研究成果也表明: 在环氧树脂中加入大的基团, 是可以改善 ϵ 和 $\tan\delta$ 特性。同样, 在环氧树脂加入聚亚苯基醚和甲代烯苯基醚等较大基团, 也可以得到低 ϵ 的 FR-4 板。

(3) 引入双键化合物。在环氧树脂体系中引入双键结构, 因它不易旋转, 可以使这种环氧树脂体系的介电性能和耐高温性得到提高。

(4) 在降低介电常数的同时, 改善吸水性。应该注意到: 目前具有高介电特性的 CCL 的成功开发案例, 都是除了在 ϵ 方面表现出很低值外, 它的耐水性也必然有较大的改善。吸水性低, 从一个角度也说明这种 CCL 的树脂极性大的亲水基团是少的, 或是不存在的。只有这种树脂特性结构的 CCL, 它在

吸湿后介电常数、介质损耗因子才可能变化很小（不会有很大的增加）。图 2 为吸湿处理后所测试的两种 FR—4 板的 ϵ 性能在吸湿条件下的变化结果。可以看到，通常的 FR—4 板，随着吸湿时间的延长，它的 ϵ 有增大的趋势，而高性能 FR—4 板，由于所用的树脂中的极性基团的减少，它在吸湿处理过程中，其 ϵ 变化很小。

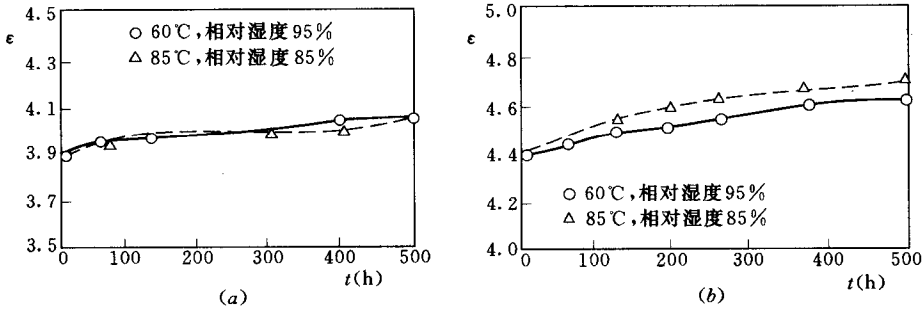


图 2 介电特性与处理时间的关系 (1MHz)
(a) 高性能 FR—4; (b) 通用 FR—4

2.5 低线膨胀率

在具有高耐热性要求的覆铜板中，由于 PCB 高多层化并高密度布线的可靠性发展，对环氧树脂的高尺寸稳定性的要求更强烈。另外，从耐裂纹性角度考虑，金属芯的基板材料和具有填充剂的基板材料，可以降低结构间所产生的内部应力，并进一步地提高树脂的粘接性，降低线膨胀率。近年，还在 BGA 的有机基板材料方面，对线膨胀率的降低呼声也越来越高。这其中的一个原因就是，线膨胀率越大，它成型后的板翘曲就越大。

为满足上述要求，CCL 厂家都对基板材料的降低线膨胀率问题十分重视，并加以研究、开发。其中一个开发重点是对采用低线膨胀率的环氧树脂的研究。有不少研究文献提出：在环氧树脂体系中引入萘分子结构骨架，是降低 CCL 用环氧树脂线膨胀率的有效途径。萘骨架本身是平面结构，而且有很强的内聚力，分子取向性好，它的固化物可呈低线膨胀率化。另外，有研究文献中还提出了萘骨架以外的双酚 S 型环氧树脂，它的固化物也可获得较低的线膨胀率的效果。

2.6 与环保要求的相适应性

当前，以欧洲为中心的全球性的环境保护关心程度日益高涨。其中，PCB 用基板材料与环保相适应的要求，主要表现在使用无铅焊料、减少基板材料生产、应用中的气体（二氧化硫、二氧化氮、二氧化碳等）的排放、无卤化以及可再利用等方面。这里，特别是卤化合物，在一定温度下燃烧，会产生二

噁英这种有害物质。

对于无卤化环氧玻纤布基类型的覆铜板（FR—4、CEM—3 等）来讲，目前研究开发的途径总体分为两大类：其一是通过含磷、含氮，以及无机材料（如氢氧化铝等）的添加剂，来达到 CCL 用环氧树脂体系的阻燃；其二是采用树脂结构中含有磷或氮的分子的环氧树脂或固化剂，去实现阻燃性。

目前，在 PCB 基板材料实现无卤化方面，采用上述第一条途径的，是以添加磷类化合物为主导，所用的磷类化合物主要品种，见图 3。^[1]

