

# AlN 表面处理及级配填充对覆铜板绝缘层性能的影响规律与机制研究

张维维<sup>1</sup>, 陆晨<sup>1</sup>, 应国兵<sup>1</sup>, 张建峰<sup>1</sup>, 江莞<sup>2</sup>

(1. 河海大学 力学与材料学院, 南京 211100; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

**摘要:** 在覆铜板绝缘层基体中添加导热陶瓷填料是提高其导热性能的一种有效方法。AlN 是一种导热率高、绝缘性好的陶瓷填料, 但其易水解的性质限制了实际应用。此外, 相比于陶瓷填料-树脂基体复合材料体系, 有关填料填充型覆铜板产品性能的系统研究较少。本研究通过对 AlN 进行磷酸酸洗, 获得了抗水解性能优异的 pAlN, 进一步研究了不同 pAlN 粒径和填充量对覆铜板导热性、剥离强度、介电性能和其他性能的影响。为了获得更有效的填料分布网络, 采取了不同粒径 pAlN 级配填充策略, 探究了多种级配方案对覆铜板性能的影响, 获得了最优级配和综合性能优异的覆铜板。在最优级配为 pAlN-50 μm60%-5 μm5%时, 覆铜板绝缘层的热导率增大至 0.757 W/(m·K), 相比纯树脂覆铜板提高 160%, 具有优异的力学性能(剥离强度为 1.012 N/mm, 弯曲强度为 335 MPa)和介电性能(介电常数为 4.499, 介电损耗为  $6.668 \times 10^{-3}$ ), 同时吸水率低至 0.53%。同时探讨了 AlN 填料在覆铜板应用中存在的问题和解决方法, 系统研究了不同填充方案对覆铜板绝缘层性能的影响, 对其实际应用具有指导意义。

**关键词:** 氮化铝; 导热填料; 抗水解; 级配填充; 覆铜板

中图分类号: TB332 文献标志码: A

## Effect and Mechanism of the Surface Treatment and Gradation Filling of AlN on the Performance of Insulation Layer of Copper Clad Laminate

ZHANG Weiwei<sup>1</sup>, LU Chen<sup>1</sup>, YING Guobing<sup>1</sup>, ZHANG Jianfeng<sup>1</sup>, JIANG Wan<sup>2</sup>

(1. College of Mechanics of Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract:** Introducing thermally conductive ceramic fillers to the copper clad laminate (CCL) resin matrix is an effective way to improve its thermal conductivity. AlN is a kind of ceramic filler with high thermal conductivity and good insulation, but its easy hydrolysis has limited its practical application. In addition, compared with the ceramic filler-resin matrix composite system, systematic research on the properties of the filler filled CCL is relatively rare. In this study, AlN was treated with phosphoric acid to obtain pAlN with excellent hydrolysis resistance. Then, the effects of different pAlN particle sizes and filling amount on the thermal conductivity, peeling strength, dielectric properties and other properties of AlN-filled CCLs were investigated. Finally, the pAlN gradation filling strategy of different

收稿日期: 2020-11-09; 收到修改稿日期: 2020-12-09; 网络出版日期: 2020-12-30

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1508704); 国家自然科学基金(11872171); 中央高校业务费(B200202117)

National Key R&D Program of China (2018YFC1508704); National Natural Science Foundation of China (11872171); Fundamental Research Funds for the Central Universities (B200202117)

作者简介: 张维维(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: zwwbob@163.com

ZHANG Weiwei(1996-), female, Master candidate. E-mail: zwwbob@163.com

通信作者: 张建峰, 教授. E-mail: jtzhang\_sic@163.com

ZHANG Jianfeng, professor. E-mail: jtzhang\_sic@163.com

particle sizes was adopted to explore the influence of different gradation schemes on the performance of the CCLs, of which the CCL with the best gradation and excellent comprehensive performance was obtained. The results show that the thermal conductivity of CCL insulating layer increases to 0.757 W/(m·K), 160% higher than that of pure resin CCL under the optimal gradation of pAlN-50  $\mu\text{m}$ 60%-5  $\mu\text{m}$ 5%. It displays excellent mechanical properties (peel strength of 1.012 N/mm and bending strength of 335 MPa), dielectric properties (dielectric constant of 4.499 and dielectric loss of  $6.668 \times 10^{-3}$ ), and the water absorption which is as low as 0.53%. All these data could be a promising guidance for CCL application.

**Key words:** AlN; thermal conductive filler; hydrolysis resistance; gradation filling; copper clad laminate

随着全球 5G 市场的增长和电子元器件的小型化、集成化发展,覆铜板(CCL)产业面临更严格的要求。理想的覆铜板应具有高导热、低介电常数和损耗及低吸水性等特性<sup>[1-2]</sup>。由于树脂基体缺少热传递所需要的均一致密的有序晶体结构或载荷子,导热性能较差,因此,提高覆铜板的导热性成为一个重要的研究课题<sup>[3]</sup>。引入导热陶瓷填料是提高聚合物复合材料导热率的一种有效方法<sup>[4-7]</sup>,常见的填料有  $\text{SiO}_2$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[3,9]</sup>、 $\text{BN}$ <sup>[10-11]</sup>、 $\text{AlN}$ <sup>[12]</sup>和  $\text{SiC}$ <sup>[13]</sup>等。在众多陶瓷导热填料中,AlN 原子晶体属于直接跃迁型的能带结构,具有优良的绝缘性和高导热性( $\sim 300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ),是一种极具应用前景的导热填料<sup>[14-16]</sup>。

AlN 易水解的特点制约了其导热性能<sup>[17]</sup>,同时它与导热填料-聚合物复合体系不同,在实际制作覆铜板过程中还要以玻纤布(GF)为增强体来获得必需的机械强度,低热导的玻纤布和分层的阻隔作用又会进一步降低覆铜板体系的热导率<sup>[18]</sup>。因此,导热填料的粒径、填充量和优化填充方案也至关重要<sup>[3]</sup>。

本研究使用磷酸作为 AlN 的抗水解处理剂<sup>[19-20]</sup>,来获得抗水解性能优异的 pAlN 填料,然后以聚苯醚为树脂,玻纤布为增强体,制备了不同 pAlN 填充的覆铜板,研究 pAlN 的粒径、填充量和级配方案对覆铜板导热性、力学性能和介电性能的影响,从而获得最优填充 pAlN 填料的方案及综合性能优异的覆铜板。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

