

# 高耐熱無鹵銅箔基板材料技術發展趨勢

## The Technology Trends of Highly Thermal Resisted Halogen-free PCB Materials

廖如仕 R. S. Liao<sup>1</sup>、曾峰柏 F. P. Tseng<sup>2</sup>

工研院 材化所(MCL/ITRI) <sup>1</sup> 副研究員、<sup>2</sup> 研究員

### 摘要

隨著環保意識的逐漸加溫與法令的訂定，高耐熱無鹵銅箔基板由傳統含鹵素高耐熱樹脂材料朝向環保的無鹵方向設計開發，已是不可抗拒的趨勢。就目前環保型無鹵技術來講，大部分產品主要集中於磷系改質材料上，雖然國內外各主要材料大廠都已具備無鹵材料的能力，但在高耐熱無鹵銅箔基板，仍需要再進一步開發更具環保特性的材料。未來市場上對電子產品精緻化的要求，整個電子系統朝向輕薄短小、高耐熱性、多功能化、高密度化、高可靠性、低成本化的技術發展方向，因此基板材料選用就成為很重要的方向。良好的基板必須具備高熱傳導性、高耐熱性、低熱膨脹係數。本文特別針對高耐熱基板材料技術所使用的有機耐熱基板材料的開發現況作介紹與說明。

### Abstract

With increasingly environmental consciousness, it is already the irresistible tendency for the printed circuit board materials have been changed design development focus form traditions halogens resin materials to environmentally friendly halogens-free materials. The major products concentrate on the phosphorus-modified materials for the halogen-free technology at present. However, the domestic and overseas main PCB factories are still engaged in exploitation new generation environmentally and friendly materials. To the request that electronic product on the future market, the technological developing direction focus on light , thin, short and small , high heat resistance, multi-functional , and high density. In this situation, the material selection of the substrate will be very critical direction. The best substrate must have highly thermal conduction, highly thermal resistance and low CTE properties simultaneously. It will be introduced the status and new development technology of highly thermal resisted PCB materials in this article.

關鍵詞 /Key Words：耐熱性(Thermal Resistance)、銅箔基板(Copper Clad Laminate; CCL)、馬來亞醯胺(BMI)、無鹵無磷(Halogen-free/Phosphorus-free)

## 台灣 PCB 產業與技術掃描

台灣印刷電路板業所以能在國際市場上擁有相當的競爭優勢，最主要的原因就是我國印刷電路板產業上下游產業的結構相當完整。銅箔基板為印刷電路板最重要的原料，其製造係將補強材料（玻纖布、絕緣紙等）加上含浸樹脂（環氧樹脂、酚醛樹脂、聚醯亞胺樹脂等），經裁片後再於單面或雙面附加銅箔，經過熱壓成型成為銅箔基板。台灣生產銅箔基板的廠商有南亞、宏泰電工、台光電、合正、華韡、聯茂、台耀、長春、聯致、松電工、聯達、台虹（軟性）等廠商，生產狀況算是相當完備，近幾年因大陸內需市場快速的開發，許多廠商如南亞、合正、聯達、聯茂、台耀、宏仁、台光電、華韡、台虹等已至當地設廠就地供貨。台灣生產電子級玻璃布的發展從 1982 年橡樹電子公司進口玻璃纖維 Yarn 織布生產玻纖布開始；1989 年福隆公司（屬橡樹電子集團）在嘉義民雄投資 11 億元，生產各級的 Yarn；1990 年台玻公司與日本 Kamebo 技術合作生產電子級玻璃布；1991 年 3 月南亞與美國 PPG 公司合資新台幣 5 億元在嘉義新港工業區成立台灣必成公司生產玻纖，是台灣電子級玻璃布蓬勃發展的開始。不過，目前用於高耐熱無鹵銅箔基板的極細玻璃纖維仍需仰賴進口供應，造成高耐熱無鹵銅箔基板的成本及議價空間非常難掌握，因此台灣高耐熱無鹵銅箔基板產業鏈中原材料弱勢的問題，提供材料廠