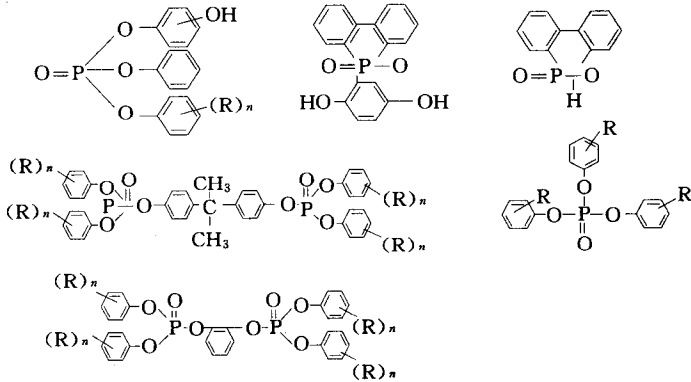


图 3 目前无卤化 CCL 采用的添加型含磷阻燃剂的品种

在使用磷类化合物方面，它的耐湿性（即耐加水分解性）、耐热性、燃烧时所产生的气体，在土壤中被溶出造成的污染等问题，当前仍给开发者和应用者留下有待进一步研究、验证的“悬念”。

根据上述动向，一些开发者已在研究 CCL 用无卤化的树脂体系方面，投入精力于无卤化、无磷化的树脂体系的研究之中。在日本，已出现了通过对酚醛树脂或环氧树脂改性的引入氮或缩合多环结构的初步开发成果（见图 4）。另外还进行了除氮结构以外的含 Si 的结构树脂的研究，以及含有 S（硫）的双酚 A 型环氧树脂的研究，但这些新型无卤、无磷的环氧树脂体系材料，用于 PCB 基板材料中，还存在着诸如钻孔加工时的腐蚀等弱点，有待于进一步的改进和解决。^[1]

海外有关专家预测，在无卤、无磷化环氧树脂技术突破方面，寄托于纳米材料技术在这方面的运用。目前，日本、美国、德国、中国台湾等已初步开发出采用纳米技术的无卤、无磷化环氧树脂制造技术，并申请了专利。中国台湾地区还将此类环氧树脂运用于 CCL 制造中，取得一定的进展。^[10]

总之，开发与环保相适应的新型环氧树脂，已成为 PCB 基板材料开发中的最大课题。国外有的环氧树脂研究专家认为：鉴于在今后此方面市场动向不

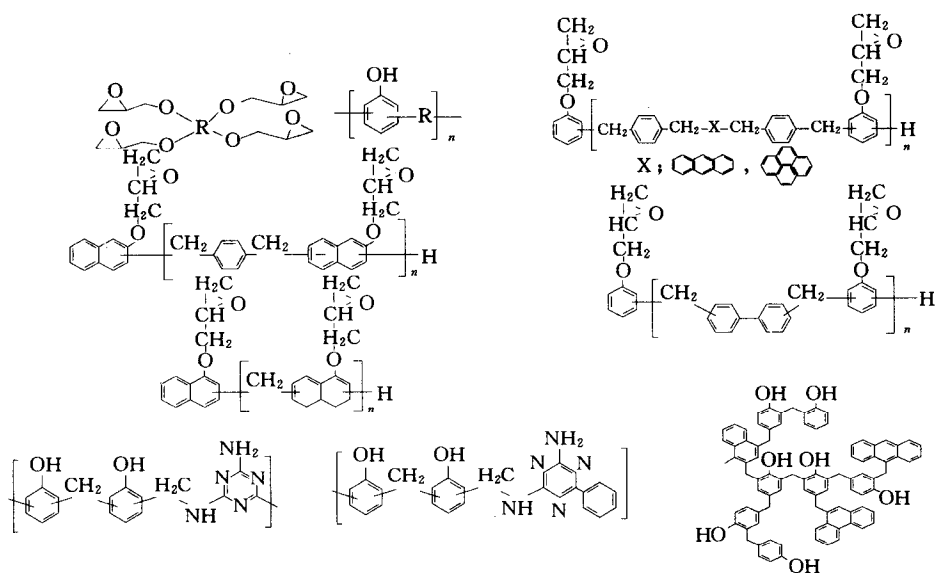


图 4 无卤、无磷类反应性阻燃化合物

很明确的情况下，“与环保相应的材料，何种类型是最佳的选择”仍是环氧树脂开发“战略决策”所要解决的实质问题。这种树脂的选择，还含有可再循环利用性的期望在内。

参考文献

- 1 [日] 吉沢正和. プリント配線板用エポキシ樹脂の動向. エレトロニクス実装学会誌, 2001. 2
- 2 江璐霞等. 耐高温聚合物在电子电气工业中的应用发展. 绝缘材料通讯, 1999 (1)
- 3 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1999
- 4 陈平, 程子霞. 高频传输用 FR-4 环氧基玻璃布层压板的研究进展. 哈尔滨理工大学学报, 1998
- 5 [日] 高桥昭雄. 多层プリント配線板用積層材料. 回路実装学会誌, 1999. 1
- 6 Onami K, et al. JP07-1499893
- 7 Onami K, et al. JP07-165890
- 8 [日] 伊藤干雄. 电子材料, 1994 (10)
- 9 [日] 伊藤干雄. OH 基浓度を制御した高周波プリント配線板用多層材料の開発. 回路実装学会誌, 1995, 10 (3)
- 10 李世阳. 奈米高分子复合材料新市场应用机会. 化工资讯, 2001. 5

