



RRPB91080835 (A.P)

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

印刷電路板用回收聚醯胺纖維基材之開發研究(I)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC 91-2216-E-034-005

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：中國文化大學化學工程學系

計畫主持人：李璜桂

計畫參與人：楊宜豐 楊福順

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 22 日

Abstract

Four kinds of base paper were made under different formula conditions, and three different quantities contained dispersing agents were added into paper. By the comparison, such as tensile strength, bursting strength, porosity and paper smoothness, we try to find the ratio of dispersing agents suitable for Kevlar. Then, three kinds of base paper were made under different formula conditions by Vinylon and Kevlar. A series of studies of the physical properties of base sheets, such as tensile strength, bursting strength, porosity and paper smoothness, were experimentally tested and effect factor and performance of the assembled Printed circuit board were discussed. Those were found that the pulp formula of Vinylon:Kevlar=95:5 and NBKP:Kevlar=30:70, 2.0% dispersing agents was added into paper, which have better physical properties than the others. and Kevlar 49 fiber add 5% Taili Vinylon paper material taked up the basic board are test excellent in density, volume resistivity, surface resistivity; but in dielectric constant, dissipation factor, Kevlar 49 fiber add 15% SPC-5211 Vinylon paper material taked up the basic board are well.

【key words】Kevlar sheet、Printed circuit board、Paper making process、Copper clad laminate、Thermal expansion coefficient (TEC)。

中文摘要

印刷電路板(PCB)是用來搭配電子零件不可欠缺的基礎材料。近來電子產品走向小型、輕量、薄型、高速、高機能、高密度、低成本化,以及電子封裝技術亦朝向高腳數、精緻化及集積化發展,因此對承載電子零件的必需品印刷電路板的技術要求也日趨嚴格。聚醯胺纖維[俗名:克維拉(Kevlar)]本身有良好的特性,如:低密度、高抗張力、低含水量和很少影響電性質的不純物,此外它還能抵銷熱膨脹係數(TEC)特性。

本研究首先抄造四種不同漿料配比的針葉樹漂白牛皮紙漿[簡稱(NBKP)]與聚醯胺纖維(Kevlar49)及三種不同含量分散劑的原紙紙張。經由紙的物理性質測試,找出最適合克維拉纖維的分散劑添加量。接著抄造三種不同漿料配比的比呢綸纖維[簡稱(Vinylon)]與克維拉纖維(Kevlar49),經由紙張的物性測試比較以Vinylon:Kevlar=5:95與NBKP:Kevlar=30:70的漿料配比添加2.0%的分散劑的紙漿具有較佳的強度及交織地合。適合做為印刷電路板用含浸基積紙。經由研究發現,以加台麗Vinylon短纖於Kevlar纖維抄造基材含浸基板為例,其密度若增加,表面抵抗、誘電率、誘電正接亦隨之增加,並且Kevlar 49纖維+5%台麗Vinylon紙材含浸製成之基板在密度、體積抵抗率、表面抵抗上之測試為優;但是在誘電率、誘電正接上則以Kevlar49+15%SPC-5211Vinylon紙材含浸基板為佳。

【關鍵詞】克維拉纖維紙、印刷電路板、濕式抄造方式、銅箔基層版、熱膨脹係數。

前言

自二十世紀末以來，資訊、通訊、以及消費性電子(Computer、Communication、and Consumer Electronics-3C 產業)無疑地已成為全球工業中成長最快速的產業。在整個資訊、通訊、以及消費性電子產業中，「印刷電路板」實可稱為不可或缺之重要零組件。由於印刷電路板材料的良窳，不但直接影響電子產品的可靠度，亦可左右系統產品的競爭力，因此印刷電路板(PCB)經常被稱為是「電子系統產品之母」或「3C 產業之基」。


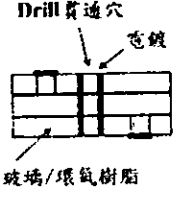
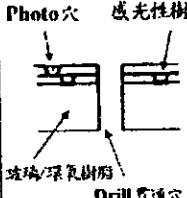
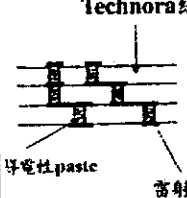
傳統製備印刷電路板的基本材料主要有原紙，稱之為印刷電路基板用紙或基層板紙材。以往電器製品的印刷電路板大多是採用原紙含浸樹脂與銅箔壓合而成的銅箔基層板^[1]，而目前銅箔基層板的種類除了紙基材銅箔基層板，還有複合基板、玻纖布銅箔基板和熱塑性基板等幾大類，如表 1-1 所示為各類基板的規格及用途分析。