商很好的投資機會及努力的空間。

樹脂方面，近年來電路板產業的蓬勃發展，帶動對環氧樹脂的需求。目前已有南亞塑膠、長春石化、興亞化學三家生產 BPA 型、溴化型、Novolac 型環氧樹脂等用於銅箔基板之環氧樹脂。酚醛樹脂在增層之應用主要為 FR1，多用於消費性電子產品，消耗量相當大。由於近來消費性電子產品已有逐漸轉移至東南亞、大陸地區生產之趨勢，未來國內酚醛樹脂在印刷電路板消耗量之成長將漸趨緩和。銅箔屬高附加價值、技術層次極為困難的產品，主要分為壓延銅箔及電解銅箔(ED Foil)，其中以 ED 銅為大宗；而 HTE 銅箔(High Temperature Elongation; Grade 3)或 LP 銅箔(Low Profile)則是少數對物性相當講究的高階多層板才會使用。我國電解銅箔自 1982 年由日本三井與國內台陽公司合資組成台灣銅箔公司開始生產；1987 年長春石化研發完成加入生產，同時期南亞塑膠公司自德國引進技術後，又自行改良製程；近來除李長榮化工與台糖公司（與古河銅箔合作）投資設立銅箔廠外，還有金居銅箔的加入，使得台灣銅箔的生產廠商已達六家。隨著半導體技術與設備的精進而更加蓬勃發展，使得半導體元件之密度越來越高，速度越來越快，功能亦越來越強，在追求輕、薄、短、小、高速化、多功能化及數位化等動向潛在因素的驅動下，高密度半導體與電子構裝技術，需仰賴高密度印刷電路板及高耐熱無鹵銅箔基板製作技術予以配合，才能符合產品整體需求。

技術專題

此外，由於 CSP (Chip Scale Package)、FC (Flip Chip)、BGA (Ball Grid Array)之興起，使得尋找可替代三菱瓦斯公司所生產之 BT(Bismaleimide Triazine)樹脂的高耐熱無鹵銅箔基板需求也將變得更為急迫。

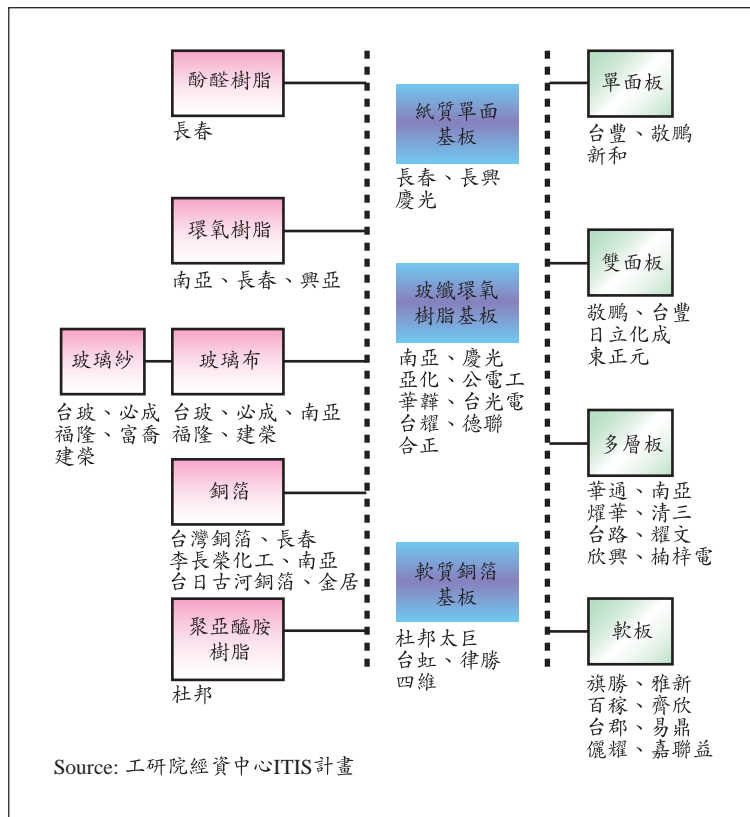
綜合以上，台灣以銅箔基板為主的材料上下游產業結構如圖一所示，從環氧樹脂、銅箔、玻纖布到銅箔基板、複合基板等，都能充分供應，連過去較欠缺的銅箔，近來也已供應不虞。中游的紙基材銅箔基板、玻璃布基材之銅箔基板，以及下游的單面板、雙面板、多層板、軟板、軟硬板，加上周邊支援的生產設備，化學品