覆铜板用新型材料的发展 (二)

——覆铜板用芳酰胺纤维无纺布

1 覆铜板用芳酰胺纤维无纺布

1.1 概述

芳香族聚酰胺 (aromatic poly amide) 在 ISO2706—1977 的标准中, 是这样定义的: 酰胺键与芳香族基相连接所构成的线型结构合成高分子。其中有 85% 以上的酰胺键直接与两个芳环相连接, 有 50% 以上的酰胺基被亚胺基所置换。

芳香族聚酰胺纤维, 是世界上一种新型的增强纤维。目前, 以国防、航空航天为主要应用领域的这种纤维, 年用量已超过万吨。聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 纤维是芳香族聚酰胺纤维占最大用量的一类品种。它是在 20 世纪 70 年代由美国的杜邦公司率先实现产业化。目前世界上所能生产的著名厂家有: 杜邦公司 (在美国、英国、日本分别有分公司)、阿克苏贝尔公司 (荷兰)、帝人公司、赫司特公司 (德国) 以及俄罗斯的有关厂家等。

用聚对芳香族聚酰胺纤维无纺布 (以下简称: 芳酰胺无纺布) 作为增强材料, 浸以环氧树脂所制成的覆铜板, 早在 20 世纪 80 年代末、90 年代初在全球已实现了工业化, 并走向市场。^[1] 但由于之后一段时间内, 它的性能、应用加工性 (如机械钻孔加工性) 存在缺陷, 造成不能将其市场扩大。

近几年来, 芳酰胺无纺布及所制成的覆铜板在性能上得到很大的改进, 生产成本也有所下降。另一方面, 它的低相对密度、低热膨胀系数 (纤维轴方向为负值)、低介电常数、表面平滑性、易于 CO₂ 激光蚀孔等特性, 更适应于高密度互连 (HDI) 的 PCB 对基板材料提出的性能要求。上述综合特性是目前玻璃纤维布及其他无机、有机纤维增强材料特性所无法替代的, 因此, 芳酰胺无纺布作为 CCL 或多层 PCB 的半固化片的新型增强材料, 具有广阔的发展前景。开发芳酰胺无纺布基的 PCB 基板材料的工作, 近年也更加活跃。

1.2 芳酰胺纤维

聚酰胺高分子材料有两大类: 一类是脂肪族聚酰胺; 另一类是芳香族聚酰胺。在我国, 一般将前者材料称为尼龙 (nylon), 将芳香族聚酰胺称为芳纶。

本文选自《印刷电路信息》2002 年第 1 期。

芳香族聚酰胺按照化学结构的不同，又分为对位型和间位型两类，图 1 所示为聚酰胺的分类情况。

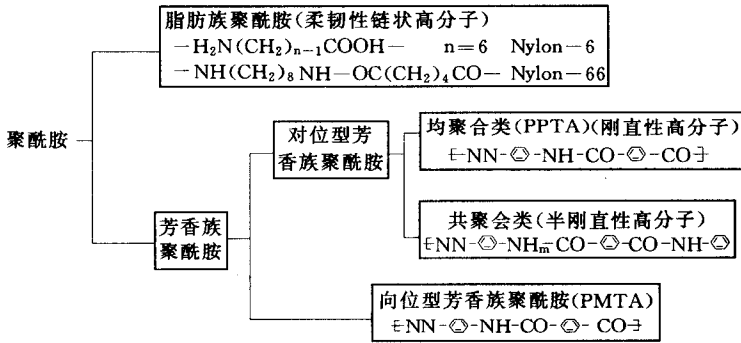


图 1 聚酰胺的分类

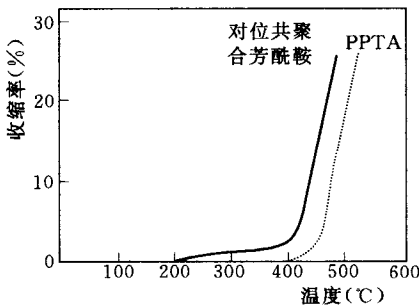


图 2 均聚合芳酰胺 (PPTA) 纤维与共聚合芳酰胺纤维的收缩率对比

在覆铜板制造用的芳酰胺纤维，主要是对位、均聚合类型的刚直性高分子纤维。这种纤维称为聚对苯二甲酰对苯二胺纤维 (PPTA)，即杜邦公司的商品牌号为 Kevlar 类纤维。^[2,3]由图 1 中的聚酰胺类型划分，还可以看出：对位型芳酰胺除包括有均聚合类的 PPTA 外，还有一类共聚合的品种，它是由半刚直性高分子组成。有关试验研究证明：对位型共聚合类的芳酰胺在热收缩率方面比 PPTA 类芳酰胺热收缩率略大的特点

