

液态树脂基材料与铜基材料的界面润湿现象分析

Wettability Analysis of Liquid Epoxy Resin-based Materials

with Copper Substrate

肖 锋<sup>1</sup>,陶 鑫<sup>1</sup>,廖 伟<sup>1</sup>,刘兰霄<sup>1</sup>,  
杨仁辉<sup>1</sup>,傅 亚<sup>2</sup>( 1 重庆工学院 材料界面物理化学  
研究所,重庆 400050; 2 重庆科技学院 化学系,重庆 400042)  
XIAO Feng<sup>1</sup>, TAO Xin<sup>1</sup>, LIAO Wei<sup>1</sup>, LIU Lan-xiao<sup>1</sup>,  
YANG Ren-hui<sup>1</sup>, FU Ya<sup>2</sup>(1 Materials Interfacial Physical-chemistry Research  
Institute, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China; 2 Department of  
Chemistry, Chongqing Institute of Science and Technology, Chongqing 400042, China)

摘要: 采用静滴法观察了液态树脂基材料与铜基材料的界面润湿现象,测定了 298~ 363K 温度范围内的接触角,计算了附着功。结果表明:接触角随时间呈下降趋势,基板表面粗糙度对接触角的影响较大,在表面粗糙度较小时,接触角随时间下降较快,平衡接触角较小;初始接触角和平衡接触角均随树脂基材料中环氧树脂含量的增加而降低;升高温度使接触角的变化速率加快,加入树脂后的液体的平衡接触角对温度更加敏感;附着功随着时间的延长逐渐增加,但随着温度的上升而减小。

关键词: 环氧树脂; 铜; 接触角; 附着功; 润湿性  
中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007) 08-0061-04

**Abstract:** The wettability of liquid epoxy resin-based materials with copper substrate was observed at 298-363K using a sessile drop method. The contact angle was measured, and the adhesion work was calculated. The contact angle tends to decrease with time elapsing in single experiment. The influence of surface roughness of substrate on contact angle is significant. The contact angle rapidly decreases and the equilibrium contact angle is small as the surface roughness is small. Both the original contact angle and equilibrium contact angle tend to decrease with increasing epoxy resin content in a sample. The adhesion work tends to increase with time elapsing, and it decreases with increasing temperature.  
**Key words:** epoxy resin; copper; contact angle; adhesion work; wettability

GaN 发光二极管(LED, Light Emitting Diode)是一种新型的发光器件,它具有耗电少、寿命长、响应快、体积小、质量轻等优点,封装是 LED 生产过程中的重要环节,一般采用环氧树脂和固化剂的混合液体作为封装材料,因此,固化后的混合液体的外观形貌直接影响了 LED 的出光效率、散热程度、生产成本、集成度。为了减少 LED 生产成本、提高 LED 生产效率,许多生产企业希望在封装材料的自由状态下完成封装工序;另一方面,为了改善 LED 的使用性能,优化工作环境,常采用铜合金作为 LED 基板材料,利用铜的良好导热性能降低 LED 的工作温度。

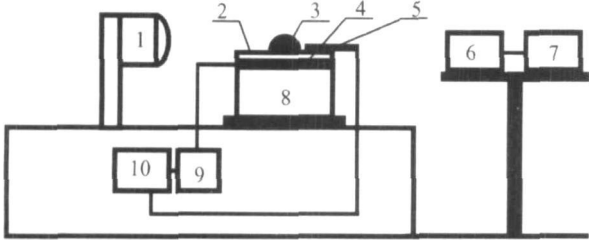
LED 封装过程的实质是一个钎焊过程,现有的研究表明,通过调整钎焊工艺控制钎料与基板材料间的润湿性,可获得性能和形状良好的钎焊封装产品<sup>[1~6]</sup>。因此,实现对自由状态下液态封装材料固化行为的控