供應等，都非常健全，形成一個強有力的競爭團隊。

銅箔基板的結構可分成兩類：含玻璃纖維的樹脂複合材料（即硬板型式），與不含玻璃纖維的樹脂絕緣層（薄膜狀及軟板型式）。一般硬板型式的銅箔基板是指含玻璃纖維的樹脂複合材料，但是不含玻璃纖維的樹脂絕緣層，亦可塗佈於銅箔上，目前最具代表性的材料是 RCC，其介電絕緣樹脂是 Epoxy，而 RCC 主要應用於增層製程，且為獲得良好加工作業性，介電絕緣樹脂層材料在壓合與其它電鍍及蝕刻等製程中，必須具備和含玻璃纖維的

膠片(Prepreg)等相似的製程作業性；此外由於沒有玻璃布支撐，在配方設計上必須考慮到塗佈加工時捲繞性與裁切加工之需求。由於 RCC 應用於增層製程，其介電絕緣層之材料主要利用雷射加工製作導通孔，因此針對雷射製程的各種要求亦是絕緣樹脂材料在發展上必須注意的重點。

由於不含玻璃纖維的樹脂絕緣層（薄膜狀及軟板型式），在製作上必須將樹脂塗佈於銅箔基材上且塗膜成品厚度精度必須維持在  $\pm 2\mu\text{m}$  以下，因此精密塗佈與烘烤系統成為不可或缺的製造設備，此外為維持成品表面特性，確保細線路加工品質，整體塗佈系統必須在潔



▲圖一 台灣銅箔基板的材料上下游產業結構

淨室中進行，烤爐中的環境甚至必須達到 Class 1000 以下。

常見用於 RCC 及 PI 之精密塗佈系統主要以飄浮式(Floating)烤箱搭配擠壓式塗佈頭(Die Coating Head)為主。目前此種設備全部自國外進口，主要供應商包括有：井上金屬、平野(Hirano)、中外爐(Chugairo)及 Toray Engineering 等日本廠商。塗佈製程的開發必須注意樹脂材料配方與製程參數之搭配，包括塗液之黏度、固型份、溶劑組成及流變特性等都會影響塗佈品質。而烘烤製程中捲取放送速度、張力控制、熱風速度與流量、水平控制及升溫段數等更是決定產品良好與否之重要關鍵。

### 高耐熱無鹵銅箔基板材料技術

爲了滿足「無鉛製程」及「無鹵基板材料」的綠色環保趨勢，業者無不戮力開發高耐熱無鹵銅箔基板材料技術，依照銅箔基板材料上下游產業結構可知，高耐熱且無鹵的樹脂材料主要著眼在酚醛樹脂系統銅箔基板、環氧樹脂系統銅箔基板、與聚醯亞胺 PI (Polyimide)樹脂系統銅箔基板等三大類，而普遍使用的高耐熱且無鹵之樹脂種類則爲硬質銅箔基板用 Epoxy 與軟質銅箔基板用 PI 兩種，另外尚有 BT、BMI (Bismaleimide)、CE (Cyanate Ester)、PAI (Polyamideimide)等樹脂。而 PI、BMI、CE、PAI 等樹脂必須以 Epoxy 改質或結合，才能適合應用於印刷電路板製程及相關特性更高要求。目前所使用材料的開發方向分別敘述如下。