表 1-1 各類基板規格與用途分析^[2]

紙基材銅箔基板	紙基材酚醛樹脂銅箔基板(FR-1)	一般用、音響、黑白電視
	紙基材聚酯類銅箔基板	同上
	紙基材環氧樹脂銅箔基板	同上
複合基板	Composite 銅箔基板(CEM-1)	電玩、計算機、彩視
	Composite 銅箔基板(CEM-3)	同上
玻纖布銅箔基板	玻纖布為基材含浸耐燃環氧樹脂銅箔基板(FR-4)	電腦、儀表、通信、耐燃
	高耐熱性為基材環氧樹脂銅箔基板(FR-5)	電腦、通信(高耐熱性)
熱塑性基板	Aramid 聚醯胺銅箔基板	電腦、通信

隨著電子產品走向小型、輕量、薄型、高速、高機能、高密度、低成本化以及電子封裝技術亦朝向高腳數、精緻化(Fine)及集積化發展，而又在 HDI 板子孔徑小、板子薄、線路細，因此它要採用不同的材料，以便讓雷射鑽孔鑽過去。根據帝人與王子製紙研製以 Kevlar 纖維製成的 Technora 基板研究^{[3]-[5]}，如圖 1-2 所示，一般電路板所採用的玻璃纖維材料，雷射鑽孔就很難鑽過去，而 Technora 配線板不論是在實效上、輕量上、精緻化(Fine)上均都優於玻璃纖維材料目前國內除了華通公司有用杜邦(Dupont)公司的 Kevlar 纖維製作的 Thermount 從事過設計研究外，長春集團也代理引進神戶製鋼公司所生產的 Aramid 銅箔積層板供國內學界使用^[6]。

表 1-2 各類基材所製成高階印刷電路板性能之比較^[3]

項目	玻璃/環氧樹脂	SVH多層配線板	Build up 多層配線板	Technora配線板
構造	 <p>Drill穴 電鍍 玻璃/環氧樹脂</p>	 <p>Drill貫通穴 電鍍 玻璃/環氧樹脂</p>	 <p>Photo穴 感光性樹脂 玻璃/環氧樹脂 Drill貫通穴</p>	 <p>Technora紙 導電性paste 雷射穴</p>
有效實效面積	×	△	○	◎
輕量	△	△	△	◎
Fine化	△	○	◎	○
雜訊	△	△	○	○
設計開發時間	×	△	○	◎
成本	○	△	△	△

研究目的

是探討此類用紙的製造，其材料首先利用防彈衣回收的 Kevlar 纖維。但因 Kevlar 纖維切割技術無法克服，經過多次試驗結果，證實其不適合濕式抄造，即未能抄造完成。因此尋找適合濕式抄造的 Kevlar49[Para-Phenylene terephthalamide, 以下簡稱 PPTA]在本研究中使用。第一階段將嘗試使用不同配比的針葉樹漂白牛皮紙漿(NBKP)與 Kevlar49 紙漿，並添加三種不同含量的分散劑來抄造原紙，經由抗張強度、頂破強度、透氣度及平滑度等的物性比較，來探討其不同配比紙漿含量及分散劑含量對於原紙物性的影響，第二階段將則試使用接著性纖維 Vinylon 來取代 NBKP 以增強 Kevlar49 纖維間的鍵結來增強各種適合含浸性能之紙，完成聚醯胺纖維(Kevlar49)濕式抄紙配方是為本研究的目的進而利用其含浸環氧樹脂製作基材對其在重量、厚度、密度、體積抵抗、表面抵抗、誘電率、誘電正接……等，進行試製 Aramid 基板及進行測試比較，以期開發不同於 Thermount 成而達到能與 Technora 相比評以利降低成本、有利於本土印刷電路板業者進軍上游原材料的自主技術。