制必须首先观察和分析液态树脂基材料与铜基材料的界面润湿现象。

目前,对异种材料间的界面润湿现象的研究主要集中在金属/陶瓷、金属/金属等材料之间,而对树脂基材料与其它材料的界面润湿现象的研究较少,只有文献[7]分析了温度对环氧树脂与碳纤维、玻璃纤维之间润湿性的影响,文献[8]分析了超声波对环氧树脂与芳纶纤维之间的润湿性的影响。关于液态环氧树脂(固化剂)与铜基材料的润湿现象的报道很少,这使树脂基封装材料的开发和 LED 封装工艺的优化缺乏理论基础。就此,本研究观察了液态树脂基封装材料与铜基材料的润湿现象,测定了液态树脂基材料与铜基材料的接触角,计算了二者间的附着功,为树脂基封装材料的设计、LED 封装工艺的制订与优化提供了数据基础。

1 实验

本研究采用静滴法观察液态树脂基材料与铜基材料之间的润湿现象,并测量接触角,设备示意图如图 1 所示,由光源、基板、发热体、热电偶、数字相机、计算机、基板托架、继电器、温度控制器等部分组成。



1.lighter; 2.substrate; 3.liquid epoxy resin-based materials; 4.heater; 5.thermocouple; 6.digital camera; 7.computer; 8.substrate supporter; 9.relay; 10.temperature controller

图 1 静滴法设备示意图

Fig. 1 A sketch of the apparatus for sessile drop method

本研究选用的基板材料是黄铜,先将铜片剪切成 20mm×20mm 的片状,碾平,分别用电子天平和表面粗糙度仪测定铜片的质量和表面粗糙度,然后将铜片置于超声波清洗机中用甲醇清洗 3 次,晾干后置于水平的基板托架上。

当温度到达测量温度时,将事先按一定比例配制好的液态树脂基材料滴于铜基板上,并形成液滴,按一定的时间间隔用数字相机记录液滴形貌,并输入计算机进行图像处理计算出接触角数据。

2 实验结果与讨论

2.1 基板表面状态对接触角的影响

已有的研究表明<sup>[9,10]</sup>,基板材料状态对接触角的影响很大,为了考察铜基板材料状态对接触角的影响,本工作在 323K 温度条件下,使用两种不同粗糙度的铜基板分别测量了纯固化剂和 80%(质量分数,下同)固化剂-20%树脂混合液体的接触角。两种表面的粗糙度曲线如图 2 所示,按照粗糙度曲线计算出的表面粗糙度分别为  $R_a=0.1832\mu\text{m}$  和  $0.2665\mu\text{m}$ ,在两种基板上得到的接触角如图 3 所示。

由图 3 可以得到以下规律,(1)在单次实验中,几种情况下的接触角均随着时间的延长呈下降趋势,它与时间的关系大致可分为快速下降区、缓慢下降区和稳定区;(2)基板表面粗糙度对接触角的影响较大,在表面粗糙度较小时,固-液-气三相接触面在扩展过程中受到的阻力较小,三相接触面能较顺利地沿基板表面扩展,因此,接触角在快速下降区的下降速率的绝对