### 1. 軟質銅箔基板

目前所使用的樹脂材料仍是以高 Tg 的聚醯亞胺樹脂(PI)爲主要耐熱性樹脂材料，由於 PI 來源受限，屬於寡占市場，所以取得成本高，議價空間小，而且吸水率高，影響板材特性，廠商很早就開始研究以他種材料取代 PI 的可行性。其中以 LCP 材料發展最久，LCP 的特色是強調低介電及低吸濕的特性，其吸濕膨脹約爲 PI 的 1/10，介電常數 3.0 比 PI 之介電常數 3.5 低，應用於高頻速度上佔有優勢。目前應用於軟性基材的 LCP 屬於熱向列、全芳香族聚酯結構，依照其分子結構可分爲三種型態；分別是 Type I、Type II 及 Type III。雖然 LCP 在 10 多年前即被看好可以在軟性基板產業上取代 PI 材料，但是這樣的趨勢尚未被發展開來。不過在 2006 及 2007 JPCA Show 中見到 LCP 基材似乎有重新發展的趨勢。Gore Tex 及 Shin-Etsu 都有展出以 LCP 爲基材的軟性基板。雖然 LCP 在高頻及吸濕等特性較 PI 爲佳，但其與銅箔接著性卻較差，而且目前 LCP 在成本上比 PI 高。若要因應實際需求，則價格必須還要有下降的空間。

### 2. 硬質銅箔基板材料

以環氧樹脂爲主的硬質銅箔基板，其耐熱性商品如表一所示。目前 TMA 所測得基板材料的 Tg 大約在 180°C 左右，雖然已可稱作耐熱性基板，但要作爲高耐熱基板，Tg 值仍稍低。大約 Tg 值 > 210°C 以上



方可稱作高耐熱基板材料。在此針對環氧樹脂在銅箔基板之發展動向（見圖二），介紹如下。

### (1)耐熱性

近年來如何在價格可接受範圍內，提高環氧樹脂的 Tg 點，是業者努力的方向之一。目前提昇環氧樹脂耐熱性的方法有：

①使用多官能基環氧樹脂：此類是以具三個、四個或更多的官能基的環氧樹脂取代傳統雙官能基環氧樹脂，或是使用多官能基的硬化劑，藉由交聯程度的提高，來增加環氧樹脂的耐熱性質。但此類常會導致吸濕性的增加、電氣絕緣性的下降，因此須針對耐熱性和吸濕性間加以平衡。

②高 Tg 環氧樹脂：此類是將剛硬結構導入環氧樹脂結構中，例如 Biphenyl、

Naphthalene 以及雙五雙烯環(Dicyclopentadiene; DCPD)，此類在具有耐熱性的同時，雖交聯密度低但因剛硬結構導致自由體積降低，加上疏水結構的相乘效果，亦可達到低吸濕性的效果。同時 DCPD 類環氧樹脂的黏度低，可應用在添加高含量的難燃粉體填充比例上。

③使用高功能性樹脂改質環氧樹脂：此類是以高功能性樹脂如 BT 樹脂、BMI 樹脂、氰酸酯 CE 樹脂、聚醯亞胺 PI 樹脂等改質環氧樹脂，所得之 Tg 普遍高於傳統環氧樹脂，對於尺寸安定性有很大的幫助，但價格昂貴。

④除上述樹脂外，近年來亦有人利用以 Benzoxazine 為基礎的 Poly(p-vinylphenol) 與環氧樹脂產生新型的熱固型樹脂。其玻璃轉移溫度由 DSC 量測亦可高達 205°C，