文獻探討

分析我國 PCB 產值雖然是世界第三位，約佔全球的 9%~10%，但其產量卻是全球的 20% 左右，這顯示台灣 PCB 的價格遠低於國際平均價格，台商一貫的經營方式多半是大幅擴產，以經濟規模獲取利潤，很少著墨於根本性的降低成本與行銷策略。以基板的生產僅有原紙材與玻璃纖維基材的生產，其他高階基材幾乎 100% 全依賴進口。在高階 PCB 產品已進行至 HDI (High Density Interconnection) 由 4-6 層、8 層... 至 26 層等 Build up 多層化，及電子產品不斷的朝向小型化、高速化、輕量化，研發方向朝向覆晶 (Flip Chip) 載板及高散熱型 PCBA (Cavity down) 載板發展，則 Aramid 基材的開發已刻不容緩⁽⁷⁾。

市場上已發表可取得的耐熱纖維特性與廣泛使用在印刷電路板為基材的 E 型玻璃纖維以表 2-1 示之。另外由表 2-2 得知日本帝人濕式抄造紙比杜邦公司乾式不織布聚醯胺基材所製作的印刷電路板有比較好的特性表現⁽⁸⁾。

表 2-1 比較各種耐熱性纖維的特性

纖維種類	引張強度	伸度	楊格係數	比重	吸水率	融點
Kevlar49	22	3.8	460	1.44	7.0	>500
Kevlar29	22	2.4	1,000	1.45	4.5	>500
PBO	42	2.5	2,000	1.58	0.6	—
E-glass	9.6	4.0	300	2.54	>0.5	>650

我國華通公司在 2000 年引進杜邦成品測試結果，並未達到預期的效能⁽¹²⁾。同一時期日本出現更進一步的檢討發現如圖 1 所示各種材料對溫度的膨脹係數比玻璃纖維低，使得當封裝半導體時出現互補效應，他們更進一步分析製作印刷電路板做比較結果如參考表 2-2，發現乾式不織布在尺寸安定性與表面平滑方面不如濕式抄造紙，因此與杜邦合併的日本帝人連續推出一連串的專利進行開發，結論出濕式抄造聚醯胺基材所製成的 PCB 優於其他玻璃或不織布材。2000 年日本神戶製鋼公司即有這種基材的生產，被我國長春集團代理引進⁽⁸⁾。


表 2-2 杜邦乾式不織布與日本帝人濕式抄造紙比較

項目	織物	乾式不織布	濕式抄造紙
雷射鑽孔性	△	○~◎	◎
尺寸安定性	◎	△~○	○
表面平滑性	△	△~○	○
樹脂含浸性	○	◎	◎
銅箔接著性	◎	○	○
量產成本	×	◎	○~◎

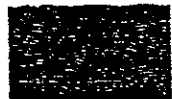
<參考>

表面平滑性之比較

玻纖織布用印刷電路板



Aramid紙用印刷電路板



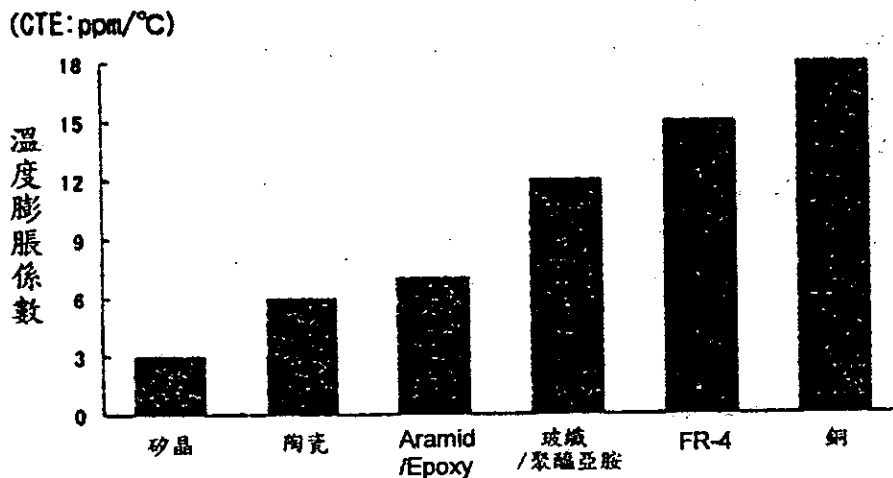


圖 1 各種材料的溫度膨脹係數

目前國內積層板之 PCB 業者所使用的原紙材大多來自於敝研究室於 1992 年率先導入，「長春集團」在高雄大發工業區建廠生產的 PCB 原紙材，而玻璃纖維布則由南亞、台化及橡樹等公司生產。但其他高階的相關基材卻付之闕如，為使我國 PCB 上游產業的完整及提昇，以達到