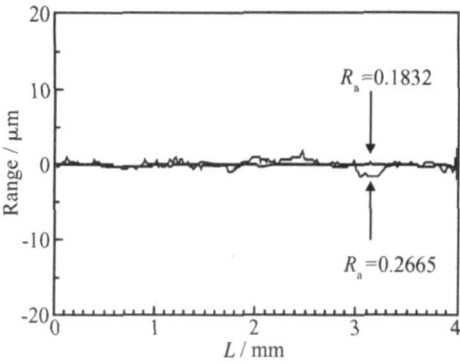


图 2 铜片的两种表面的粗糙度曲线

Fig. 2 Two kind surface roughness of copper plate

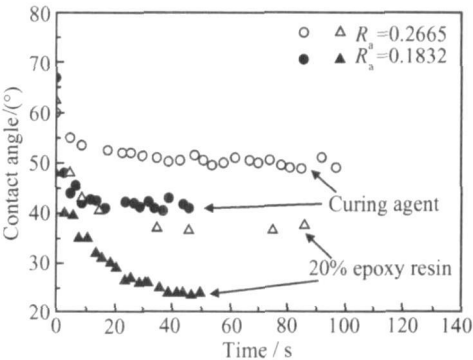


图 3 323K 温度时在基板的表面粗糙度情况下接触角随时间的变化

Fig. 3 Time dependence of contact angle on different surface roughness at 323K

值高于粗糙度较大的表面所对应的接触角下降速率绝对值;(3)仍然是基于上述原因,粗糙度较小的表面所对应的平衡接触角小于粗糙度较大的表面所对应的平衡接触角。

2.2 成分对接触角的影响

按照环氧树脂与固化剂的质量分数比分别为 10:0,8:2,5:5,2:8 和 0:10 配制了试样,在 323K 温度条件下上述 5 种成分的接触角随着时间的变化情况如图 4 所示。5 种成分条件下的接触角均随着时间的延长逐渐下降,经过一段时间后达到稳定。初始接触角随着树脂基材料中环氧树脂比例的增加而降低,达到稳定所需的时间也比纯固化剂的相应值大,这与液体材料的表面张力下降有关<sup>[11]</sup>。平衡接触角随着树脂含量的增加而大幅下降。

2.3 温度对接触角的影响

本工作考察了 298,323,343,363K 等不同温度条件下纯固化剂、20%树脂-80%固化剂的接触角。

图 5 是 298,323,343,363K 条件下纯固化剂的接触角随着时间的变化情况。与室温时的情况相比,温度升高后,接触角的变化过程几乎观察不到快速下降区,

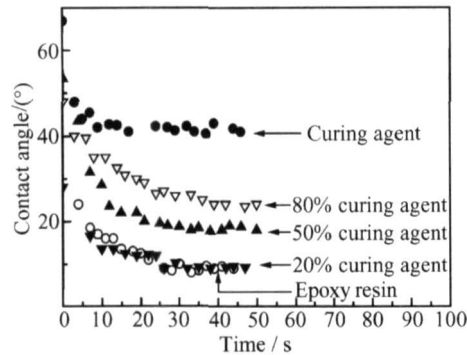


图 4 323K 温度时不同成分的树脂基材料与铜基材料之间的接触角随时间的变化情况  
Fig. 4 Time dependence of contact angle between epoxy resin-based materials with different concentration and copper substrate at 323K

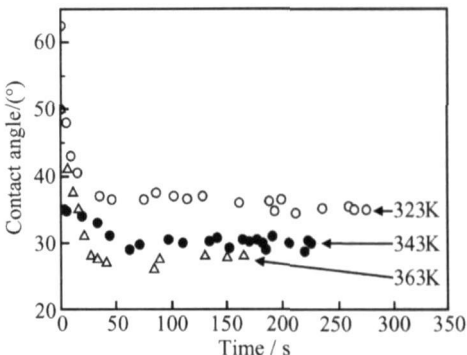


图 6 不同温度时 20% 树脂-80% 固化剂混合液体与铜基材料的接触角随时间的变化情况  
Fig. 6 Time dependence of contact angle between 20% epoxy resin-80% curing agent and copper substrate at different temperature

缓慢下降区所经历的时间也较短, 本研究认为, 这仍与固化剂的表面张力随温度的迅速下降有关。4 种温度条件下固化剂的平衡接触角分别为 49°, 48°, 45° 和 43°, 表明在 298~ 363K 温度范围内, 温度对固化剂平衡接触角的影响较小。

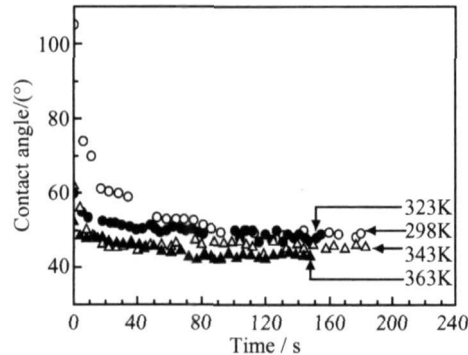


图 5 不同温度时纯固化剂与铜基材料的接触角随时间的变化情况  
Fig. 5 Time dependence of contact angle between curing agent and copper substrate at different temperature

