

貳、理論與文獻回顧

印刷電路板是以銅箔基板（Copper-Clad Laminate 簡稱 CCL）做為原料而製造的電器或電子重要機構元件，基板製造業是半導體、光電產業的基礎工業，由介電層樹脂(Resin)、纖維 (Fiber) 及高純度的導體（銅箔 Copper foil）二者所構成的複合材料（Composite Material）所以此章節以三大重點分析 Resin、Fiber 以及 PCB 的簡介以及特性分析。

2-1-1 基層電路板之簡介

印刷電路板（PCB）是依電路設計，將連接電路零件的電氣佈線繪製成佈線圖形，然後再以設計所指定的機械加工、表面處理等方式，在絕緣體上使電氣導體重現所構成的電路板。該類產品的作用是將各項電子零件以電路板所形成的電子電路，發揮各項電子零組件的功能，以達到信號處理的目的。因此印刷電路板設計品質的良劣，不但直接影響電子產品的可靠度，亦可左右系統產品整體的性能及競爭力。

而銅箔基板（CCL）則是製造印刷電路板之關鍵性基礎材料，係利用絕緣紙、玻璃纖維布或其他纖維材料經樹脂含浸的黏合片疊和而成的基層板，在高溫高壓下於單面或雙面覆加銅箔而得名。而電路板

的製造過程是應用印刷、照相、蝕刻及電鍍等技術來製造精密的配線，做為支撐電子零件及零件間電路相互接續的組裝基地。因此，高密度化及多層化的配線形成技術成為印刷電路板製造業發展的主流。

PCB 的主要功能是提供上頭各項零件的相互電流連接。隨著電子設備越來越複雜，需要的零件越來越多，PCB 上頭的線路與零件也越來越密集。板子本身的底座是由絕緣隔熱、且無法彎曲的材質所製作成。在表面可以看到的細小線路材料是銅箔，原本銅箔是覆蓋在整個板子上的，而在製造過程中部份被蝕刻處理掉，留下來的部份就變成網狀的細小線路了。這些線路被稱作導線或稱佈線，以提供 PCB 上零件的電路連接。

2-1-2 基層電路版之種類

在電子裝配中，印刷電路板是個關鍵零件。它搭載其他的電子零件並連通電路，以提供一個安穩的電路工作環境。

大多數的電子基層版種類可分為三類：

- a. **單面板**: 在最基本的 PCB 上，零件集中在其中一面，導線則集中在另一面上。因為導線只出現在其中一面，所以我們就稱這種 PCB 叫作單面板 (Single-Sided)。因為單面板在設計線路上有許多嚴格的限制

(因為只有一面，佈線間不能交叉而必須繞獨自的路徑)，所以只有早期的電路才使用這類的板子。



圖 2- 1 單層版表面

b. **雙面板**:這種電路板的兩面都有佈線。不過如果要用上兩面的導線，必須要在兩面間有適當的電路連接才行。這種電路間的「橋樑」叫做導孔 (via)。導孔是在 PCB 上，充滿或塗上金屬的小洞，它可以與兩面的導線相連接。因為雙面板的面積比單面板大了一倍，而且因為佈線可以互相交錯 (可以繞到另一面)，它更適合用在比單面板更複雜的電路上。

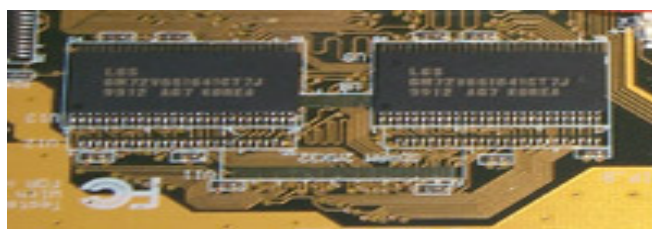


圖 2- 2 雙層版的表面

c. **多層板**:為了增加可以佈線的面積，多層板用上了更多單或雙面的佈線板。多層板使用數片雙面板，並在每層板間放進一層絕緣層後黏

牢（壓合）。板子的層數就代表了有幾層獨立的佈線層，通常層數都是偶數，並且包含最外側的兩層。大部分的主機板都是 4 到 8 層的結構，不過技術上可以做到近 100 層的 PCB 板。大型的超級電腦大多使用相當多層的主機板，不過因為這類電腦已經可以用許多普通電腦的群組代替，超多層板已經漸漸不被使用了。

剛剛提到的導孔，如果應用在雙面板上，那麼一定都是打穿整個板子。不過在多層板當中，如果您只想連接其中一些線路，那麼導孔可能會浪費一些其他層的線路空間。埋孔（Buried Vias）和盲孔（Blind Vias）技術可以避免這個問題，因為它們只穿透其中幾層。盲孔是將幾層內部 PCB 與表面 PCB 連接，不須穿透整個板子。埋孔則只連接內部的 PCB，所以光是從表面是看不出來的。

多層板 PCB 中，整層都直接連接上地線與電源。所以我們將各層分類為訊號層（Signal），電源層（Power）或是地線層（Ground）。如果 PCB 上的零件需要不同的電源供應，通常這類 PCB 會有兩層以上的電源與電線層。⁽⁵⁾

上段介紹為各種類基層版之結構，而若依照其各疊合層次使用方式的話，又會有以下幾種的區別：

1. 單面 PCB

單面 PCB 基板材質以絕緣紙含浸酚醛銅積層板（酚醛基板當底，上鋪銅箔）或環氧樹脂（Epoxy resin）銅張積層板為主。大部分使用於收音機、AV 電器、暖氣機、冷藏庫、洗衣機等家電產品，以及印表機、自動販賣機、電路機、電子元件等商業用機器，優點是價格低廉。

2. 雙面 PCB

雙面 PCB 基板材質以玻璃纖維布或紙含浸環氧樹脂銅箔積層板、銅張積層板或絕緣紙含浸環氧樹脂銅箔積層板為主。大部分使用於個人電腦、電子樂器、多功能電話機、汽車用電子機器、電子週邊、電子玩具等。至於 Glass 苯樹脂銅張積層板，Glass 高分子銅張積層板由於高頻特性優良，大多使用在通信機器、衛星廣播機器、集移動性通信機器，當然成本也高。

3. 3~4 層 PCB

此類基板材質主要是 Glass-Epoxy 或苯樹脂。用途主要是個人電腦、Me(Medical Electronics，醫學電子)機器、測量機器、半導體測試機器、NC(Numeric Control，數值控制)機、電子交換機、通信

機、記憶體電路板、IC 卡等。最近也有玻璃合成銅張積層板當多層 PCB 材料，主要著眼於其加工特性優良。

4. 6~8 層 PCB

此類 基板材質仍是以 Glass-Epoxy 或 Glass 苯樹脂為主。用於電子交換機、半導體測試機、中型個人電腦、EWS(Engineering Work Station，工程型工作站)、NC 等機器。

5. 10 層以上的 PCB

基板以 Glass 苯樹脂材料為主，或是以 Glass-Epoxy 當多層 PCB 基板材料。這類 PCB 的應用較為特殊，大部分是大型電腦、高速電腦、防衛機器、通信機器等。主要是因其高頻特性、高溫特性優良之故。