(见图 2)。但芳酰胺制造技术的发展趋势中，往往采用各种共聚合类芳酰胺去改性 PPTA，这是今后的主要的研究开发方向之一。用共聚合的芳酰胺类的单体去改性 PPTA，可以提高 PPTA 纤维强度和模量，克服 PPTA 纤维物层间剪切强度低等缺点。还应该注意到：尽管 CCL 用芳酰胺无纺布是以对位型芳酰胺为主，但有关资料^[4]披露，有的芳酰胺无纺布厂家的纤维浆中还加入少量的间位型芳酰胺，以提高此类无纺布的电气性能等。

以对位型芳酰胺为主的纤维，其主要性能与其他纤维对比见表 1。

PPTA 高分子，是由对苯二胺 (p-phenylene diamine, PPD) 与对苯二甲酰氯 (tetrachlorophthaloyl chloride, TCL) 采用溶液聚合法制成的。一般所用的溶剂有六甲基磷酸胺 (HMPA)、二甲基乙酰胺 (DMAC)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、HMPA/NMP 的混合溶剂等。在聚合中，首先将对苯二胺溶于溶剂

表 1

新型纤维增强体典型品种及性能

性能指标	高分子类					碳纤维			无机类	
	对位芳酰胺		聚乙烯 Tekmilon	聚苯并 噁唑 Zylon	聚芳酯 Vectran	PAN 基碳纤维			碳化硅 纤维 Hi- Nicalon	玻璃 纤维 E-glass
	Kevlar 49	Kevlar 129				标准级 T300	高强 高模 M60J	高强 中模 T800H		
密度(g/cm ³)	1.45	1.44	0.96	1.56	1.41	1.76	1.91	1.81	2.74	2.54
强度(GPa)	2.80	3.40	3.43	5.80	3.27	3.53	3.82	5.49	2.80	3.43
模量(GPa)	109.0	96.6	98.0	280	74.5	230.0	588.0	294.0	270.0	72.5
伸长率(%)	2.5	3.3	4.0	2.5	3.9	1.5	0.7	1.9	1.4	4.8
比强度(10cm)	19.3	24	36.5	37.2	24.0	20.0	20.0	30.3	10.0	12
比模量(10cm)	7.7	6.8	10.4	18.0	5.4	13.0	31.0	16.2	9.6	2.9

中, 边搅拌边加入等摩尔比的对苯二甲酰氯, 并严格保持反应体系无水, 反应温度为 0~20℃。当聚合反应结束后, 加水使聚合物沉淀, 经分离、粉碎和干燥, 制成固态成纤的 PPTA^[5]。

PPTA 纤维与其他有机纤维相比有以下几点特性:

- (1) 可通过改变纺丝条件, 得到各种不同的延伸度特性的纤维 (见表 2)。
- (2) 具有较高的拉伸弹性率、纤维断面方向的抗张弹性率以及适宜的延伸度。
- (3) 约在 500℃ 下热分解, 具有良好的耐热尺寸稳定性。
- (4) 易实现原纤化 (fibrillation), 制成生产无纺布的浆料, 通过实施原纤化, 可使纤维表面积增加 40~50 倍。

表 2

PPTA 纤维 (Kevlar) 的各品种特性

品 种	Kevlar 29	Kevlar 119	Kevlar 49	Kevlar 149	Kevlar 129
特 点	标准型	高耐久型	高弹性率型	超高弹性率型	高强度型
密度 (g/cm ³)	1.44	1.44	1.45	1.47	1.44
水分(%) (23℃, 55%RH)	7.0	7.0	4.5	1.5	6.5
抗张强度 (GPa)	2.9	3.1	2.8	2.3	3.4
(CN/dtex)	20.3	21.2	19.6	15.9	23.4
断裂时伸长率 (%)	3.6	4.4	2.4	1.5	3.3
抗张弹性率 (GPa)	71.8	54.7	109.0	144.0	96.6
(CN/dtex)	499	380	750	980	671

注 表中引用的芳酰胺无纺布, 为杜邦·帝人高级纸品 (日本) 有限公司的产品。