AlN 粉购自日本德山株式会社;聚苯醚、二甲苯、无水乙醇和磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )等药品购自国药化学试剂有限公司,均为化学纯(AR);玻纤布采用电子级

玻纤布(E-glass)。

### 1.2 AlN 的磷酸抗水解处理

将 AlN 分散在乙醇中,超声后转入三口烧瓶,加入一定量的乙醇和去离子水,在水浴锅中加热并磁力搅拌;待混合液温度上升至  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时,开始磷酸滴定;滴定和反应结束后,经真空抽滤、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干 24 h 后得到改性后的粉体,记为 pAlN。将一定量的 AlN 或 pAlN 置于蒸馏水中煮 24 h,然后烘干、收集,测试粉体的抗水解性能。

### 1.3 制备覆铜板

覆铜板的制备方法和早前报道<sup>[21]</sup>相同,流程如图 1 所示。首先在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干填料 3 h 后加入到二甲苯溶液中,超声 10 min 备用(A 液),同时将聚苯醚树脂粉末、二甲苯和交联剂配制均匀的树脂胶液(B 液);然后将 A 液和 B 液混合,加入交联剂,机械搅拌 2 h;再将玻纤布浸润在均匀的混合胶液中,使用模具提拉调节最佳的上胶量,风干 12 h;最后裁剪出 12 张  $28 \text{ cm} \times 14 \text{ cm}$  的半固化片,整齐堆叠,两面覆以铜箔,使用真空热压机压制成型,得到覆铜板。在 A、B 液混合过程中,通过控制二

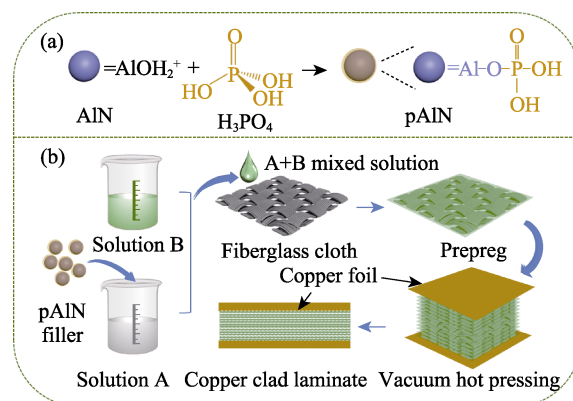


图 1 (a)磷酸抗水解机理和(b)覆铜板制备流程示意图  
Fig. 1 Schematic diagrams of (a) the anti-hydrolysis mechanism of phosphoric acid on AlN and (b) the preparation process of CCL

甲苯的加入量来控制混合溶液的黏度, 使其保持在 0.450 Pa·s。

不同填料、填充量和粒径填充的覆铜板记为: 填料-粒径  $x\%$ ( $x=0\sim 60$ )-粒径  $y\%$ ( $y=0\sim 15$ ), 如 pAlN-50  $\mu\text{m}$  60%-5  $\mu\text{m}$  5%, 代表使用磷酸处理后的 AlN(pAlN)为填料, 级配方案为 50  $\mu\text{m}$  的 AlN 占体积百分比 60%, 5  $\mu\text{m}$  的 AlN 占体积百分比 5%的覆铜板。

## 1.4 材料表征

使用旋转粘度测试仪(DV3T, Brookfield, USA)控制胶液粘度; 使用 X 射线衍射仪(MiniFlex600, Rigaku Corporation, Japan)测定样品的结构; 用激光粒度仪(HELOS/RODOS, Sympatec GmbH, Germany)分析样品粒径; 用扫描电镜(SEM, S-4800, Hitachi Limited, Japan)观察样品的微观形貌; 用 X 射线能谱仪(Noran, Thermofisher, USA)分析样品的微区元素种类和分布。用导热系数分析仪(Model 1400, Analysis Tech Inc, USA)测试导热性能; 用剥离强度测试仪(TCD-110, Chatillon Force Instruments Co., Ltd. USA)测试剥离强度; 用三点弯曲试验机(3300, Instron, USA)测试弯曲强度; 使用电压击穿试验仪(LJC-100 kV, 北京中航鼎力仪器设备有限公司, 中国)测试介电常数和介电损耗。

## 1.5 覆铜板的性能测试

参照 ASTM D5470-2006GB 标准测试样品的导热性能; 参照 IPC-TM-650 2.4 标准测试剥离强度, 覆铜板正反两面共测试 6 次, 取平均值。参照 IPC-TM-650 2.6 标准测试样品的吸水率, 参照 IPC-TM-650 2.4 标准测试样品的弯曲强度, 参照 IPC-TM-650 2.5 标准测试样品的介电常数与介电损耗, 均取两次结果的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 覆铜板的制备

#### 2.1.1 AlN 的粒径与形貌

为了确定合适的填料尺寸, 首先选用粒径为 1、5、50 和 80  $\mu\text{m}$  的 AlN 填料, 记为“AlN-粒径”, 如 AlN-5  $\mu\text{m}$  等。从粒径分布图(图 2(a~d))可以看出 AlN 的粒径分布窄, 曲线平滑, 说明填料无团聚。图 2(e~h)为不同粒径 AlN 的 SEM 照片, 可以看出 AlN 填料颗粒表面圆润, 球形率高, 颗粒间无团聚现象。

#### 2.1.2 抗水解性能

AlN 的水解会影响其本身的性质, 如表面生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ (式(1)~式(3))会降低热导率<sup>[17]</sup>:

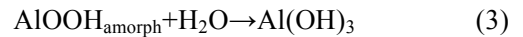
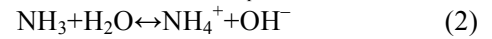


图 3(a)为 AlN 水解前后的 XRD 图谱, 水解前无杂质峰, 说明粉体纯度较高。水解后原峰消失, 在  $2\theta=18.8^\circ$ 、 $20.3^\circ$  和  $40.7^\circ$  处出现  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的特征峰, 证明 AlN 水解后生成了新相  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。图 3(b)为 pAlN 水解前后的 XRD 图谱, 各峰一一对应, 无消失、新增、偏移或削弱等现象, 表明 pAlN 没有发生明显的水解反应。磷酸处理增强 AlN 抗水解的能力是由于磷酸在 AlN 表面形成了  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$  膜层, 使其钝化, 阻碍了水分子进入<sup>[22]</sup>, 如图 1(a)所示。同时, 磷酸处理没有改变 AlN 的晶体结构, 保留了 AlN 的特性。