6. 其他 PCB 基板材質

其他 PCB 基板材料尚有鋁基板、鐵基板等。將電路在基板上形成，大部分用於回轉機（小型馬達）汽車上。另外還有軟性 PCB（Flexible Printed Circuit Board），電路在分子、多元酯等為主的材料上形成，可作為單層、雙層，到多層板都可以。這種軟性電路板主要應用於照相機、OA 機器等的可動部分，及上述硬性 PCB 間的連接或硬性 PCB

和軟性 PCB 間的有效連接組合，至於連接組合方式由於彈性高，其形狀呈多樣化。⁵⁾

下表 2-1 為各銅箔基層板依照其使用基材以及樹脂之不同所產生的等級區分，而此次研究所使用方式為 FR-4 等級，其具有：在溫度提升時有高度之機械應力，具有優良之耐熱強度，這些材料在極廣之溫度範圍下均具有優良之尺寸安定性。

表 2- 1 銅箔積層板的等級

等 級	基 材	樹 脂	特 性
G-10	玻璃纖維布	環氧樹脂	高級電氣產品用之電氣特性
FR-1 ~ FR-3	紙	難燃酚膠	具 XP 級之電氣性質
FR-4	玻璃纖維布/紙	環氧樹脂	G-10 之耐燃型
CEM1	玻璃纖維布/紙	環氧樹脂	耐燃型、複合材料
CEM3	玻璃纖維不織布	環氧樹脂	耐燃型、複合材料

2-1-3 基層電路版之製作方式

基板含浸的程序大致上包含三步驟：

第一部份為接著劑的含浸(或塗佈)：均勻地將接著劑分佈至基質的表面(或內部)是這一程序的重點。因接著劑量需求的不同，塗佈可允表面塗佈和內部含浸二種；表面塗佈顧名思義，可使用如滾軋法將接著劑塗於基質表面，而這也是最常使用的方法，其它尚有壓榨法和噴霧法等。在接著劑的滲透能力方面均有不同的效果。含浸方面最主要為桶(槽)式上膠法和機外飽和含浸法二種。

第二為貼合：如字義所示，將數層已經接著劑處理之基質堆疊在一起，然後施以壓力使層與層間能緊密接觸；在此步驟之前，要先讓接著劑達到成熟的階段。

第三為發揮接著劑的功效：因使用接著劑型式不同，處理的方法也不會一樣，但不外是加熱、冷卻或加觸媒使之反應熟化之外加條件等。這三步驟，除了接著劑的塗佈是第一步驟外，貼合和發揮接著劑的功效二步驟間並無明顯和一定的先後順序，常常是在貼合時即進行接著劑的熟化工作。

◆ 壓吸：

壓吸是為了使處理劑能均勻且飽和地滲透於被處理物內，但是壓吸要考慮另外兩點：

甲、因為處理劑與水(溶劑)對纖維的親和力不同，常會造成選擇性的吸收，使得處理劑及(溶劑)的初始比例在被處理物內部遭到改變。

乙、在絞壓時的均一滲透被處理物內部有無數的空孔，將被處理物以處理劑浸濕，被處理物表面雖然已經濕潤，但是處理劑進入被處理物內部卻被空氣所阻。若被處理物經強度絞壓，驅除被處理物內部的空氣，當被處理物去除外力之際，將以極大之量吸收處理劑並擴散至被處理物內，形成均一的滲透。處理劑通常以橡膠製滾筒之壓吸機行之，若滾筒對被處理物絞壓之壓力不一，則加工效果將發生不均一的現象⁽¹⁰⁾。

◆ 熟成：

熟成表被處理物經樹脂液含浸之後，以預備乾燥去除水分，使被處理物經熱壓成板時，不會因為溢膠現象而造成實驗誤差擴大。若以高溫進行熟成，則樹脂會伴隨水分的蒸發而往被處理物表面聚集，造成表面樹脂的現象生成，影響樹脂在被處理物內部的均勻性。⁽¹¹⁾

◆ 壓板理論：

壓板理論的原理亦即利用熱壓機升溫後所產生的高溫，將原先存在紙漿中之水分去除，並使紙漿中之纖維由澎潤狀態回復至乾燥狀態；另一方面，利用熱壓機所提供的高壓力，加強纖維與纖維之間的

交錯與重疊，藉此造成纖維板內部高密度之緻密結構。故纖維板需仰賴熱壓機之高溫、高壓方能順利成型。熱硬化型樹脂積層板之製造方法是為了補救熱硬化性樹脂在硬化時的脆性，因此常用一些柔軟且耐用的纖維材質作為底板，而此等纖維材質就稱為基材。基材可用紙、布、玻璃纖維布及玻璃絨等，而經含浸樹酯後重疊加熱加壓硬化成為板狀的複合材料，稱為積層板⁽¹⁾。

2-2 纖維的發展

在 PCB 版中，最重要的組合元件材料當屬纖維(Fiber)，纖維的特性以及其混成的效果，這幾乎可代表了 60%左右的 PCB 的效能，故此篇本節中當以克維拉纖維來做分析與探討，以了解此次實驗所能做的初估效能

2-2-1 克維拉纖維(Kevlar)的發展

杜邦公司於 1927 年開始開發尼龍纖維，利用合成方法製造纖維，使得人類在衣著纖維的取得，不再會是只有仰賴自然界，這也開拓了合成纖維材料應用於紡織工業的新領域。1960 年杜邦公司發展出另一種與傳統纖維特性全然不同的纖維稱” Kevlar” ，經過漫長的研究工作，終於在 1973 年由 Federal Trade Commission 通過

了”Aramid”的新名詞，並由 Textile Fiber Products Identification Act 將其定義為一種纖維狀聚醯胺高分子物質，其主鏈含有 85% Aramid Linkage 與兩個 Aromatic Rings 結合在一起。此種新纖維由於具有耐高溫、高強力及高彈性模數的特性，在工業上已逐漸開始應用，此種新纖維的應用勢必造成纖維工業另一種衝擊。

芳香族聚醯胺纖維 (Aromatic Polyamide Fiber)，是指分子鏈上至少含有 85% 的直接與兩個芳香環相連接的醯胺基團的聚醯胺經溶液分絲所得到的合成纖維，在早期稱 Aramid 纖維。在開始連串全芳香族聚醯胺實驗規模之研究時，實驗上不能掌握對住型全芳香族聚醯胺在製程及加工上的突破，因其熔解溫度過高無法熔融加工，而且又無適當的溶劑能予以抽絲。此時，一名女研究員將 Kevlar 置入濃硫酸中，發現此高分子相當穩定，並可溶解大部分。另一方面 Stephanie Luise Kwolek 發現 PPTA 分子(亦即通稱之 Kevlar)在特定條件下可形成液晶溶液(Liquid Crystalline Solutions)之特性。在液晶態下，分子具有高度的傾向性，由此所抽出的纖維具有高度傾向性以及伸展鏈的型態(Extended Chain Morphology)，因此可得高強度的纖維。其直徑大小約為 $12\mu\text{m}$ 。⁽⁸⁾ 醯胺單體為 Para-Phenylene terephthalamide (PPTA)。在纖維的重複單位 (Repeating Unit) 裡，包括醯胺基 (Aramide Group) 及芳香環