图 6 是 323, 343, 363K 条件下 20% 树脂-80% 固化剂混合液体的接触角随时间的变化情况。与纯固化剂的情况相比, 接触角缓慢变化区所经历的时间较短; 同样温度条件下, 加入树脂后的液体的平衡接触角小于纯固化剂的平衡接触角; 加入树脂后的液体的平衡接触角对温度更加敏感。

2. 4 固化剂与铜基材料之间的附着功

附着功是指分离单位面积的固体和液体所消耗的功, 它是评判材料间界面行为的主要参数, 为计算液态树脂基材料与铜基材料间的附着功, 本研究在测定接触角的同时也测定了 298~ 363K 温度范围内液态混合体的表面张力(图 7), 固化剂的表面张力随着温度的升高而降低, 即表面张力的温度系数为负。按照热

力学理论, 表面张力的温度系数( $d\sigma/dT$ ) 与单位面积的内部熵( $s^b$ ) 和表面熵( $s^o$ ) 有关<sup>[11]</sup>,

$$\frac{d\sigma}{dT} \approx s^b - s^o \tag{1}$$

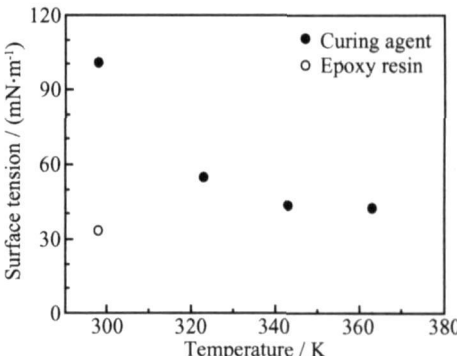


图 7 液态固化剂和环氧树脂的表面张力  
Fig. 7 Surface tension of liquid curing agent and epoxy resin

对于同一种液态材料, 表面熵大于内部熵( $s^o > s^b$ ), 所以表面张力的温度系数为负。

采用上述测得的接触角和表面张力, 可用下式<sup>[12]</sup>计算固化剂与铜基材料间的附着功, 结果示于图 8。

$$W_{ad} = \sigma(1 + \cos\theta) \tag{2}$$

4 个温度下的附着功均随着时间的延长逐渐增加; 室温时(298K) 的表面附着功有明显的快速上升区、缓慢上升区和平稳变化区 3 个区, 而其它 3 个温度下的附着功除初始接触时有小幅上升外, 几乎是一条平稳的曲线, 说明室温时的润湿过程较缓慢, 而其它 3 个温度的润湿过程在短时内即可完成; 室温时的附着功远大于其它 3 个温度时的相应值, 这是因为室温时液态固化剂的表面张力较大, 虽然室温时的接触角稍大于其它 3 个温度的相应值, 但与表面张力的大幅差距相比, 附着功受表面张力的影响更大; 附着功随着温度的上升而减小, 在温度高于 343K 后, 附着功本身较

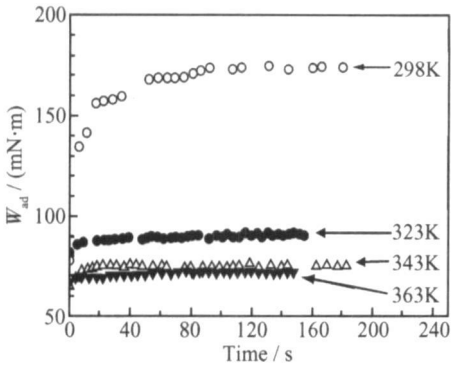


图 8 液态固化剂和铜基材料间的附着功  
Fig. 8 Adhesion work of liquid curing agent with copper substrate

小, 温度对附着功的影响也较小。

3 结论

- (1) 在本实验条件下, 接触角随时间呈下降趋势, 存在着快速下降区、缓慢下降区和稳定区 3 个阶段。
- (2) 基板表面粗糙度对接触角的影响较大, 在表面粗糙度较小时, 接触角随时间下降较快, 平衡接触角较小。
- (3) 初始接触角和平衡接触角均随着材料中环氧树脂比例的增加而降低。
- (4) 升高温度使接触角的变化速率加快, 加入树脂后的液体的平衡接触角对温度更加敏感。
- (5) 附着功随着时间的延长逐渐增加, 室温时的附着功远大于其它 3 个温度时的相应值。