#### 2.1.3 pAlN 填充的覆铜板

图 4 为相同填充量不同粒径 pAlN 填充覆铜板的截面和表面的 SEM 照片。由图(4(a~d))可以看出, 覆铜板绝缘层主要由树脂基体、玻纤布和填料组成,

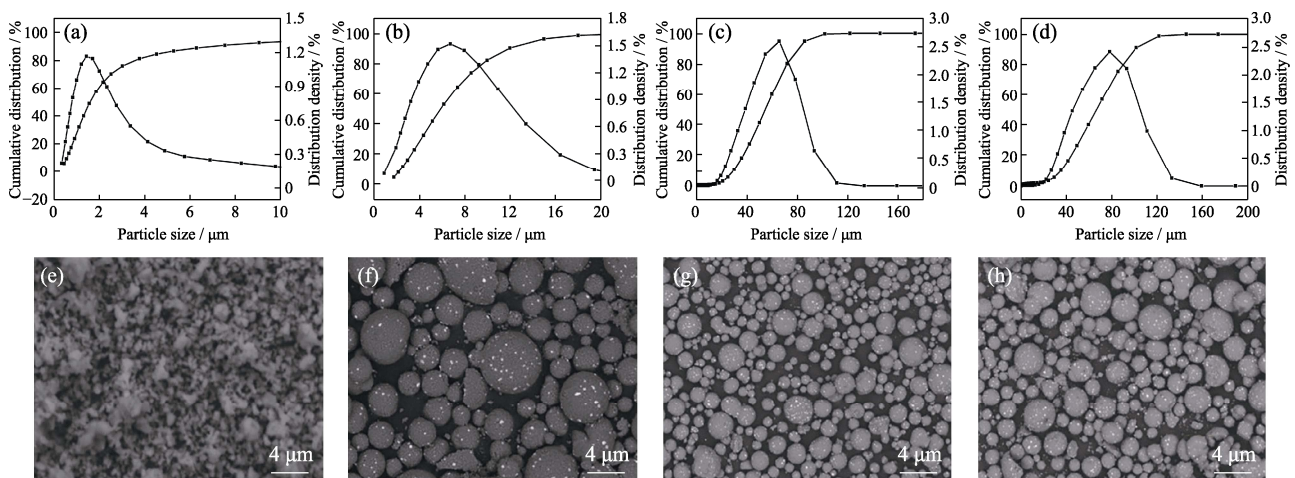


图 2 AlN 的(a~d)粒径分布曲线及(e~h)SEM 照片

Fig. 2 (a-d) Particle size distribution curves and (e-h) SEM images of AlN with different particle sizes (a) 1  $\mu\text{m}$  AlN; (b) 5  $\mu\text{m}$  AlN; (c) 50  $\mu\text{m}$  AlN; (d) 80  $\mu\text{m}$  AlN; (e-h) SEM images of the AlN corresponding to (a-d)

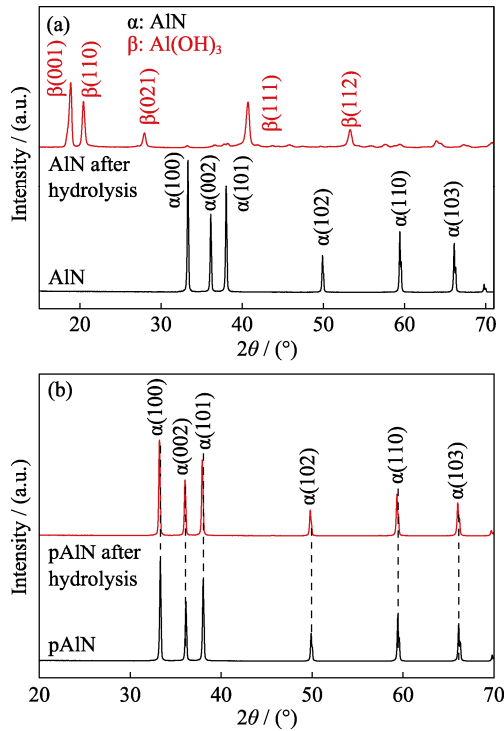


图3 样品水解前后的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of samples before and after hydrolysis  
(a) AIN; (b) AIN after treatment with phosphoric acid (pAIN)

由于小粒径 pAIN (1、5  $\mu\text{m}$ ) 的接触界面大, 从而产生较大的界面热阻<sup>[23]</sup>; 而大粒径的 pAIN (50、80  $\mu\text{m}$ ) 的接触界面小, 能更有效地传热, 这可以从后续的导热性能中得到印证。从图 4(d) 中可以看出, 80  $\mu\text{m}$  pAIN 有部分碎片, 可能是因为粒径过大, 在真空热压过程中被压碎。图 4(a~d) 上部可见不规则的铜牙, 这是由铜箔附着在绝缘层上形成, 铜牙与绝缘层结合力的大小与覆铜剥离强度密切相关。图 4(e~h) 是铜箔剥离后绝缘层的表面 SEM 照片, 可见在表面

上形成了大小、深浅不一的孔洞, 这会影响覆铜板的剥离强度和吸水性能<sup>[24]</sup>。

图 5 为级配填充的覆铜板的微观形貌。当填充量较少时 (pAIN-50  $\mu\text{m}$ -20%, 图 5(b)), pAIN 呈分散岛状分布; 随着填充量的增加 (pAIN-50  $\mu\text{m}$ -60%, 图 5(c)), pAIN 相互接触连成了导热通路; 使用级配填充时 (图 5(c、d)), 不同粒径的 pAIN 完善了导热网络, 空隙明显减少, 但没有破坏绝缘层的多层堆叠结构, 可提升整个系统的导热性, 同时保持力学性能<sup>[25]</sup>。图 5(f~j) 是覆铜板截面的 EDS 元素分布图, 每种元素的分布都与覆铜板绝缘层的截面结构相对应。