(Aromatic Ring)，其中的芳香環，是使纖維具有高勁度以及極佳的化學、熱安定性等性質。PPTA 係由 Terephthaloyl Chloride 與 p-phenylene diamine 在適當溶劑之下依計量縮合聚合而得，通常我們所使用的最佳溶劑 NMP(N-methyl pyrrolidone) 與 HMPA(Hexamethyl Phosphoramide)之混合系統或 NMP 添加金屬鹽類(如氯化鋰、氯化鈣等)系統，聚合程序中產生的 HCl 以 NaOH 中和。

圖 2-3 為 Du Pont 與 Akzo/Enka AG 所採用之合成反應為獲得高分子量 PPTA 之製備，篩選與精製高純度之二胺體(大於 99.5%)，二氯醯物(大於 92.5%)及低含水量(小於 0.05%)的溶劑是相當重要的關鍵。以 Du Pont 之 Kevlar 纖維為例，其聚合度 n 值約為 100，平均分子量為 25000 左右。由於最終產物是固狀物，所製得之聚合體必須自溶劑中分離出，然後加以乾燥，聚合物再行溶解並配製呈液晶相溶液後紡製成狀纖維^[9]。

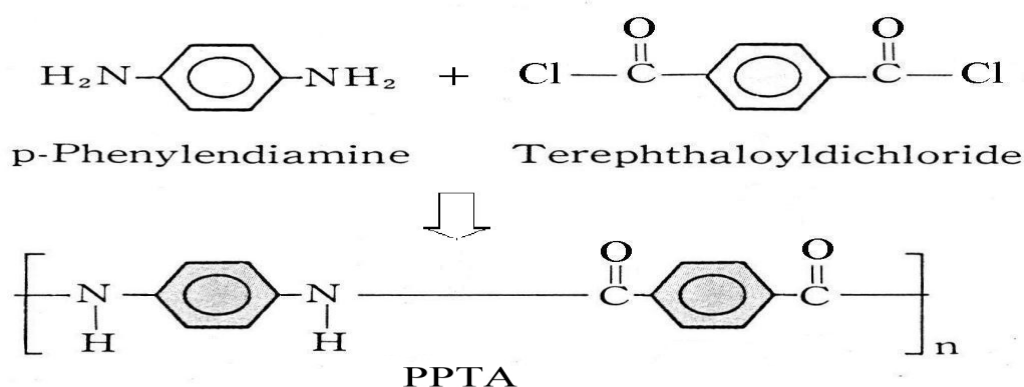


圖 2- 3 PPTA 高分子之合成反應⁽⁶⁾

Kevlar 纖維是一種主鏈聚醯胺的芳香族高分子纖維，具有高強度、超模數(Modulus)及高耐熱性的優點。Kevlar 纖維是由具有高度方向性的柱狀(Rod-like)分子所構成。其堅硬的線性芳香族高分子鏈的排列裂方向和纖維縱軸是一致的，而纖維橫向則靠分子間醯胺基(-CO...HN-)所形成的氫鍵來維繫，因此克維拉纖維具有很高的縱向強度，但其橫向強度則較低，如圖 2-4 所示。

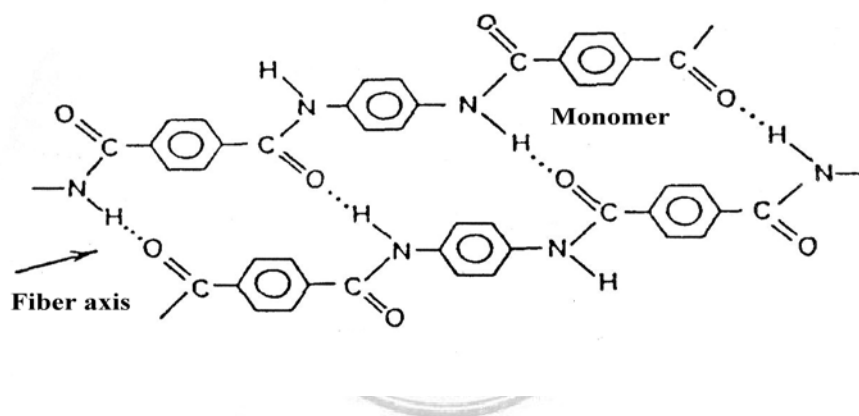


圖 2- 4 Molecular ordering of polyaramid Kevlar molecules in a crystal lattice⁽⁶⁾

至此，抽絲研究即加速展開。1966年Du Pont申請首篇Kevlar高強力高係數纖維製造專利。起初，此類纖維之用途為防彈頭盔及輪胎等橡膠產品之補強方面。至1974年Du Pont又在美國維吉尼亞州Richmond市設廠生產高強力Kevlar輪胎腺，年產量達2700噸，自從芳香族聚醯胺纖維問世以來，蘇俄、日本、西歐等國家也都進行了大量

的研製工作。國外同類纖維還有西德-荷蘭Enka公司的Twaron纖維，蘇俄的Apmoc、CBM纖維，日本的Technora纖維等。由芳香族聚醯胺纖維製成的芳香族聚醯胺纖維紙蜂窩芯材有Nomex和Korex。

這種纖維具有很低的熱膨脹系數，圖2-5為多層印刷電路板構成用材料及其膨脹係數比較圖。而以強力十足且質輕的特性，用普通的紡織機加工紡織成各種縫線、繩索、布、三維立體紡織物等。由它製成的層壓板比玻璃纖維層壓板輕25%-30%。

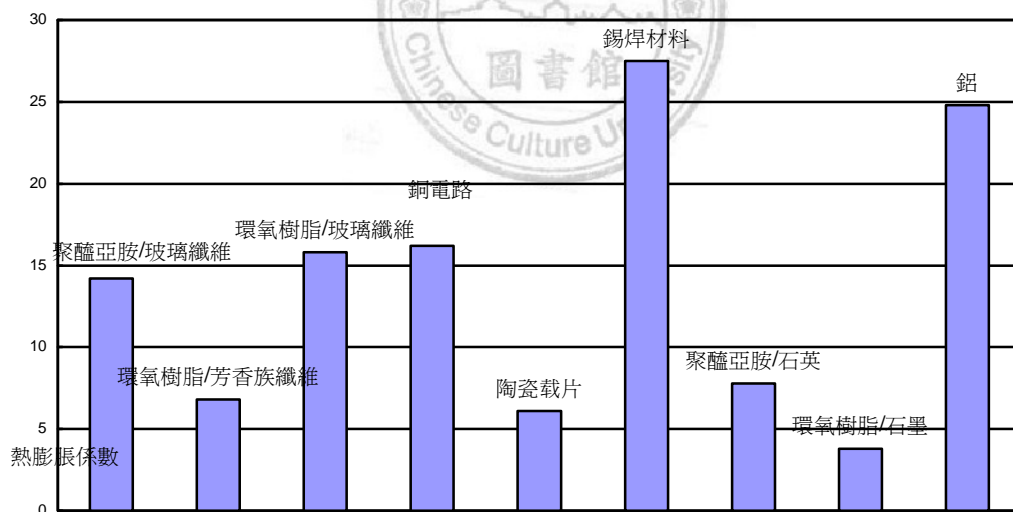


圖 2- 5 多層印刷電路板構成用材料及其膨脹係數比較圖^[7]