1. 降低 PCB 中下游之生產成本。
2. 擴大 PCB 產品使技術提昇。
3. 加快高階產品開發速度等目標。

本研究延續執行中應可完成均一分散技術，使用打漿方法使纖維在水分散系統中完成濕抄技術。但為防止積層板變形，使用手抄紙機徹底解析纖維內部的均一化歪緩問題。當技術確立後，有關量產濕抄技術可選擇圖 2 所示傾斜網抄紙方法，將有利於 Aramid 機能長纖維的交織形成，將另提小產學合作計劃進

行。另外含浸膠化基材方面，將對低吸水性、高耐熱、難燃性，低不純物環氧樹脂及醃亞胺樹脂，進行試製 Aramid 基板及進行測試比較。

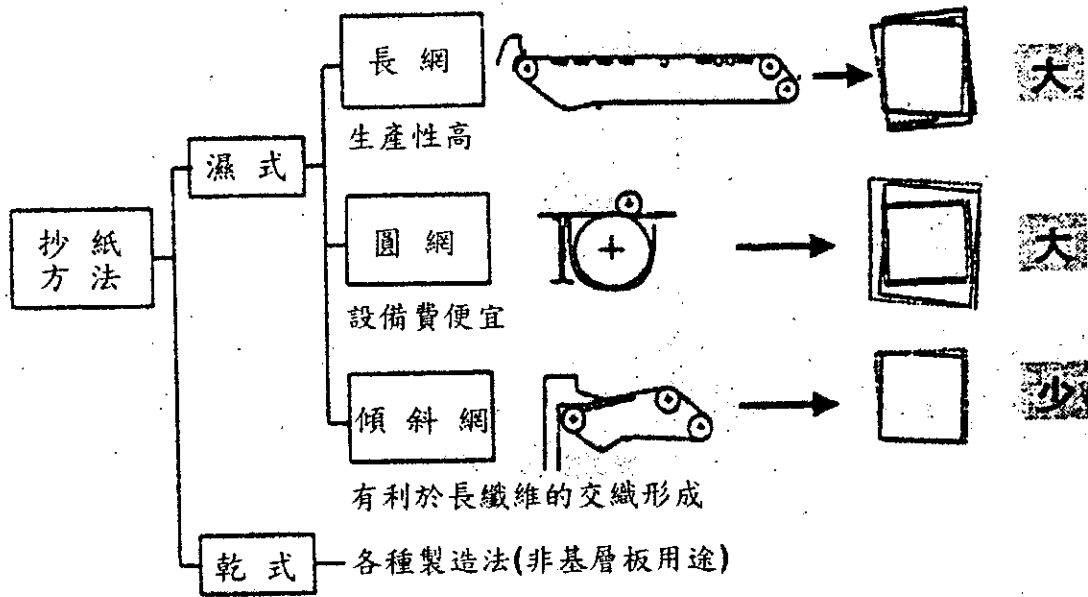


圖 2 濕式抄紙最適化

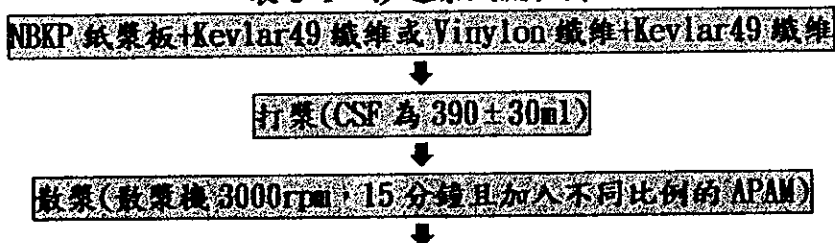
研究方法

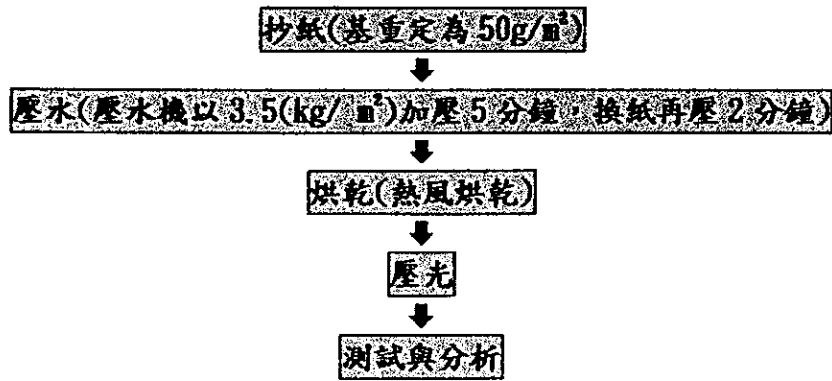
手抄紙部分

依 CNS11212 物理試驗用手抄紙抄造法抄造原紙依不同漿料配比分為 Kevlar:NBKP=70:30, 80:20, 90:10, 及 100%Kevlar 四組，再分別抄造分散劑添加量為 1.0%, 1.5%, 2.0% 的原紙各八張，最後進行測試與分析其基重、厚度，實驗流程如表 3-1 所示。

依 CNS11212 物理試驗用手抄紙抄造法抄造原紙依不同漿料配比分為 Kevlar:Vinylon=95:5, 90:10, 85:15 三組，分散劑的添加量為 2.0%(APAM)，最後進行測試與分析其基重、厚度，實驗流程亦如表六所示。(註:本研究室採先打漿再打漿，係可使 NBKP 紙漿板+Kevlar49 纖維或 Vinylon 纖維+Kevlar49 纖維較易均勻混合之)

表 3-1 抄造原紙流程圖





含浸製版部分

欲測原紙含浸樹脂：APAM= 2.0(%)，基重= 50(g/m²)

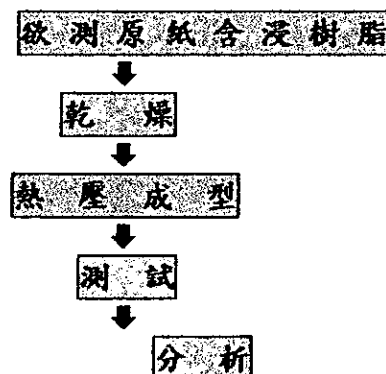
熟成時間：100(°C)，2-3(min)

疊合壓板溫度、壓力及時間條件：