## 2.2 覆铜板的性能

### 2.2.1 导热性能

图 6 为不同填充方式覆铜板的导热机理示意图; 图 7(a) 是 pAIN 的粒径对覆铜板导热性能的影响。纯树脂覆铜板热导率仅为 0.291 W/(m·K), 而 AIN 经磷酸抗水解处理可显著提高覆铜板的热导率。以 AIN-1  $\mu\text{m}$ 60% 为例, 其热导率为 0.390 W/(m·K), 而 pAIN-1  $\mu\text{m}$ 60% 的热导率达到 0.610 W/(m·K), 提高了 56.41% (表 1)。单一粒径填充时, 填料在树脂基体中形成了导热通路, 热导率有所提高: pAIN-50  $\mu\text{m}$  60% 的热导率为 0.673 W/(m·K), 比纯树脂覆铜板提高了 131.27%。pAIN-80  $\mu\text{m}$  覆铜板热导率低于 pAIN-50  $\mu\text{m}$ , 可能是由于填料粒径过大, 超过了涂布模具的尺寸, pAIN 出现了破损, 减弱了导热增强作用。级配填充时, 新增 pAIN-5  $\mu\text{m}$  时覆铜板的热导率均有一定提升, 是由于两种粒径混合填充可以提高体系内导热粒子堆积的最大填充分数, 有效减小导热填料间的空隙率和完善导热网络 (如图 6)<sup>[26]</sup>。pAIN-50  $\mu\text{m}$ 60%-5  $\mu\text{m}$ 5% 覆铜板的热导率最高, 达

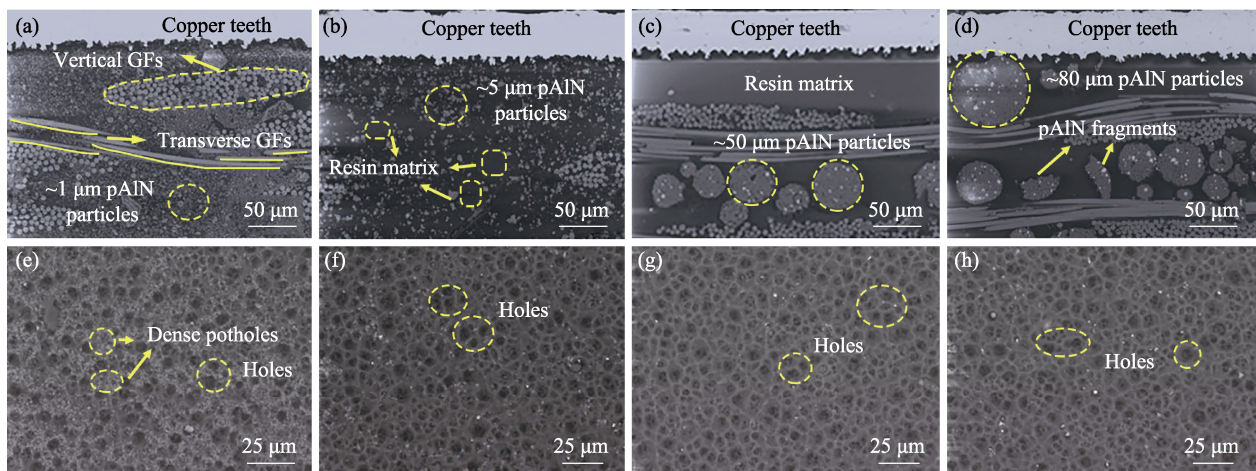


图4 相同比例, 不同粒径 pAIN 填充的覆铜板的(a~d)截面和(e~h)表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of (a-d) cross-sections and (e-h) surfaces of CCLs filled with pAIN of same filling ratio but different sizes  
(a) pAIN-1  $\mu\text{m}$ ; (b) pAIN-5  $\mu\text{m}$ ; (c) pAIN-50  $\mu\text{m}$ ; (d) pAIN-80  $\mu\text{m}$ ; (e-h) SEM images corresponding to the surfaces of (a-d) CCLs

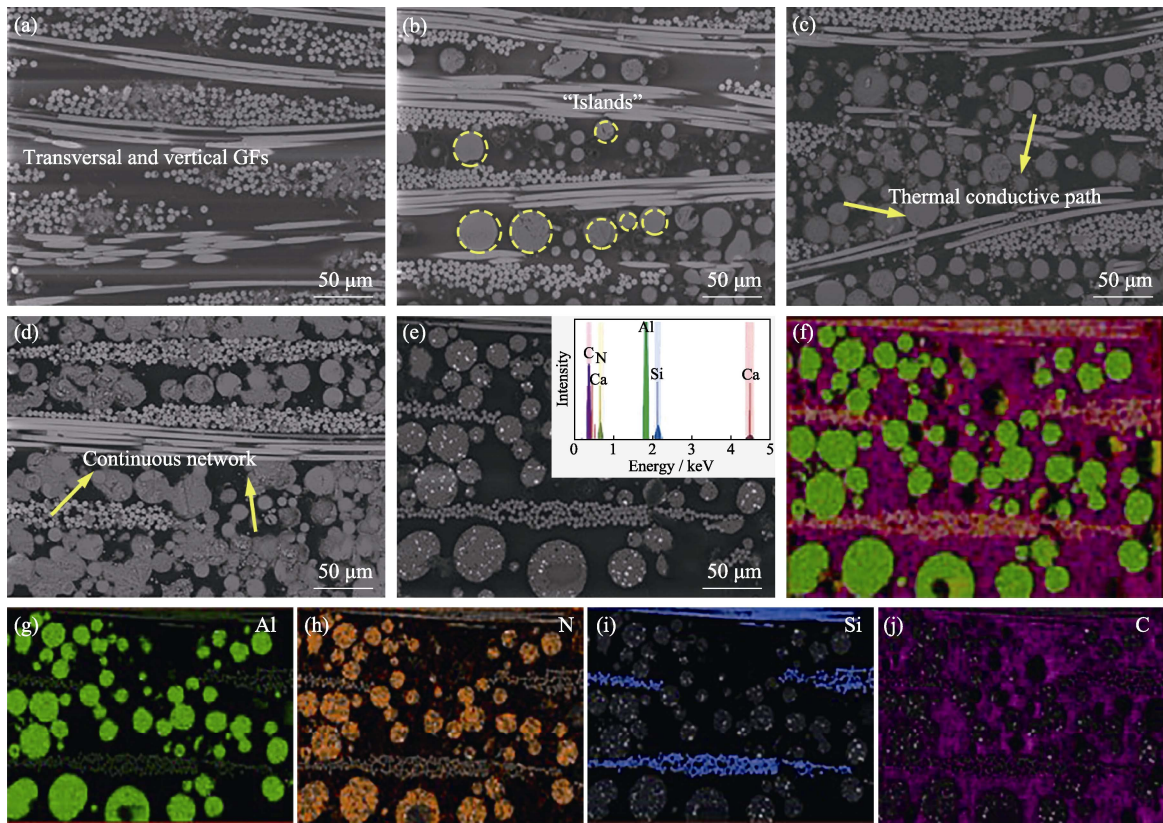


图 5 填充不同比例 pAlN 覆铜板的截面 SEM 照片((a)无填料, (b)pAlN-50 μm-20%, (c)pAlN-50 μm-60%, (d)pAlN-50 μm-60%-5 μm-5%)、(e)EDS 扫描选区(插图为元素分布)、(f)全元素扫描图和(g-j)分别对应 Al、N、Si、C 元素分布  
 Fig. 5 SEM images of the cross-sections of CCLs with different filling ratios of pAlN ((a) no filler; (b) pAlN-50 μm-20%; (c) pAlN-50 μm-60%; (d) pAlN-50 μm-60%-5 μm-5%); (e) EDS scan selection area with the inset showing the element distribution; (f) the full element scan image; (g-j) corresponding element distributions of Al, N, Si, C