表 2- 2 各國芳香族聚醯胺纖維的比較⁽³⁾

商品名称	生产国家	纤维直径/ μm	比重/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	热膨胀系数/ $1 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$
Kevlar29	美国	12	1.45	2800	63	2.5	
Kevlar49	美国	12	1.44	3620	134	2.5	-2.8
Kevlar149	美国		1.47	3830	176	1.45	
Nomex	美国	4	1.57	700	14~17.5	22	
CBM	俄罗斯		1.43	2800~3500	80~120	2~4	
Twaron	西德、荷兰		1.44	3000~3100	125	12.3	
Technora	日本	12	1.39	2800~3000	70~80	4.4	-2.6
芳纶 14	中国	12	1.43	2700	176	1.45	0.47
芳纶 1414	中国	12	1.43	2980	103	2.7	0.41

2-2-2 Kevlar 的特性

Kevlar 纖維為一主鏈聚醯胺的芳香族高分子及其結構式為：

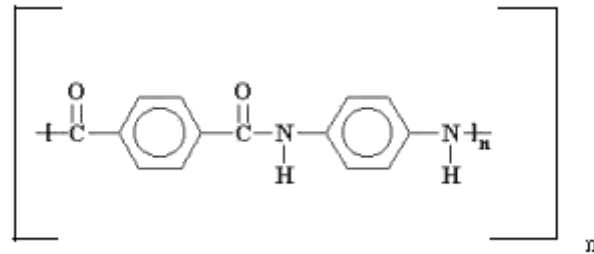


圖 2- 6 Kevlar 纖維之結構式

下列的分析特性，會依照 PCB 的需求做分析，以利於瞭解實驗重點

1. 耐化學性：

大多數鹽類的水溶液不會損壞芳香聚醯胺纖維的強度，雖然在高溫度、高濃度的強酸強鹼底下仍會有強度的減少，不過，對於 PCB 版

的製程而言並不具有威脅性。

2. 物性比較：

由下列表格可得知 Kevlar 纖維與其他纖維比較，對於最常使用在 PCB 版中的玻璃纖維，Kevlar 纖維的比重為玻璃纖維的三分之二，而在環氧樹脂含浸過後的比較方面，原絲為 Kevlar 300kg/mm² 卻也具有高水準的數值，故此方面也是我們會選取 Kevlar 纖維的主要原因。

表 2- 3 Kevlar49/環氧樹脂材料的性能

項目	拉伸 強度	拉伸 模數	壓縮 強度	介電 常數	損耗矯 正切	熱膨脹 係數
數據	1134MPa	67GPa	232MPa	3.46	0.013	$3.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-2}$

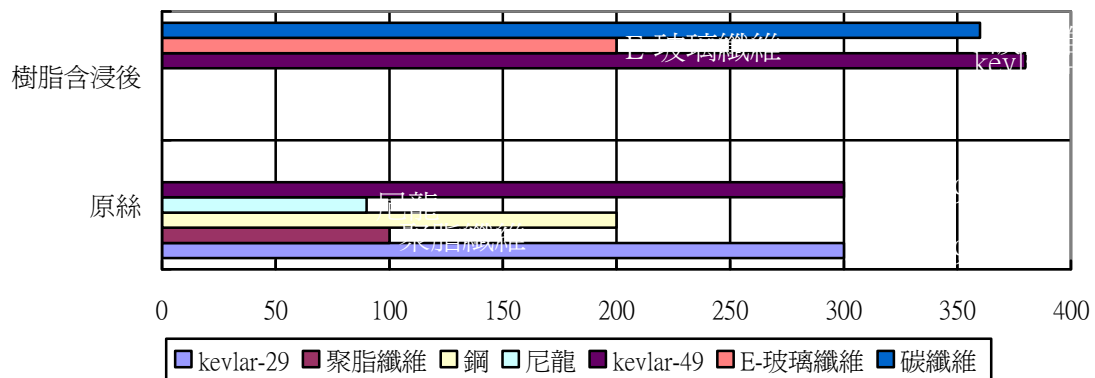


圖 2- 7 各材料含浸前與含浸後的拉伸強度比較圖

3. 熱性質：

在熱裂解方面 kevlar 有極佳的熱安定性，在 300~500°C 間排放出的 CO₂ 和 H₂O，500~540°C 間排放的是對位苯二胺 (p-phenylenediamine)、苯基氰 (Benzonitrile)、苯胺 (Aniline) 苯醯替苯胺 (benzanilide)、正-4-氨基苯苯醯胺 (N-4-aminophenyl benzamide)，從排放的物質中，可判定 500°C 是熱裂解的起始點⁽¹¹⁾，熱分解溫度與溫度的上升速度根據暴露時間的長度變化。(以 10°C/分升溫) 做成的時候在空氣中，427°C 在 482°C (800F-900F) 氮中，大約 538°C (1000 F) 圖 2-8、2-9 表示在空氣中和氮中的 Kevlar 49 的熱重量分析 (TGA) 結果。

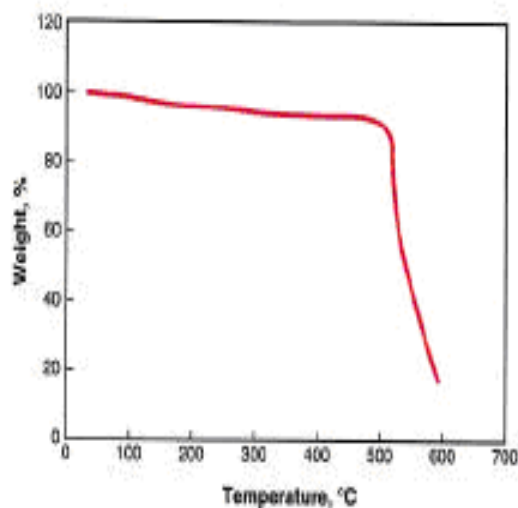


圖 2- 8 空氣中 Kevlar TGA 的結果⁽¹²⁾

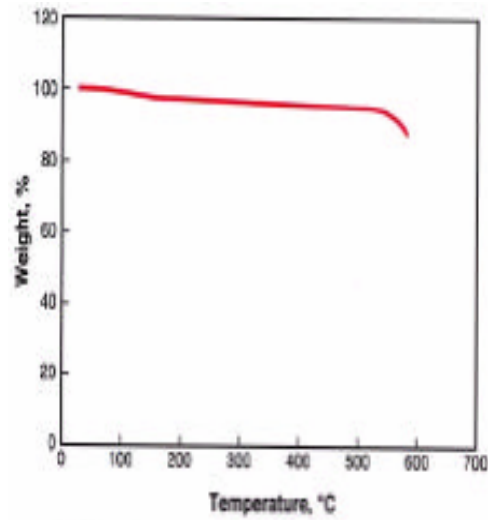
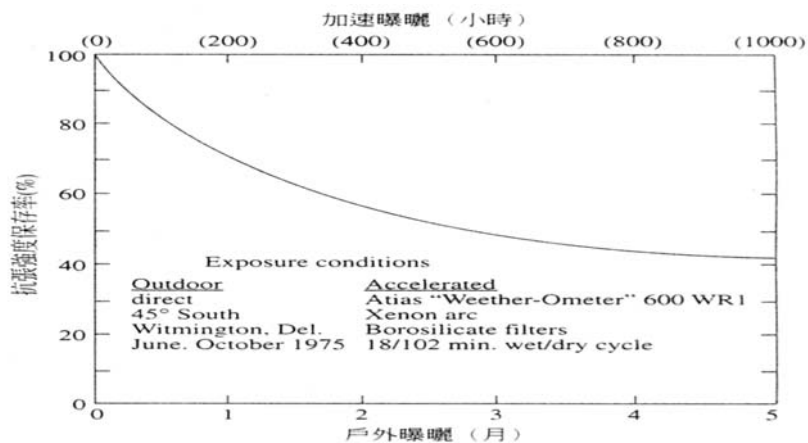