- (a) 成型溫度：160(°C)
- (b) 成型壓力：75(psi)
- (c) 成型時間：5(min)

係使用最適當的抄造條件，將已抄製好的欲測原紙，分為 Kevlar:Vinylon=95:5, 90:10, 85:15 三組【基重= 50(g/m²)、2.0%(APAM)】和銅箔皆裁製成試片大小為 50(mm)×50(mm)，把 3 張原紙含浸樹脂【(FR-4)+ 硬化劑(4%) + 觸媒(0.2~0.5%)】與兩片銅箔上下疊合成銅箔積層板，而此銅箔積層板放入已塗上離型劑之兩膠模內夾附，接著再與兩預熱壓鐵片同時夾附，將其置入烘箱 100(°C)約 2-3 分鐘(熟成時間)後，再將其由烘箱取出，置入熱壓成型機【160(°C)、75(psi)、5(min)】進行熱壓成型過程，最後將此基板進行測試重量、厚度、密度、體積抵抗、表面抵抗、誘電率、誘電正接之比較及分析。

表 3-2 原紙熱壓成銅箔積層板流程圖



結果與討論

第一部分別為 Kevlar : NBKP = 70 : 30, Kevlar : NBKP = 80 : 20, Kevlar : NBKP = 90 : 10 及 100% Kevlar, 並添加了三種不同濃度的分散劑 (1.0%、1.5%、2.0%)。在抗張強度與頂破力方面, 吾人將利用熱重分析儀 (TGA) 來探討纖維漿料中的留存率對於紙張強度的影響。

表4-1.1 1.0%PAM不同配比的物性比較

	70%Kevlar	80%Kevlar	90%Kevlar	100%Kevlar
基重 (g/m ²)	50.25	47.38	46.9	46.7
厚度 (mm)	0.123	0.121	0.120	0.118
密度 (g/cm ³)	0.410	0.392	0.391	0.391
抗張力 (kgf/15mm)	0.28	0.25	0.13	0.10
頂破力 (kgf/cm ²)	4.9	4.7	3.9	3.6
透氣度 (sec/100c. c)	11.5	10.0	9.5	9.1
平滑度 (sec/10c. c)	72	73	90	91