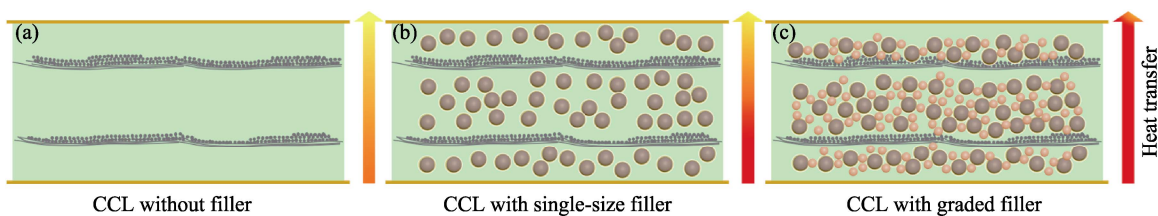


图 6 不同填充方式覆铜板的导热机理示意图  
 Fig. 6 Heat conduction mechanism diagram of CCLs under different filling schemes  
 (a) Without filler; (b) With single-size filler; (c) With graded filler

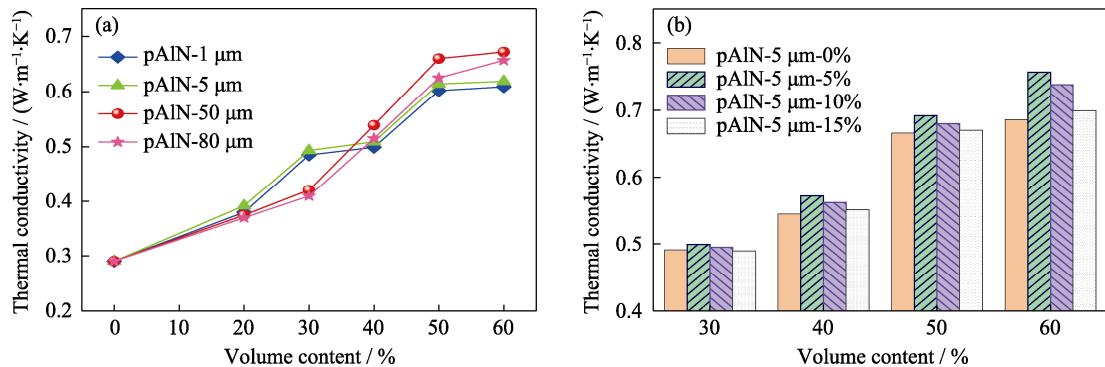


图 7 (a)不同粒径、不同填充量的 pAlN 和(b)级配填充 (pAlN-50 μmx%-5 μmy%, x=0~60, y=0~15, 下同)对覆铜板导热性能的影响  
 Fig. 7 (a) Effects of pAlN with different sizes, different filling amounts and (b) gradation filling (pAlN-50 μmx%-5 μmy%, x=0~60, y=0~15, same below) on the thermal conductivity of CCLs

表 1 AlN 磷酸抗水解处理对覆铜板的性能影响

Table 1 Effect of phosphoric acid treatment of AlN on the performance of CCLs

Treatment	Thermal conductivity/ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Peel strength/ ( $N \cdot mm^{-1}$ )	Dielectric constant	Dielectric loss/ $\times 10^{-3}$	Bending strength/MPa	Water absorption/%
Without fillers	0.291	0.949	3.90	5.41	220	0.40
AlN-1 $\mu m$ 60%	0.390	0.380	5.10	9.10	208	0.76
pAlN-1 $\mu m$ 60%	0.610	0.980	4.55	9.04	282	0.47

到 0.757  $W/(m \cdot K)$ 。继续添加 AlN-5  $\mu m$ , 热导率不升反降, 是由于过多的小粒径填料发生团聚, 在热压过程中引起玻纤布突起、破裂, 破坏了覆铜板结构的完整性。另外, 这些过多的小粒径填料会造成较大的界面热阻, 降低覆铜板的导热性。

### 2.2.2 剥离强度

剥离强度是影响覆铜板综合性能的一个重要指标。由表 1 可见, 与纯树脂覆铜板相比(0.949  $N/mm$ ), AlN-1  $\mu m$ 60%覆铜板的剥离强度显著下降, 仅为 0.380  $N/mm$ , 但 pAlN-1  $\mu m$ 60%覆铜板的剥离强度(0.980  $N/mm$ )却保持了原有水平, 可见磷酸抗水解处理是后续研究的重要基础。单一粒径填充时, 随着填充量的增加, 不同粒径覆铜板的剥离强度均呈现先升高后降低的趋势(图 8(a))。在相同填充量下, 剥离强度随 pAlN 粒径的增大而增强, 这和树脂与铜箔的接触面积有关: pAlN 粒径越大, 填料数目越

少, 与铜箔直接接触的面积相对更少, 树脂和铜箔结合更好, 因此有较高的剥离强度。pAlN-50  $\mu m$ 60%覆铜板剥离强度为 1.038  $N/mm$ (图 8(a))。级配填充时, 尽管剥离强度随着填充量和级配增量的增加而下降(图 8(b)), 但 pAlN-50  $\mu m$ 60%-5  $\mu m$ 5%的剥离强度仍有 1.012  $N/mm$ , 优于使用标准且高于许多文献的报道<sup>[1,27]</sup>。