圖 2- 9 氮中 Kevlar TGA 的結果⁽¹²⁾

4. 耐候性：

芳香族聚醯胺對於紫外線的照射、以及輻射線的威脅與其他高分子聚合物一樣敏感，下列圖示為 Kevlar 在利用日光加速照射下經由 168~336 小時造成強度降低 5-16%，因此芳香聚醯胺類產品的儲存必須遠離有害紫外線光波。下表 2-4 1500 丹尼 Kevlar 試驗結果⁽¹³⁾

表 2- 4 丹尼 Kevlar 試驗結果



2-2-3 Teflon 纖維演進

1938 年，普郎凱特 (Roy J. Plunkett) 還是杜邦公司 (Du Pont Company) 的新進化學研究人員，當時公司及通用汽車 (General Motors) 製造了一種化學名稱為四氟二氯乙烷的氟氯甲烷 (tetrafluorodichloroethane)，以冷媒 1 1 4 來稱呼。不幸的是，冷媒 1 1 4 雖然有效卻不易製造，導致價格不菲。普郎凱特等科學家的工作，就是要以化學工程師和設計師的身分，找出更容易生產，也更省錢的新冷媒。而普郎凱特試圖讓四氟乙烯 (Tetrafluoroethylene, TFE) 和氫氯酸 (Hydrochloric acid) 一起反應來製造新冷媒，由於四氟乙烯不便宜，於是他小心翼翼地放在加壓金屬容器並用乾冰保存，使該物質保持在液態，直到需要它時才以氣體存在。為了在每個容器中保存特定分量的四氟乙烯，並了解有多少將與氫氯酸混合，因此在每次使用前、中、後都仔細秤容器的重量。普郎凱特的助理利伯克 (John Rebok)，在進行第一次實驗時將整罐四氟乙烯擺在天秤上，然後透過管子，與含有酸的容器相連。活塞開了，但一點動靜也沒有。他們知道罐子的內容物根本沒外漏，因為重量跟剛灌滿的時候一樣，於是他們把玩活塞，看是否有殘屑卡在裡面，但似乎並非如此。當活塞整個被取下時，只掉出少許陌生的白色薄片狀物質。

利伯克確信，罐子的重量暗示四氟乙烯氣體完全沒有外洩，於是建議將其中一個罐子切開一窺究竟。結果普郎凱特和利伯克看見在圓柱體的內壁，覆蓋著一層滑滑的白色粉末，顯示它的溶點極高且具化學惰性，換言之不會跟任何物質起作用。顯然地，把罐子放在乾冰上導致壓力和溫度的結合，製造出一種名為聚四氟乙烯的聚合物 (Polytetrafluoroethylene 以下簡稱PTFE)，這種無心插柳的新化合物擁有絕佳特性。後來該物質有了比較簡單的名字「鐵氟龍」(Teflon)，杜邦公司於一九四五年取得註冊商標^[16]。由於鐵氟龍是由碳原子和氟原子製成，不含氫，所以不會和氧發生反應且氟碳鍵鍵能很高以及氟原子的屏蔽作用，鐵氟龍具有耐熱、耐低溫、耐蝕性、異優的非粘著性及自潤性、低磨擦係數等特性。此外，電氣特性等各方面為塑膠中之最高者。儘管PTFE具有良好的物化性能，但是也存在一些缺陷，如其機械性能較差、線膨脹系數較大、耐潛變性差、易冷流、耐磨性差、壓縮強度、硬度等機械性質、成型和二次加工困難等缺陷。

2-2-4 Teflon 纖維的特性

- 結構：

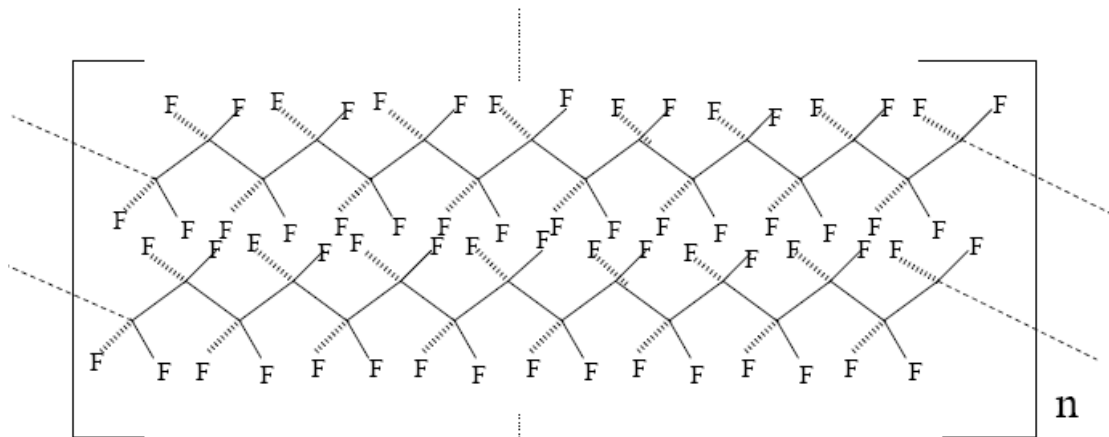


圖 2- 10 Teflon 結構圖

1.物性比較：

高比重、低熱膨脹係數、不燃性、低摩擦係數：PTFE 材料相互之間的摩擦係數為 0.1~0.2，與金屬間的干摩擦係數為 0.2~0.3，有液體潤滑的情況下為 0.02~0.04，其動靜摩擦係數都比較小，且其始動摩擦係數與動摩擦係數幾乎一樣，突出的非黏著性與優異的自潤滑性：PTFE 材料表面具有突出的表面自潤滑性，幾乎所有黏性物質均不能黏附到它的表面上去。因該分子外圍的氟是造成鐵氟龍表面光滑的原因，而緣由是氟原子幾乎對所有物質都產生排斥所形成的，極小的吸水率等特點。下表 2-5 為 Teflon 之物性。

表 2- 5 Teflon 之物性表^[17]

比重	2.13~2.20
伸張強度 (Mpa)	13.7~34.3
伸長率 (%)	200~400
彎曲彈性率 (Mpa)	0.34~0.62
連續使用溫度 (max, °C)	260
荷重變形溫度 (°C, 451kPa)	121
體積電阻率 (Ω-cm)	>10 ¹⁸
介電常數 (1kHz)	<2.1
消耗因數 (1kHz)	<0.0002

2.熱性質：

良好的熱穩定性：裂解溫度在 400°C 以上，耐高溫長期使用溫度達 200°C；耐低溫在-100°C 以下仍柔軟，因此，它能夠在-200°C ~ 300°C 溫度範圍內正常工作。

3.電性質：

高絕緣體積電阻率，而且介電性能幾乎與溫度及頻率的變化無關，且耐電弧性很高，表示有良好的電絕緣性。且在廣泛範圍下消磨因子(dissipation factor)非常低高溫高頻電子儀器的絕緣、可撓電纜、高級印刷線路板，有壓電壓熱性能材料。^[17]