▼表一 CCL 商品材料比較

| Company                                 | Mitsubishi Gas's CCL-HL-832 | Hitachi's MCL -E-679     | Matsushita's R-1755T MEGTRON | Toshiba's TLC -W-556M     | Sumitomo's ELC-4781        | Risho's CS-3287            | Nan Ya's NP-200R          | ITEQ's IT-180 TC         | Uniplus's Tg 200        | Isola's G200                     |
|---|-----------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Tg (°C)                                 | 180 (TMA)                   | 173~183 (TMA)            | 175 (TMA)                    | 160~170 (TMA)             | 175 (TMA)                  | 170 (TMA)                  | 190±5 (TMA)               | 175 (TMA)                | 200 (DSC)               | 185 (DSC)                        |
| α (ppm/°C)                              | 55                          | 50~60                    | 32~37                        | 51                        | 50                         | 62                         | 40                        | 55                       | 40~60                   | ---                              |
| D <sub>k</sub> (1 MHz)                  | 4.5                         | 4.7~4.8                  | 4.8                          | 4.8~5.0                   | 4.6                        | 4.3                        | 4.4                       | 4.6                      | 4.6                     | 4.1                              |
| D <sub>r</sub> (1 MHz)                  | 0.0068                      | 0.013~0.015              | 0.011                        | 0.010~0.017               | 0.017                      | 0.019                      | 0.015                     | 0.019                    | 0.016                   | 0.013                            |
| σ <sub>s</sub> (Ω)                      | ---                         | ---                      | ---                          | 1~5×10 <sup>14</sup>      | 2×10 <sup>14</sup>         | 1×10 <sup>14</sup>         | 4×10 <sup>15</sup>        | 5×10 <sup>12</sup>       | 10 <sup>14</sup>        | 10 <sup>14</sup>                 |
| σ <sub>v</sub> (Ω-cm)                   | ---                         | ---                      | ---                          | 1~5×10 <sup>15</sup>      | 2×10 <sup>15</sup>         | 5×10 <sup>15</sup>         | 1×10 <sup>16</sup>        | 7×10 <sup>12</sup>       | 10 <sup>14</sup>        | 10 <sup>13</sup>                 |
| Flexural Strength (kg/mm <sup>2</sup> ) | 50                          | 24~26 (GPa)              | 2500 (kN/cm <sup>2</sup> )   | 440~540 (MPa)             | 540 (N/mm <sup>2</sup> )   | 600 (N/mm <sup>2</sup> )   | > 70000 (psi)             | ---                      | > 69000 (psi)           | 87000 (psi)                      |
| UL-94                                   | V0                          | V0                       | V0                           | V0                        | V0                         | V0                         | V0                        | V0                       | V0                      | V0                               |
| Peel Strength (1/2 oz)                  | 0.97 (kg/cm)                | 1.2~1.4 (kN/m)           | 1.3 (kN/m)                   | 1.0~1.4 (kN/m)            | 1.2 (kN/m)                 | 1.4 (kN/m)                 | 7.1 (lb/in)               | > 6 (lb/in)              | > 7 (lb/in)             | > 5.0 (lb/in)                    |
| Water Absorption (85°C/85RH)            | 0.3%                        | 0.55~0.65% (PCT 5h)      | 0.27% (PCT 1.5h)             | 0.4% (PCT 2h)             | 0.06% (D-24/23)            | 0.1% (D-24/23)             | 0.10% (D-24/23)           | 0.20% (PCT 1h)           | 0.18% (D-24/23)         | 0.14% (D-24/23)                  |
| Soldering                               | > 60sec Cond. A at 260°C    | OK PCT 2h at 288°C 20sec | > 120sec Cond. A at 260°C    | > 120sec Cond. A at 260°C | OK D-2/100 + S-260°C 20sec | > 180 sec Cond. A at 260°C | > 600 sec PCT 2h at 288°C | > 10min Cond. A at 288°C | > 6min Cond. A at 288°C | > 120 sec E-/105 at 288°C 10 sec |