### 2.2.3 弯曲强度

弯曲强度是考察覆铜板在弯曲负荷下抵抗破坏能力的重要力学指标。从表 1 中可以看出, AlN-1  $\mu m$ 60%的弯曲强度仅为 208 MPa, 低于纯树脂覆铜板(220 MPa); 但 pAlN-1  $\mu m$ 60%的弯曲强度达到了 282 MPa, 有显著提高。单一粒径填充时, 大粒径 AlN 表现出更高的弯曲强度, pAlN-80  $\mu m$ 60%覆铜板的弯曲强度达到 323 MPa(图 9(a)), 这是因

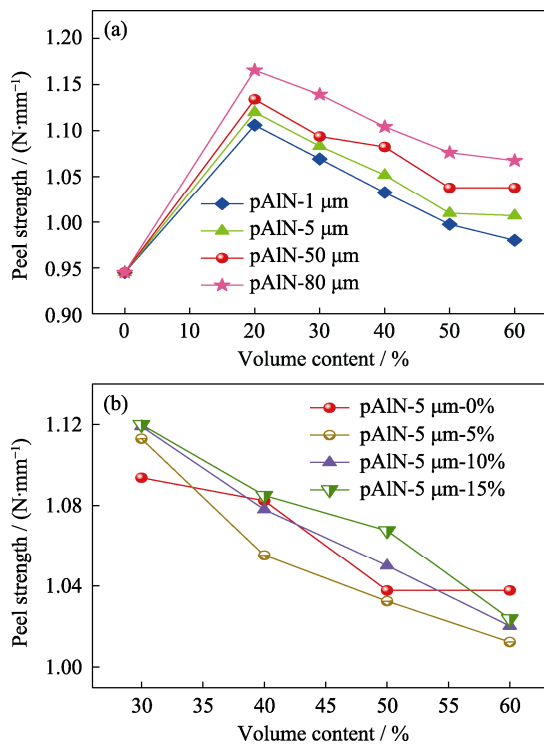


图 8 (a)不同粒径及不同填充量的 pAlN 和(b)级配填充对覆铜板剥离强度的影响

Fig. 8 (a) Effects of pAlN with different sizes, different filling amounts and (b) gradation filling on the peel strength of CCLs

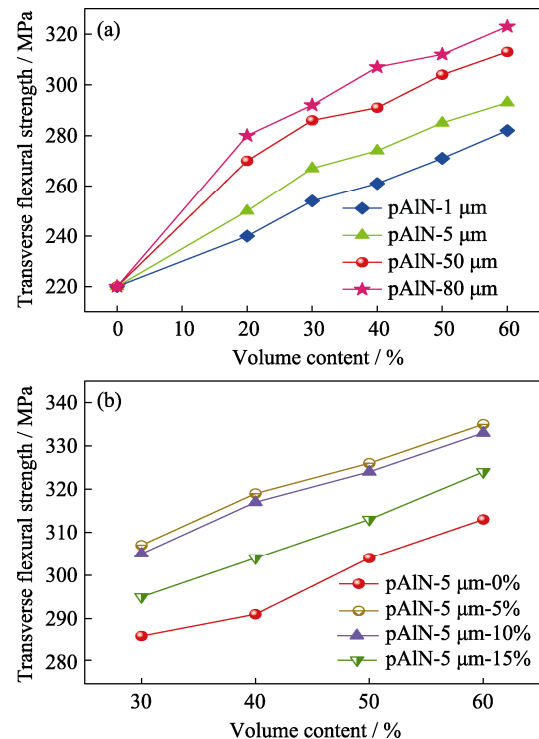


图 9 (a)不同粒径及不同填充量的 pAlN 和(b)级配填充对覆铜板弯曲强度的影响

Fig. 9 (a) Effects of pAlN with different sizes, different filling amounts and (b) gradation filling on the bending strength of CCLs

为 AlN 填料属于刚性粒子, 其本征力学性能优于聚苯醚树脂, 加入后提高了体系的弯曲强度<sup>[28]</sup>; 另外填料直径越大, 粒子内部可承受的负载也越大, 且界面结合的薄弱面越少, 降低了界面破坏的几率。级配填充 pAlN-50  $\mu\text{m}60\%$ -5  $\mu\text{m}5\%$ 覆铜板的弯曲强度达到最高值 335 MPa (图 9(b)), 相比无填料覆铜板提升了 52.27%, 这是由于级配填充的结构更紧密, 覆铜板的刚性和模量增大, 抗弯曲能力提升。

### 2.2.4 介电性能

加入导热陶瓷填料会降低聚合物复合材料的介电性能<sup>[29]</sup>。由于聚苯醚树脂的介电常数很低, 纯树脂覆铜板的介电常数为 3.90, 引入介电常数更高的陶瓷填料后, 体系的介电常数上升, 但 pAlN-1  $\mu\text{m}60\%$ 覆铜板的介电常数(4.55)仍比 AlN-1  $\mu\text{m}60\%$ (5.10)低。同时, 大粒径 pAlN 填充的覆铜板绝缘层具有相对更低的介电常数和介电损耗(图 10(a, c))。级配填充时, 介电常数随填充量的增加而增大, 而介电损耗则呈下降趋势(图 10(b, d))。介电常数的升高可能源于高 pAlN 填充量引起的复合材料交联密度的降低<sup>[30]</sup>, 介电损耗的降低则可能是由于级配填充时 pAlN 的合理分布与介电损耗极低的聚苯醚树脂(约为 0.0007)的协同作用导致的<sup>[31]</sup>。此时, pAlN-50  $\mu\text{m}60\%$ -5  $\mu\text{m}5\%$ 覆铜板绝缘层的介电常数为

4.499, 介电损耗为  $6.668 \times 10^{-3}$ , 说明级配填充的覆铜板在提高热导率和力学性能的同时仍然保持了良好的介电性能。

### 2.2.5 吸水率

大多数聚合物复合材料具有吸水性, 但水分会腐蚀集成电路, 损害封装材料的性能<sup>[3]</sup>。与 AlN-1  $\mu\text{m}60\%$ 相比(0.76%), pAlN-1  $\mu\text{m}60\%$ 填充可大幅降低覆铜板绝缘层的吸水率(0.47%) (表 1)。单一粒径填充时, 粒径越大, 覆铜板绝缘层吸水率越高(图 11(a)), 可能是由于蚀刻铜箔时大粒径 pAlN 在表面留下的孔洞较大, 使绝缘层更容易吸潮。级配填充时, 与单一粒径的覆铜板相比, 吸水率由 0.627% (pAlN-50  $\mu\text{m}60\%$ )降低到 0.530% (pAlN-50  $\mu\text{m}60\%$ -5  $\mu\text{m}5\%$ , 图 11(b)), 这可能是由于两种粒径的 AlN 堆积更趋于紧密, 减少空隙同时减少了吸附的水分, 也就是降低了覆铜板绝缘层的吸水率。