4.耐化學性：

由於分子架構中含有氟原子等原素，Teflon(PTFE)表現出高度化學穩定性，具有很好的化學惰性，強酸、強鹼或強氧化劑及有機溶劑等對它均不起作用。使用性能和耐腐蝕性能優于酚醛膠泥、搪瓷製品，襯玻璃製品和不鏽鋼等材料。尤其是使用在強氧化劑存在的場合，使用壽命較上述材料可提升一至數倍，能經得起各種腐蝕介質的考驗。在已使用過程的介質中，有溴、苯、甲醛、鹽酸、鹽酸鹽、50%硫酸、12%NaSCN、HSCN、異丙醚、22%NaOH、氯苯水，對苯磺酸、99.5%氯氣、95~90%叔丁基次氯酸鹽、0.51%游離氯、11~12%氯丙醇水溶液(PH=2~3)、氯丙醇、氯丙酮BB一二氯異丙醚、二氯丙烷、100%苯、次氯酸、CCl₄等。在各種腐蝕性介質同時存在的情況下，即使160°C左右也可使用。例如，666氯化液中含有苯(100%)、次氯酸、鹽酸等各種腐蝕介質，既有強有機溶劑，又有強的氧化性介質，還有強酸

等，除Teflon以外，難找到一種合適的材料能同時耐這些介質交替或同時腐蝕。由於腐蝕造成的損失是相當驚人的。腐蝕問題是國內外都存在著的嚴重問題。因此，已引起了人們普遍重視。合金、陶瓷、石墨、橡膠、玻璃等材料由於性能上的某種缺陷，對於那些條件苛刻的溫度、壓力和介質等共同存在的情況，很難滿足其要求，然而PTFE材料經過特殊加工後卻能成為同時滿足這些要求的較理想^[17]。

5.耐燃性：

要使 PTFE 可以在大氣中持續燃燒，必須在空氣中氧氣的含量要到 95%(LOI=95%)才足以支持，是以知聚合體中極限氧氣指數最高者，故 PTFE 在大氣中為不可燃的^[18]。

6.耐候性：

而 Teflon 材料不吸收紫外線，而且具有高度的抗氧化性，因此 PTFE 具有高度的耐候性。于 1973 年首次應用于美國加利福尼亞拉維思學院一個學生活動中心的屋頂上。經過 20 多年的考驗，材料還保持著 70%~80%的強度，仍然透光並且沒有褪色，拉維思學院膜架構的使用經驗表明 PTFE 面層的玻璃纖維織物不但有足夠的強度承受張力，在使用功能上也具有很好的耐久性。

7.低表面自由能：

PTFE 的表面自由能(表面張力)約為 19dyn/cm，是以知的固態物質中最低的一種。因此極少數的液體可以在 PTFE 光滑的表面上展開，僅表面張力低於 20dyn/cm 的乙醚、乙烷、乙醇、異戊烷…等水溶液，才可濕潤其表面^[18]。

2-3 樹脂分析

材料的耐熱性通常可以用玻璃轉移溫度(Tg)來表示，Tg 越高表示材料越耐熱。一般常被使用測量玻璃轉移溫度的方式有三種：TMA 法、DSC 法及 DMA 法。此三種方法所測出的 Tg 點大小分別為

TMA 法<DSC 法<DMA 法。而在使用基層板材料時，通常都以 DMA 所測量到的 Tg 點當做重要參考依據⁽⁴⁾。目前在電子產業中，主要使用熱固性及熱塑型樹脂，如下表所

表 2- 6 各樹脂的 Tg 點及介電常數⁽⁴⁾

熱固性樹脂			熱塑型樹脂				
種類	Tg(TMA)	介電常數	種類	Tg(TMA)	Tm	介電常數	
聚醯亞胺	耐熱環氧樹脂	150~180 °C	4~4.3	PTFE	25°C	323°C	2.1
	BT	170~210 °C	3.0~3.3	LCP	70~80°C	290~350 °C	2.8
	BMI 聚醯亞胺	250°C	3.8	PEEK	180°C	335°C	3.3
	氰酸酯樹脂	250~290 °C	2.9~3.1	PPE/PPO	210°C	260°C	2.6

印刷電路板常使用之耐熱性材料為「有機之玻璃布基材環氧樹脂銅箔基板」及「紙基材苯酚樹脂銅箔基層版」是價格低廉最常用的基板。以環氧樹脂為主的 PCB 基板，目前測得的耐熱性質可達到 180°C 左右，雖然已經可稱做是耐熱性機版，不過其 Tg 點仍偏低，如要作成高耐熱型基版，Tg 值須大於 210°C 以上才可稱作高耐熱型基板料。而目前用以提昇樹脂耐熱性的方法有：

1. 使用多官能基環氧樹脂，以具有三個、四個或更多官能基的環氧樹脂取代傳統雙官能基環氧樹脂，或是使用多官能基硬化劑，藉由交聯提高環氧樹脂的耐熱性質，但卻也因此會容易增加吸

濕性、使電器絕緣性下降，在兩者之間，亦須取得平衡。

2. 將剛硬結構導入環氧樹脂結構中，例如 Biphenyl、Naphthalene 以及雙伍雙烯環(Dicyclopentadiene)，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。

3. 使用高功能性樹脂改善環氧樹脂：此類是以高功能性樹脂如 BT 樹脂、氰酸酯樹脂(Cyanate Ester)、聚亞醯胺樹脂等改善環氧樹脂，所得之 Tg 普遍高於傳統環氧樹脂，對於尺寸安定性有極大幫助，但是由於其價格過於昂貴，所以目前只試用在特殊規格材料內。

銅箔基版為當前實驗的重點，用環氧樹脂製作的銅箔基版，其能力如下圖所示，在各大廠的製作下，我們可得知在剛剛所討論的 Tg 點大多數的 CCL 皆能達到 175 左右的溫度，其 D_k 也皆有 4.5 的成績，最低可達到 4.3(由 Ri sho CS-3287)， D_f 也可達到 0.01 的標準，這也將會是實驗中期望所必須突破的目標，除了重要的 D_f 、 D_k 之外，底下還有各項的數值，如：**Flexural Strength**、**Peel Strength**、**Water Absorption** 皆可當做實驗之參考數據，希望能從中有所突破與進展

(4)

表 2- 7 各基層版特性比較⁽²⁰⁾

Company	Mitsubishi Gas' s CCL-HL-832	Hitachi MCL-E-679	Matsushita R-1755T MEGTRON	Toshiba TLC-W-556M	Sumitomo ELC-4781	Risho CS-3287
Tg(°C)	180 (TMA)	173~183 (TMA)	175 (TMA)	160~170 (TMA)	175 (TMA)	170 (TMA)
α (ppm/°C)	55	50~60	32~37	51	50	
D _K	4.5	4.7~4.8	4.8	4.8~5.0	4.6	4.3
D _F	0.0068	0.013~0.015	0.011	0.010~0.0017	0.017	0.019
σ_s	---	---	---	1~5*10 ¹⁴	2*10 ¹⁴	1*10 ¹⁴
σ_v	---	---	---	1~5*10 ¹⁵	2*10 ¹⁵	5*10 ¹⁵
Flexural Strength	50 (Kg/m ²)	24~26 (Gpa)	2500 (Kn/cm ²)	440~540 (Mpa)	540 (N/mm ²)	600 (N/mm ²)
UL-94	V0	V0	V0	V0	V0	V0
PeelStrength (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)
Water Absorption	0.3% (85°C /85RH)	0.55~0.65% (PT 5h)	0.27% (PCH1.5H)	0.4% (PCH 2h)	0.06% (D-24 /23)	0.1% (D-24 /23)