其反應結構式如圖三所示。

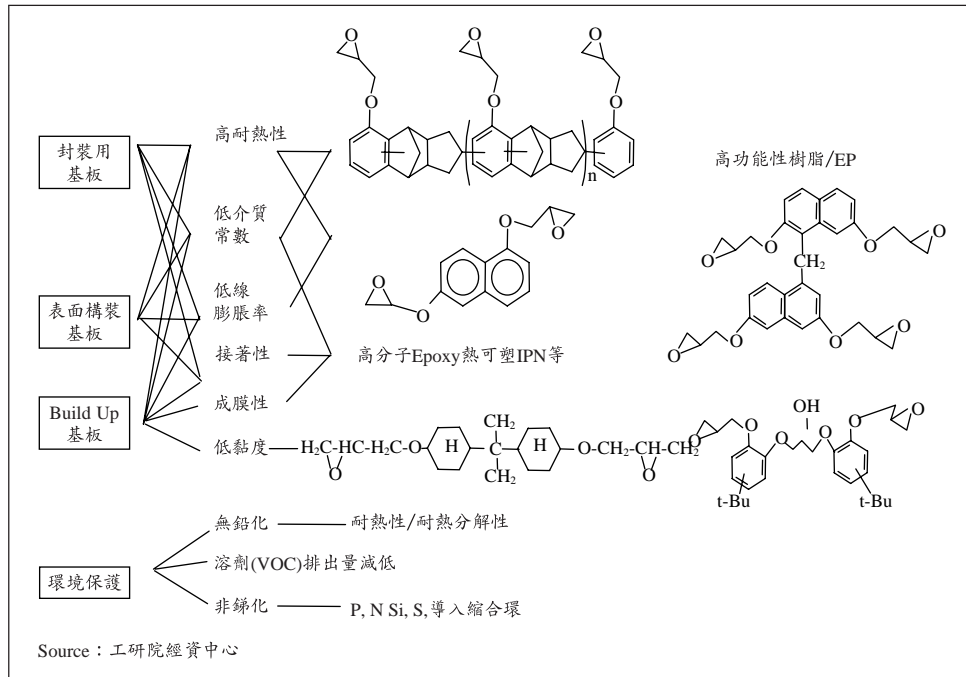
(2) 環保考量

由於環境保護議題日益受到各國的重

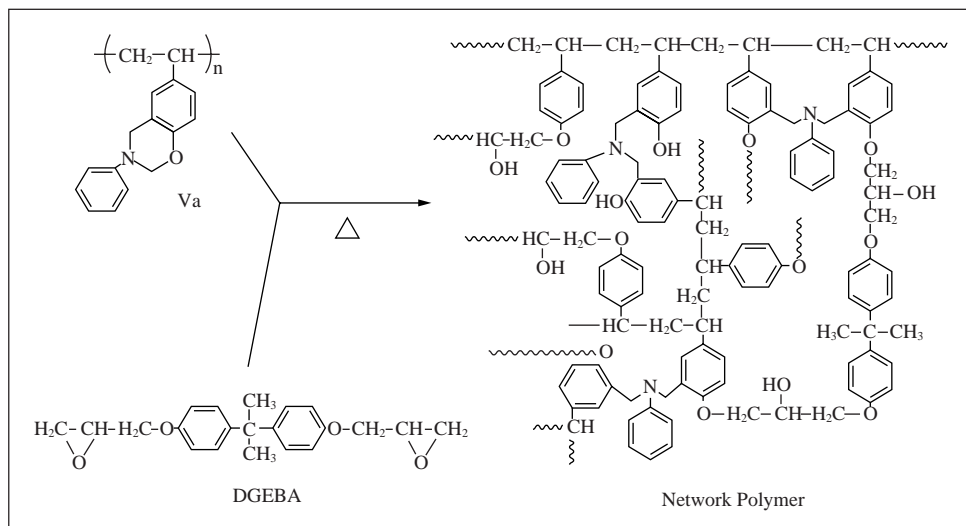
視，無論上、中、下游業者莫不投入大量資源以因應之。環氧樹脂雖具有相當多的優點，但耐燃性不高是其主要的弱點，因