## 3 结论

经磷酸处理过的 pAlN 粉末抗水解性能优良。采用级配填充的方法可以完善覆铜板基体内的传热网络, 获得合理有效的填料分布。结果表明, 对于单一粒径和不同填充量而言, pAlN-50  $\mu\text{m}60\%$ 覆铜板

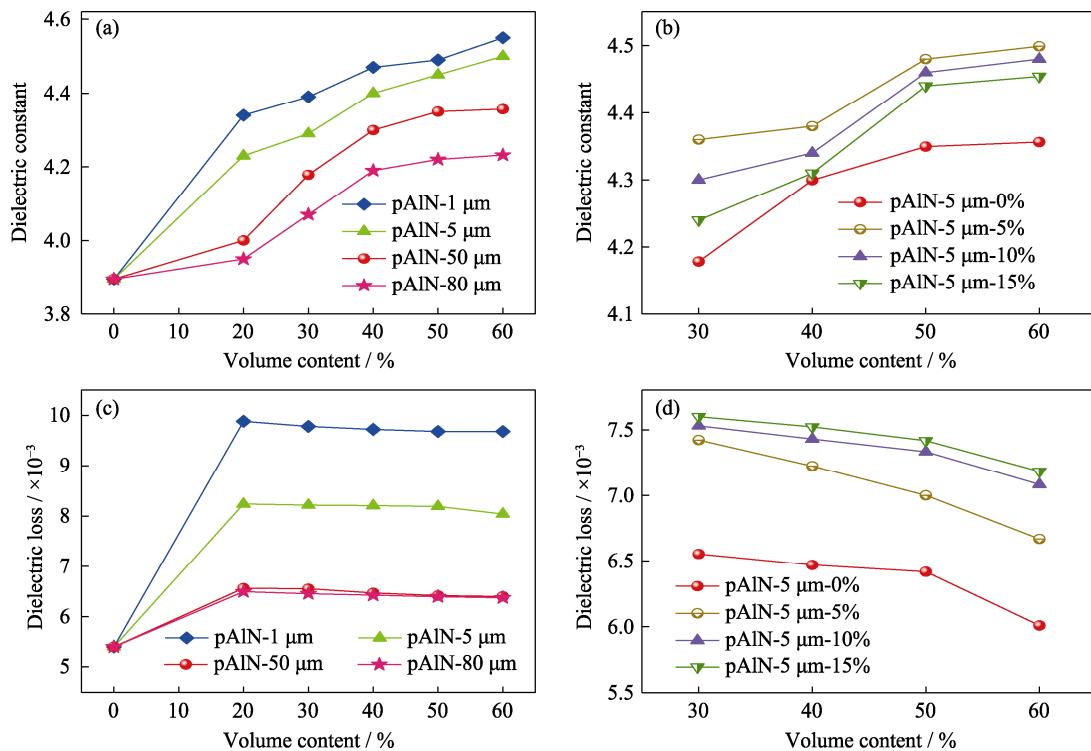


图 10 不同粒径及不同填充量的 pAlN 对覆铜板介电常数(a)和介电损耗(b)的影响;  
级配填充对覆铜板介电常数(c)和介电损耗(d)的影响

Fig. 10 Effect of pAlN with different size and filling amount on the dielectric constant (a) and dielectric loss (b) of the CCLs;  
Influence of gradation filling on the dielectric constant (c) and dielectric loss (d) of corresponding CCLs

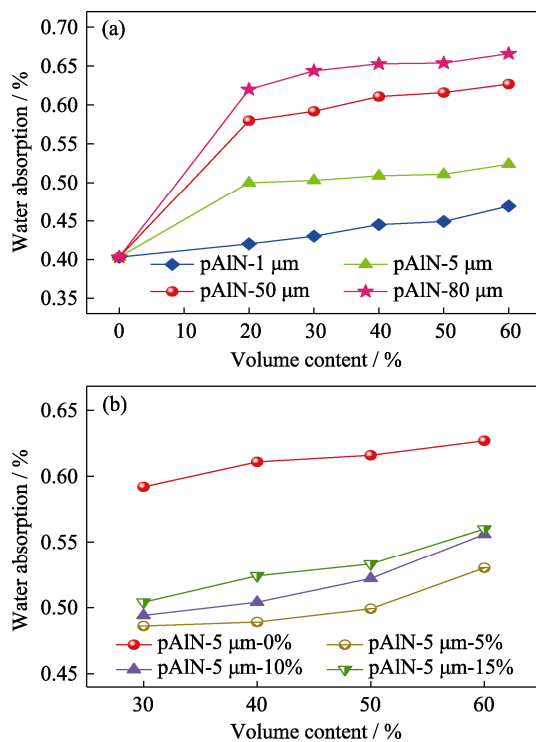


图 11 不同粒径、不同填充量的 pAlN (a)和级配填充(b)对覆铜板吸水率的影响

Fig. 11 (a) Effect of pAlN with different size and different filling amount and (b) gradation filling on the water absorption of CCLs

具有更好的性能, 热导率( $0.673 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )相比纯树脂覆铜板提高了 131%, 力学性能(剥离强度  $1.038 \text{ N}/\text{mm}$ , 弯曲强度  $313 \text{ MPa}$ )和介电性能优良。级配填充时, pAlN-50  $\mu\text{m}$ 60%-5  $\mu\text{m}$ 5%覆铜板的热导率达到  $0.757 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 剥离强度为  $1.012 \text{ N}/\text{mm}$ , 介电常数为 4.499, 介电损耗为  $6.668 \times 10^{-3}$ , 弯曲强度增至  $335 \text{ MPa}$ , 而吸水率降低至 0.53%, 兼具高导热、力学性能优异、介电性能优良和防水性能好等优点, 具有很好的工业应用前景。