2-3-1 PCB 常用樹脂的分析

(A)傳統環氧樹脂的組成及其性質：

用於基板之環氧樹脂之單體一向都是 Bisphenol A 及 Epichlorohydrin 用 dicy 做為架橋劑所形成的聚合物。為了通過燃性試驗 (Flammability test), 將上述仍在液態的樹脂再與 Tetrabromo-Bisphenol A 反應而成為最熟知 FR-4 傳統環氧樹脂。

下列為產品之主要成份：

a、單體及低分子量之樹脂：典型的傳統樹脂一般稱為雙功能的環氧樹脂 (Difunctional Epoxy Resin) 為了達到使用安全的目的，特於樹脂的分子結構中加入溴原子，使產生部份碳溴之結合而呈現難燃的效果。也就是說當出現燃燒的條件或環境時，它要不容易被點燃，萬一已點燃在燃燒環境消失後，能自己熄滅而不再繼續延燒。此種難燃材料在 NEMA 規範中稱為 FR-4。此種含溴環氧樹脂的優點很多如介電常數很低，與銅箔的附著力很強，與一般玻璃纖維結合後之撓性強度很不錯等。

b、架橋劑(硬化劑)：環氧樹脂的架橋劑一向都是 Dicy，它是一種隱性的 (Latent) 催化劑，在高溫 160°C 之下才發揮其架橋作用，常溫中很安定，故多層板 B-stage 的膠片才不致無法儲存。但 Dicy 的缺點卻也不少第一是吸水性 (Hygroscopicity)，第二個缺點是難溶性。溶

不掉自然難以在液態樹脂中發揮作用。

c、速化劑：用以加速epoxy與dicy之間的架橋反應，最常用的有兩種即 BDMA及2-MI。

d、Tg玻璃態轉化溫度：高分子聚合物因溫度之逐漸上升導致其物理性質漸起變化，由常溫時之無定形或部份結晶之堅硬及脆性如玻璃一般的物質而轉成為一種黏滯度非常高，柔軟如橡皮一般的另一種狀態。傳統FR4之Tg約在 115-120°C 之間，已被使用多年，但近年來由於電子產品各種性能要求愈來愈高，所以對材料的特性也要求日益嚴苛，如抗濕性、抗化性、抗溶劑性、抗熱性, 尺寸安定性等都要求改進, 以適應更廣泛的用途，而這些性質都與樹脂的Tg有關，Tg提高之後上述各種性質也都自然變好^[14]。

(B)難燃性環氧樹脂：傳統的環氧樹脂遇到高溫著火後若無外在因素予以撲滅時，會不停的一直燃燒下去直到分子中的碳氫氧或氮燃燒完畢為止。若在其分子中以溴取代了氫的位置，使可燃的碳氫鍵化合物一份改換成不可燃的碳溴鍵化合物則可大大的降低其可燃性。此種加溴之樹脂難燃性自然增強很多，但卻降低了樹脂與銅皮以及玻璃間的黏著力，而且萬一著火後更會放出劇毒的溴氣，會帶來的不良後果^[14]。

(C) 高性能環氧樹脂：傳統的FR4對今日高性能的線路板而言已經力不從心了，故有各種不同的樹脂與原有的環氧樹脂混合以提升其基板之各種性質，如：

A、Novolac：由Novolac與環氧氣丙烷所形成的酯類稱為Epoxy Novolacs，將此種聚合物混入FR4之樹脂，可大大改善其抗水性、抗化性及尺寸安定性，Tg也隨之提高，缺點是酚醛樹脂本身的硬度及脆性都很高而易鑽孔，加之抗化性能力增強，對於因鑽孔而造成的膠渣(Smear) 不易除去而造成多層板 PTH 製程之困擾。

B、Tetrafunctional Epoxy：另一種常被添加於FR4中的是所謂"四功能的環氧樹脂" (Tetrafunctional Epoxy Resin)，其與傳統"雙功能"環氧樹脂不同之處是具立體空間架橋，Tg較高，能抵抗較差的熱環境，且抗溶劑性、抗化性、抗濕性及尺寸安定性也好很多，而且不會發生像前述Novolac 那樣的缺點。最早是美國一家叫Polyclad的基板廠所引進的。四功能的環氧樹脂比起Novolac來還有一種優點就是有更好的均勻混合。為保持多層板除膠渣的方便起見，此種四功能的基板在鑽孔後最好在烤箱中以160 °C烤2-4小時，使孔壁露出的樹脂產生氧化作用，氧化後的樹脂較容易被蝕除，而且也增加樹脂進一步的架橋聚合，對後來的製程也有幫助。因為脆性的關係，鑽孔要特別注意。上述兩種添加樹脂都無法溴化，故加入一般 FR4 中會降低其

難燃性。

C、以紙做為基材製備積層板主要是與酚樹脂(Phenol Resin)配合使用之狀況為最多，亦有與環氧樹脂 (Epoxy Resin)及聚脂 (Polyester)樹脂使用之實例。以紙做為基材，採用牛皮紙，主要是因牛皮紙具有較佳之加工適性及經濟之因素，可分銅箔用及一般用二個等級。以玻璃纖維為基材與環氧樹脂，聚亞胺(Polyimide)樹脂組合使用，玻璃纖維基材雖可分為很多類，但各種玻璃基材之電氣特性均較紙基材加工適性、物理特性為佳，但相對的價格亦會高出很多⁽¹⁴⁾。

(D)BT/EPOXY 樹脂：BT 樹脂也是一種熱固型樹脂，是日本三菱瓦斯化成公司(Mitsubishi Gas Chemical Co.)在1980年研製成功。是由 Bismaleimide 及 Trigzine Resin monomer 二者反應聚合而成。BT樹脂通常和環氧樹脂混合而製成基板。A、其優點：Tg點高達180°C，耐熱性非常好，BT 作成之板材，銅箔的抗撕強度(Peel Strength)，撓性強度亦非常理想。B、其缺點：鑽孔後的膠渣(Smear)甚少，可進行難燃處理，已達到 UL94V-0 的要求，介質常數及散逸因數小，因此對於高頻及高速傳輸的電路板非常有利。耐化性、抗溶劑性良好、絕緣性佳。B、至於其應用方面：COB 設計的電路板由於 wire bonding 過程的高溫，會使板子表面變軟而致打線失敗。BT/EPOXY 高性能板材可克服此點。BGA, PGA, MCM-Ls 等半導體封裝載板半導體封裝測試中，有兩

個很重要的常見問題，一是漏電現象，或稱CAF(Conductive Anodic Filament)，一是爆米花現象(受濕氣及高溫衝擊)。這兩點也是BT/EPOXY板材可以避免的⁽¹⁴⁾。