参考文献

[1] 王春青, 李明雨, 田艳红, 等. JISZ3198 无铅钎料试验方法简介与评述[J]. 电子工艺技术, 2004, 25(2): 47- 54.  
[2] 刘兴军, 陈晓虎. 电子部件封装用无铅焊接材料的研究动态[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 804- 808.

[3] ALBRECHT H J, WILKE K, BRODIE D S, et al. Reliability of board level of Pb-free Solder [J]. Modern Surface Packaging, 2003, (4): 29- 36.  
[4] JISZ31982003, 鉛フ — はんだ実験方法, 第四部: 〇〇法及び接触角法にとく濡れ性実験方法[S].  
[5] BUKAT K, SITEK J. 采用非 VOC 焊剂的无铅焊料的可焊性评估[J]. 电子工艺技术, 2003, 24(5): 230- 232.  
[6] OHNUMA I, LIU X J, OHTANI H. Thermal dynamic database for phase diagrams in micro-soldering alloys[J]. Journal Electronic Materials, 1999, 28(11): 1164- 1166.  
[7] NIU Z W, ZHEN D L, YANG Z. Porous membrane templated synthesis of polymer pillared layer[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(3): 381- 384.  
[8] 刘丽, 张志谦, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶/ 环氧浸润行为的影响[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 69- 72.  
[9] SHEN P, FUJII H, MATSUMOTO T, et al. Wetting of (0001)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by molten Al[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 779- 784.  
[10] LI S J, ZHOU Y, DU AN H P. Wettability and interfacial reaction in SiC/Ni plus Ti system[J]. Journal of materials science, 2002, 37(12): 2575- 2579.  
[11] LEE H K, FROBERG M G, HAJRA J P. Surface tension measurement of liquid iron-nickel-sulphur ternary system using the electromagnetic oscillating droplet technique[J]. ISIJ International, 1993, 33(8): 833- 838.  
[12] OGINO K, TAIMATSU H. Effect of oxygen on the surface tension of liquid nickel and the wettability of alumina by liquid nickel[J]. Transaction of Japan Institute of Metal, 1979, 43(9): 871- 876.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目( 2004527); 重庆市科委自然科学基金资助项目( CST C2005BA4016-1); 重庆市人事局留学回国人员资助基金( 2005-94); 重庆工学院留学回国人员科研启动基金(2003ZD31)  
收稿日期: 2006-09-05; 修订日期: 2006-11-30  
作者简介: 肖锋(1970- ), 男, 博士, 教授, 从事材料界面物理化学研究与应用, 联系地址: 重庆工学院研究生处(400050)。

PPG 荣获空客 A320 中国总装线喷涂培训任务

涂料制造商 PPG 工业集团近日宣布, PPG 航空材料(苏州)有限公司与天津港保税区、天津空港物流加工区投资促进局签署喷漆培训合同, 将为空客 A320 系列飞机中国总装线喷漆车间的漆工提供自 2007 年 6 月底开始的为期 18 周的喷漆技术和应用培训。2008 年 6 月进入生产阶段后, 首架中国总装的空客 A320 飞机预计将在 2009 年飞上蓝天。

PPG 与空中客车公司在全球范围内的合作由来已久, 除了 A320 系列的合作之外, 即将交付给新加坡航空公司的全球首架空客 A380 飞机也采用了 PPG 的可选择性褪漆系统油漆, 包括无铬底漆、中间层和高固态面漆系统, 每层不到 0.12mm 厚度的油漆将能够承受 100℃ 的温差。

除了高性能的产品, 据中国涂料在线了解, PPG 提供的增值服务包括特殊规格产品和包装服务、调色实验室的颜色调配系统、可配合用户开发新的外表涂装提供快速调漆配色服务、充足的库存支持。