## 参考文献:

- [1] WANG C, WEN N, ZHOU G Y, *et al.* Incorporation of Tin on copper clad laminate to increase the interface adhesion for signal loss reduction of high-frequency PCB lamination. *Applied Surface Science*, 2017, **422**: 738–744.
- [2] GUO J M, WANG H, ZHANG C X, *et al.* MPPE/SEBS composites with low dielectric Loss for high-frequency copper clad laminates applications. *Polymers*, 2020, **12**(9): 1875.
- [3] OUYANG Y, DING F, BAI L Y, *et al.* Design of network  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spheres for significantly enhanced thermal conductivity of polymer composites. *Composites Part A*, 2020, **128**: 105673.
- [4] GOLDIN N, DODIUK H, LEWITUS D. Enhanced thermal conductivity of photopolymerizable composites using surface modified hexagonal boron nitride fillers. *Composites Science and Technology*, 2017, **152**(10): 36–45.
- [5] REN L L, ZENG X L, SUN R, *et al.* Spray-assisted assembled spherical boron nitride as fillers for polymers with enhanced thermally conductivity. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **370**: 166–175.
- [6] ZHANG L, ZHANG J, YUE Z X, *et al.* Thermally stable polymer–ceramic composites for microwave antenna applications. *Journal of Advanced Ceramics*, 2016, **5**(4): 269–276.
- [7] PONRAJ B, BHIMIREDDI R, VARMA K B R. Effect of nano- and micron-sized  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  fillers on the dielectric and piezoelectric properties of PVDF composites. *Journal of Advanced Ceramics*, 2016, **5**(4): 308–320.
- [8] MENTLIK V, MICHAL O. Influence of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles and nanofibrous filler on the dielectric properties of epoxy-based composites. *Materials Letters*, 2018, **223**: 41–44.
- [9] OUYANG Y, LI X F, DING F, *et al.* Simultaneously enhance thermal conductive property and mechanical properties of silicon rubber composites by introducing ultrafine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanospheres prepared via thermal plasma. *Composites Science and Technology*, 2020, **190**: 108019.
- [10] GUERRA V, WAN C Y, MCNALLY T. Thermal conductivity of 2D nano-structured boron nitride (BN) and its composites with polymers. *Progress in Materials Science*, 2019, **100**: 170–186.
- [11] GUO Y Q, LYU Z Y, YANG X T, *et al.* Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron nitride/polyimide composites. *Composites Part B*, 2019, **164**: 732–739.
- [12] LULE Z, KIM J. Thermally conductive and highly rigid polylactic acid (PLA) hybrid composite filled with surface treated alumina/nano-sized aluminum nitride. *Composites Part A*, 2019, **124**: 105506.
- [13] YANG Y, GAO J M, LEI T, *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of polyimide composites with mixed fillers of BN flakes and  $\text{SiC}@\text{SiO}_2$  whiskers. *Polymer Engineering & Science*, 2020, **60**(5): 1044–1053.
- [14] KIM C Y, LINH DANG T M, ZHANG Y M, *et al.* The alignment of AlN platelets in polymer matrix and its anisotropic thermal properties. *Journal of Materiomics*, 2019, **5**(4): 679–687.
- [15] WU G L, WANG Y Q, WANG K K, *et al.* The effect of modified AlN on the thermal conductivity, mechanical and thermal properties of AlN/polystyrene composites. *RSC Advances*, 2016, **6** (104): 102542–102548.
- [16] HE D P, GAO H, ZHANG J J, *et al.* Simulation and experimental verification of thermal property for aluminum nitrides and copper clad laminates under space thermal environment. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(9): 947–952.
- [17] KOCJAN A. The hydrolysis of AlN powder – a powerful tool in advanced materials engineering. *The Chemical Record*, 2018, **18** (7/8): 1232–1246.
- [18] TANG L, HE M K, NA X Y, *et al.* Functionalized glass fibers cloth/spherical BN fillers/epoxy laminated composites with excellent thermal conductivities and electrical insulation properties. *Composites Communications*, 2019, **16**: 5–10.
- [19] GANESH I, OLHERO S M, FERREIRA J. Phosphoric acid treated AlN powder for aqueous processing of net-shape dense AlN and  $\beta$ -SiAlON parts. *Advances in Applied Ceramics*, 2009, **108**(2): 111–117.
- [20] HU L H, WANG Y K, WANG S C. Aluminum nitride surface functionalized by polymer derived silicon oxycarbonitride ceramic for anti-hydrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **772**: 828–833.
- [21] ZHANG W W, LU C, GE M N, *et al.* Surface modified and gradation-mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as an effective filler for the polyphenylene oxide (PPO) insulative layer in copper clad laminates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020
- [22] KUMAR R S, HAREESH U N, RAMAVATH P, *et al.* Hydrolysis



- control of alumina and AlN mixture for aqueous colloidal processing of aluminum oxynitride. *Ceramics International*, 2011, **37(7)**: 2583–2590.
- [23] ZHANG J, QI S H. Mechanical, thermal and dielectric properties of aluminum nitride/epoxy resin composites. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2015, **47(5)**: 431–438.
- [24] CHANG H C, LIN H T, LIN C H, *et al.* Facile preparation of a phosphinated bisphenol and its low water-absorption epoxy resins for halogen-free copper clad laminates. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98(1)**: 102–108.
- [25] LI A, ZHANG C, ZHANG Y F. Thermal conductivity of graphene-polymer composites: mechanisms, properties, and applications. *Polymers*, 2017, **9(437)**: 1–17.
- [26] GU J W, GUO Y Q, YANG X T, *et al.* Synergistic improvement of thermal conductivities of polyphenylene sulfide composites filled with boron nitride hybrid fillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, **95**: 267–273.
- [27] WANG W Q, MEYER J, ZENG Q X, *et al.* Adhesion characteristics of aromatic thermosetting copolyester and glass fiber laminates with copper foils for improved circuit boards. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, **27(12)**: 1577–1585.
- [28] JIN H Y, WANG W, GAO J Q, *et al.* Study of machinable AlN/BN ceramic composites. *Materials Letters*, 2006, **60(2)**: 190–193.
- [29] BIAN W C, YAO T, CHEN M, *et al.* The synergistic effects of the micro-BN and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in micro-nano composites on enhancing the thermal conductivity for insulating epoxy resin. *Composites Science and Technology*, 2018, **168**: 420–428.
- [30] TANG D H, SU J Q, KONG M Q, *et al.* Preparation and properties of epoxy/BN highly thermal conductive composites reinforced with SiC whisker. *Polymer Composites*, 2015, **37(9)**: 2611–2621.
- [31] GAO R, GU A J, LIANG G Z, *et al.* Properties and origins of high-performance poly(phenylene oxide)/cyanate ester resins for high-frequency copper-clad laminates. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121(3)**: 1675–1684.