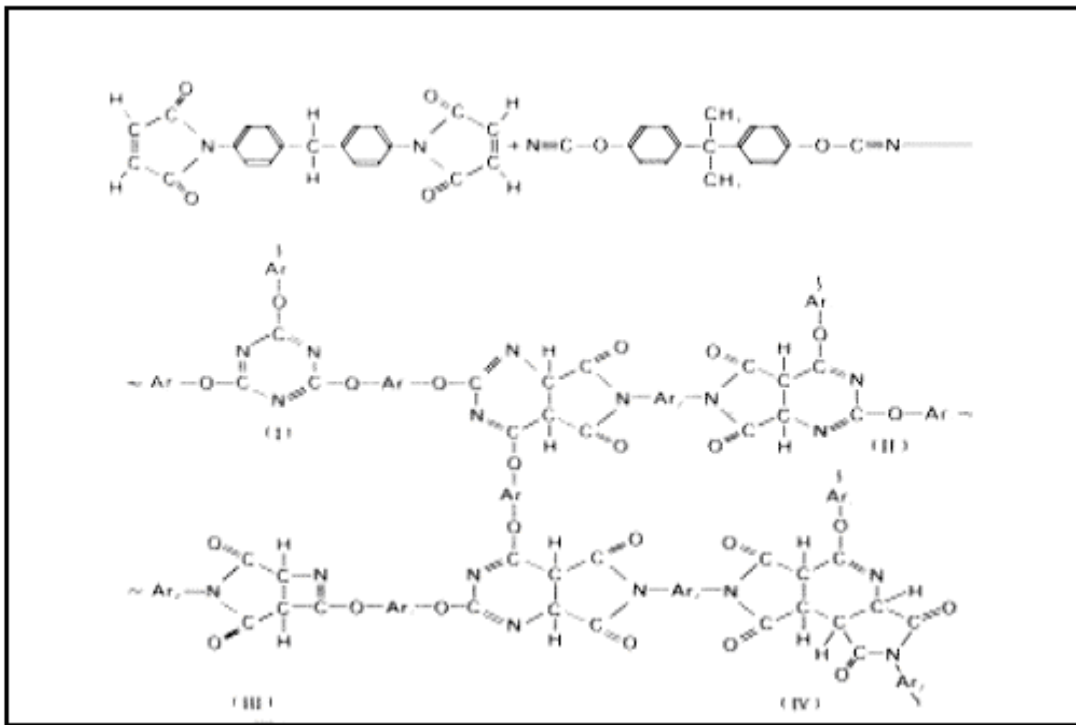
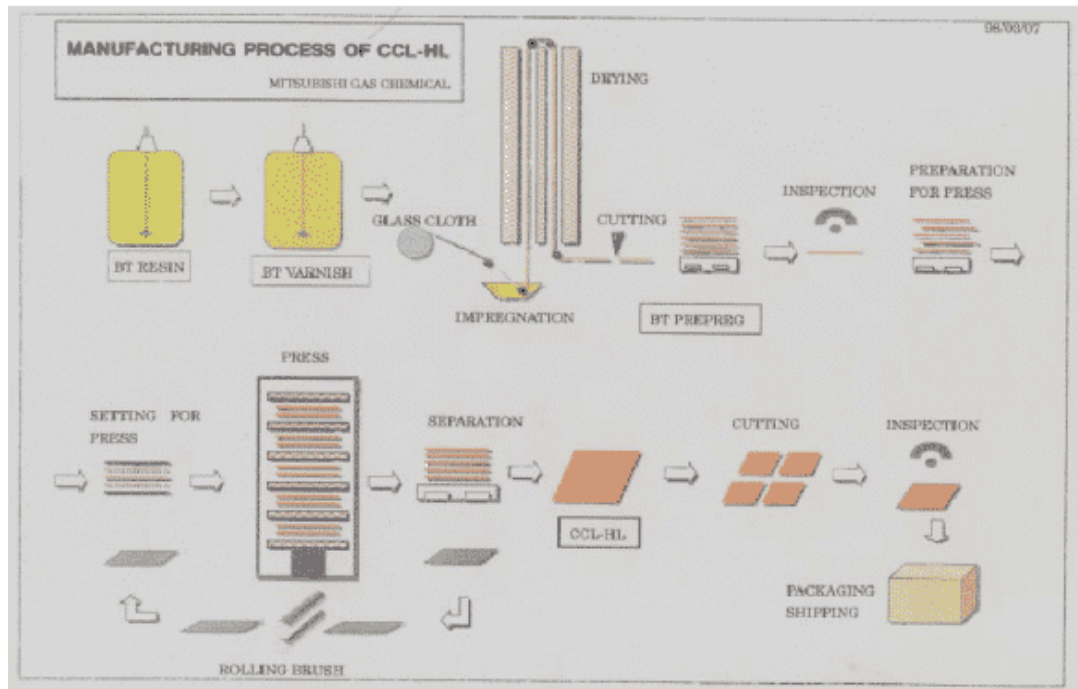


圖 2- 11 BT 樹脂的化學結構⁽¹⁵⁾



資料來源：正儀實業股份有限公司

圖 2- 12 BT 樹脂基板製作過程⁽¹⁵⁾



2-4 阻燃劑運作原理與介紹

在基層板中，除了本身的電性以及物性測試之外，其安全性也是值得注意的一點；一般的高分子樹脂在耐燃性方面普遍都偏低，於是材料如何做出高阻燃化也為重要之關鍵，阻燃劑的運作方式大概可分下列幾種：

1. 吸熱作用：任何的燃燒反應能把時間縮短，則其放出的熱量皆是有限的，所以若能在較短的時間下吸收火焰所放出的熱量，即可降低火焰溫度，也可使其輻射到燃燒表面和作用於以汽化的可燃分子裂成自由基的量也會變少，燃燒的程度也可受到抑制。同理的，在高溫條件下，利用阻燃劑來吸收熱量，那就有機會阻止可燃氣體的產生，也可有效阻止燃燒擴大。
2. 覆蓋作用：在可燃材料裡面加入阻燃劑，使其在高溫下能形成泡沫或玻璃狀物質來隔絕氧氣與熱量，阻止可燃氣體向外逸出，此時即可達到阻燃的目的。
3. 抑制鏈的反應：在燃燒的鏈反應理論中有提到，會燃燒的作用大多來自於自由基，相對的，若能捕捉到自由基，即可抑制火焰傳播，使得燃燒區的火焰密度下降，更使其反應溫度下降，達到阻燃的效果。

4. 不燃氣體窒息作用：當發生燃燒反應時，氣體會分解出可燃氣體以及不可燃氣體兩種，若能將不可燃氣體導入可燃氣體中沖淡其濃度，使其降低到引燃溫度之下，即可阻止燃燒進行，達到阻燃效用。

而若依照阻燃成份的分類，可大約分為：

1. 鹵系阻燃劑: 鹵系方面為 F、Cl、Br、I 等元素，此類型阻燃劑在燃燒時會分解出傳遞自由基的 X 及 HX，HX 能稀釋可燃物裂解時產生的可燃氣體，阻止可燃物與空氣中的氧接觸。

2. 磷系阻燃劑: 此類型阻燃劑主要為利用在燃燒過程中產生了磷酸酐或磷酸，使可燃物脫水碳化，使其阻止或者減少可燃氣體產生，磷酸酐在熱裂解之後還會產生類似玻璃狀的物質覆蓋在可燃物表面，促使表面產生二氧化碳，達成阻燃效果。

3. 氮系阻燃劑: 氮系的化合物燃燒交聯後會產生碳，以此可降低可燃物分解溫度，產生了不燃氣體後，即可達到稀釋可燃氣體之作用⁽²⁰⁻²²⁾。