此在使用時多會加入難燃劑，使其達到 UL-94 測試標準。

目前大部分採用的溴系難燃劑，雖對抑燃具有相當的效果，但會產生腐蝕性和毒性的鹵化氫氣體，且發煙量大，燃燒時可能會有產生戴奧辛的疑慮。新難燃劑的開發是目前技術發展的關鍵。而磷系難燃劑具有毒性較低、加工性佳、添加量少、發煙量低且與樹脂的相容性好等優點，所以磷系難燃基板材料的開發近來頗受矚目。磷系難燃劑的抑燃功效不僅與難燃劑存在於高分子的方式有



▲圖二 環氧樹脂的特性要求



▲圖三 Poly(p-vinylphenol)與環氧樹脂反應結構示意圖

密切關係，難燃劑本身及高分子之結構亦有極大的影響。至於磷系難燃劑在熱作用下會產生一系列複雜的反應，且其結構繁多，作用機構亦不盡相同，目前尚無法完全了解。

環氧樹脂是一項高功能性樹脂，在國內的發展歷史已久，產業結構發展相當完整，美中不足的是對於高功能性產品仍無法自給，必須依賴進口，因此就市場面來看，國內環氧樹脂未來的發展仍有相當大的空間及潛力，值得國內業者的投入。

### 環保型無鹵無磷高耐熱基板材料 開發技術及應用

目前環保型無鹵基板材料已經不是一個訴求，而是變成一種基本性質的要求。在無鹵素的前提下，材料往高頻、無鉛、低熱膨脹係數、高耐熱、低誘電率等方向發展。雖然無鹵材料可符合環保的訴求，但在製造的過程中，磷化合物相較於溴化合物而言，其穩定性較差。再者，未來最終處理含磷廢棄物時仍可能會對地球水生環境造成危害，因為磷系難燃劑會因水解導致河川或湖泊優氧化，衍生另一種環境課題。故對於含磷類的材料研發過程中，需特別注意對於環境的潛在危害性問題產生。因此，新型耐燃材料的新一代環保型材料開發將會從目前含磷系統更進一步往無鹵無磷的方向開發演進。

工研院材化所因應全球綠色環保風潮趨勢與市場商機策略考量，自行開發無鹵無磷高耐熱用基板材料技術。目前有兩種

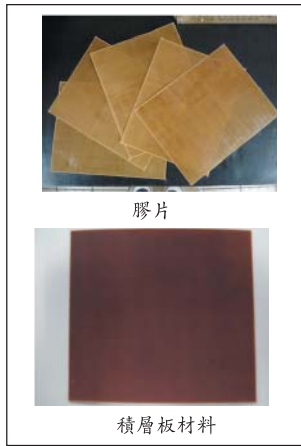
發展中的技術，分別敘述如下。

①在無溶劑的狀態下開發出高耐熱性馬來亞醯胺改質環氧樹脂(MBMI)，此技術專利正在審查中。以所開發的 MBMI 樹脂配合環氧樹脂、無機添加劑、硬化劑與溶劑，可調製出適用於電子構裝基板的綠色環保材料。在目前的研究下，此環保無鹵無磷型高耐熱材料由於具有網狀互穿(Interpenetrating Network; IPN)結構，因此具有相當高之  $T_g$ ，TMA 量測值約  $210^\circ\text{C}$ ，與前述耐熱型 PCB 基板材料之商品比較，有過之而無不及。