表4-1.2 1.5%PAM不同配比的物性比較

	70%Kevlar	80%Kevlar	90%Kevlar	100%Kevlar
基重 (g/m ²)	50.60	49.40	48.00	47.36
厚度 (mm)	0.122	0.121	0.118	0.117
密度 (g/cm ³)	0.415	0.408	0.405	0.400
抗張力 (kgf/15mm)	0.32	0.27	0.14	0.11
頂破力 (kgf/cm ²)	5.2	4.8	3.8	3.7
透氣度 (sec/100c. c)	12	11	10.6	9.5
平滑度 (sec/10c. c)	73	74	91	93

表4-1.3 2.0%PAM不同配比的物性比較

	70%Kevlar	80%Kevlar	90%Kevlar	100%Kevlar
基重(g/m ²)	51.30	49.93	48.10	47.90
厚度(mm)	0.120	0.118	0.117	0.116
密度(g/cm ³)	0.427	0.423	0.415	0.412
抗張力(kgf/15mm)	0.33	0.29	0.19	0.13
頂破力(kgf/cm ²)	5.3	4.9	4.4	3.8
透氣度(sec/100c.c)	12.5	11.5	10.9	10
平滑度(sec/10c.c)	76	80	93	97

在抄紙方面，NBKP 長纖含量高時，纖維易互相糾結絮凝，導致交織不均。Kevlar 纖維的表面無 OH 基，應屬疏水性纖維，無法藉水的作用產生氫鍵結，所以這裡利用天然纖維 NBKP 之間的鍵結或藉助經打漿帚化後具有的纖毛及彎曲糾結的特性，將 Kevlar 纖維交結在一起，而幫助 Kevlar 纖維留存於紙張中。

看到針葉樹漂白牛皮紙漿(NBKP)較多時，應該會有較多量的長纖維在纖維之間形成緊密的交織，因此就有較多的Kevlar 短纖維留存在紙張中，但當整個漿料中之NBKP漸減少或甚至只有Kevlar時，對槽內的紙料懸浮液來說，由於缺乏NBKP長纖交織地合因此使得短小的Kevlar纖維易於流至網下，使得紙張中的留存率降低，而為了讓紙張的纖維交織變得更均勻更好抄造，故於紙料中分別添加不同量的分散劑。其作用原理為讓纖維之間產生電荷相斥，而使纖維分散更均勻因Kevlar：NBKP=70：30的漿料配比時基重比較重、保留較佳，使得密度較大；而在100%Kevlar的漿料配比時基重較小，再者纖維間較緊湊，因而厚度也較薄，使得密度略小而Kevlar49的加熱減重情形為300℃時小於1%，所排放出來的是水與二氧化碳，直到490℃後才有大量的熱重損失，我們可以依此根據來判斷NBKP與Kevlar於我們抄造紙張中的留存率，進而探討是否NBKP的添加有助於Kevlar於紙張中的鍵結，提升Kevlar於紙張中的留存率。結果以Kevlar：NBKP=70：30的抗張力、頂破力最佳，隨著NBKP的量減少而降低。而於抗張力與頂破力方面的強度依序為Kevlar：NBKP=70：30 > Kevlar：NBKP=80：20 > Kevlar：NBKP=90：10 > Kevlar：NBKP=100：0。由於頂破力的強度也跟纖維之間的氫鍵結合能力有關，因此具有較多長纖維的抄造原紙，自然具備有較大的頂破強度。

參考文獻

- (1) 程東益，銅箔基層板用原紙之製造研究，中國文化大學造紙所碩士論文，P. 10~P. 12(1993)
- (2) 羅豪偉、曾傑琳、李瓊桂，耐熱絕緣基層板用原紙之製造研究，漿紙技術 Vol. 3 No. 2, P. 37~P. 43(1999)
- (3) 廖本瑞，電子用化工材料，高立圖書有限公司
- (4) 日本特許出願公關 第 131892 號(2001)
- (5) 日本特許出願公關 第 123389 號(2001)
- (6) 西村邦夫、平川薰，印刷回路學會誌 5(1):21(1990)
- (7) 楊宜豐，防彈衣回收 Kevlar 纖維濕式抄造紙張之研究，中國文化大學材料科學與製造研究所碩士論文〈2003〉
- (8) 楊福順，利用克維拉嫌為製造電子用基層版可行性之研究，中國文化大學材料科學與製造研究所碩士論文〈2003〉