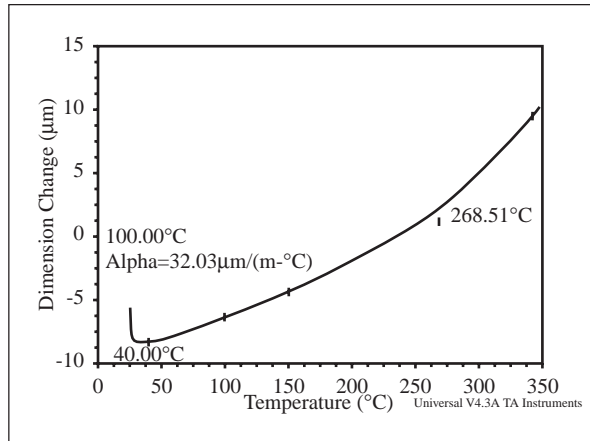
②利用反應型 PI 寡聚合物改質馬來亞醯胺樹脂，此樹脂展現特有的韌性及高熱穩定性，在不須添加任何含鹵素或是含磷的難燃劑及無機添加劑的情形下，即可通過 UL-94 V0 的測試標準。而且擁有極優的機械性質與熱性質。此外，價格上比傳統 BMI 樹脂便宜很多，此技術目前正在申請專利中。本技術所製作的膠片及板材如圖四所示。TMA 所測量的結果如圖五所示。與其它發展中的高耐熱材料特性比較如表二所示。

## 結 論

因應「無鉛製程」及「無鹵基板材料」的綠色環保趨勢，整個電子系統朝向輕薄短小、高耐熱性、多功能化、高密度化、高可靠性、提升電氣特性及低成本化的方向發展，基板的材料選用就成為很重要的設計方向。良好的基板必須具備高熱傳導性、高耐熱性、低熱膨脹係數。在有



▲圖四 無鹵無磷基板材料膠片及板材



▲圖五 無鹵無磷基板材料 TMA 量測圖

▼表二 各種高耐熱基板材料的比較

| Property \ Item                   | Mitsubishi Gas Chemical | Sumitomo Bakelite | Mitsui Chemical | Polyclad Laminates | 工研院材化所                       |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------|--------------------|------------------------------|
| Glass Transition Temperature (°C) | 210°C (TMA)             | 220 (TMA)         | 300 (DMA)       | 230                | >260 (TMA)                   |
| Thermal Expansion (ppm/°C)        | 30                      | 16                | 28~36           | ---                | 30                           |
| Flammability (UL-94V)             | V0                      | V0                | V0              | V0                 | V0                           |
| Product Name                      | HL832N                  | ELC-4785GS        | BN300GF         | GETEK III          | ---                          |
| Resin Type                        | BT                      | BT                | BN              | ---                | Thermal Plastic Modified BMI |
| Application                       | CSP, BGA, PGA           | FC BGA            | 半導體封裝用基板材料      | IC Substrate       | Prepreg, CCL                 |

機高耐熱基板材料選擇上，除了 BT 樹脂外，目前以環氧樹脂為主的耐熱性材料，以 TMA 測量所得到的 Tg 皆在 180°C 左右，沒有超過 200°C 的高耐熱材料，而工研院材化所目前所開發之環保無鹵無磷型高耐熱性材料其 Tg 超過 260°C，對於未來高耐熱性基板材料的需求，將可提供相當大的助益。☒

參考資料

1. Kuo-Chan Chiou, Lu-Shih Liao and Tzong-Ming Lee, "Film Type Dielectric Materials with High Thermal Conductivity", Taiwan Printed Circuit Association Forum 2006.
2. Liao, L. S., "The Technology and Applications of Environmentally-Friendly Insulation Build-up Materials for IC Substrate", Industrial Materials, June, p198, 2006
3. 黃振東，"LED 封裝及散熱基板材料之現況與發展"，工業材料雜誌第 231 期，2006。(http://www.materialsnet.com.tw)
4. 2007 JPCA Show, May 31~June 2, 2007.
5. 金進興，"軟板材料技術趨勢"，2007 JPCA 電路板技術與市場趨勢分析研討會，July 13, 2007.
6. 李宗銘，"硬板材料技術趨勢"，2007 JPCA 電路板技術與市場趨勢分析研討會，July 13, 2007.
7. Hajime Kimura, Akihiro Matsumoto, Hidemitsu Sugito, Kiichi Hasegawa, Keiko Ohtsuka, Akinori Fukuda, "New Thermosetting Resin from Poly(p-vinylphenol) Based Benzoxazine and Epoxy Resin", Journal of Applied Polymer Science, vol.79, p.555, 2001.