

Научная статья

УДК 543.632.542

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-136-149

ЭПОКСИДНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ КЛАССА FR-4

И.А. Сарычев¹, Е.А. Серкова¹, К.С. Мишуров¹, С.М. Паярель¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Проведен обзор компонентной базы современных эпоксидных связующих для диэлектриков класса FR-4. Рассмотрены основные типы смол, отвердителей, антипиренов и различных функциональных добавок, приведены их структурные формулы. Описано влияние компонентов связующего на свойства диэлектриков. Обозначена возможность широкой модификации связующего для достижения требуемых свойств диэлектрика. Приведены свойства эпоксидного связующего марки ВСЭ-79 и экспериментальных образцов диэлектриков на его основе.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отвердитель, антипирен, наполнитель, связующее, диэлектрик, стеклопластик, горючесть

Для цитирования: Сарычев И.А., Серкова Е.А., Мишуров К.С., Паярель С.М. Эпоксидные связующие для диэлектриков класса FR-4 // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 136–149. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-136-149.

Scientific article

EPOXY BINDERS FOR FR-4 GRADE DIELECTRIC MATERIALS

I.A. Sarychev¹, E.A. Serkova¹, K.S. Mishurov¹, S.M. Payarel¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article presents a review of the component base of modern epoxy binders for FR-4 class dielectrics. The main types of resins, hardeners, fire retardants and various functional additives are considered, and their structural formulas are given. The influence of binder components on the properties of dielectrics is described. The possibility of wide modification of the binder to achieve the required properties of the dielectric is indicated. The properties of the VSE-79 epoxy binder and experimental samples of dielectrics based on it are presented.

Keywords: epoxy resin, hardener, fire retardant, filler, binder, dielectric, fiberglass, flammability

For citation: Sarychev I.A., Serkova E.A., Mishurov K.S., Payarel S.M. Epoxy binders for FR-4 grade dielectric materials. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 136–149. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-136-149.

Введение

В настоящее время устройства электронной и радиотехнической промышленности используются практически во всех областях деятельности человека. Основным компонентом таких устройств являются одно- или многослойные печатные платы. Такие печатные платы в большинстве случаев изготавливаются из эпоксидного стеклотекстолита пониженной горючести, именуемого аббревиатурой FR-4, образованной от англ. Fire Retardant – огнеупорный [1].

Стеклотекстолиты класса FR-4 уже несколько десятилетий являются золотым стандартом в электронной промышленности и называются базовыми, поскольку они обладают оптимальным комплексом механических и теплофизических характеристик, относительной простотой производства и имеют удовлетворительные диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 4,0\text{--}5,5$) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta = 0,02\text{--}0,035$), подходящие для производства широкой номенклатуры устройств. Все материалы класса FR-4 характеризуются температурой стеклования от 110 до 180 °С, но наиболее часто используются диэлектрики с $T_c = 130\text{--}140$ °С [1].

До последнего времени большое число научных работ и охраняемых документов посвящено разработке новых составов эпоксидных связующих класса FR-4 и поиску путей их широкой модификации, а также оптимизации свойств фольгированных диэлектриков на их основе.

Эпоксидные связующие для фольгированных диэлектриков содержат в составе одну или несколько эпоксидных смол, отвердитель и ускоритель отверждения. Часто в составы этих связующих включают различные модифицирующие добавки и минеральные наполнители для регулирования свойств стеклотекстолита, а также снижения его стоимости [1]. В зависимости от выбранных компонентов эпоксидного связующего, стеклотекстолиты класса FR-4, в сравнении с базовыми стеклотекстолитами FR-4 с $T_c = 130\text{--}140$ °С, могут обладать улучшенными характеристиками – например, повышенной термостойкостью или пониженным температурным коэффициентом линейного расширения, влагопоглощением и диэлектрической проницаемостью.

Эпоксидные связующие класса FR-4 представляют собой пропиточные растворы на основе органических растворителей. Это во многом обусловлено наличием в их составе ускорителя отверждения, затрудняющего переработку связующего из расплава, но критически важного для переработки препрега в фольгированный диэлектрик, ввиду необходимости проведения сушки препрега и перевода связующего в В-стадию [2].

При создании составов под конкретные задачи важно учитывать доступность сырьевой компонентной базы и текущие, а также прогнозируемые тенденции роста требований к эксплуатационным характеристикам диэлектрических материалов [1].

В данной работе рассматривается наиболее часто используемая компонентная база эпоксидных связующих класса FR-4 и ее влияние на свойства диэлектрика. Рассмотрены способы приготовления эпоксидных композиций на основе промышленно доступных растворов эпоксидных смол, а также свойства связующего класса FR-4 марки ВСЭ-79 и стеклотекстолита на его основе.

Работа выполнена в рамках комплексного научного направления 13. «Полимерные композиционные материалы» комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [3].

Материалы и методы

Эпоксидное связующее марки ВСЭ-79 (ТУ 20.14.63-179-07545412–2024) – это раствор смол в метилэтилкетоне с содержанием нелетучих веществ 60 % (по массе).

Электроизоляционные ткани марок 7628 (с поверхностной плотностью 206 г/м²) и 1080 (с поверхностной плотностью 50 г/м²) использовались без дополнительной обработки.

При определении физико-химических и технологических свойств образцов эпоксидного связующего, препрега и стеклопластика на его основе использованы следующие стандарты:

- содержание нелетучих веществ в эпоксидных композициях – ГОСТ 22456–77;
- определение времени гелеобразования – ГОСТ Р 57779–2017;
- текучесть связующего – ГОСТ Р МЭК 61189-2–2012;
- содержание связующего в препреге – ГОСТ Р МЭК 61189-2–2012;
- температура достижения 5%-ной потери массы методом ТГА – ГОСТ 29127–91;
- диэлектрическая проницаемость при частоте 10⁶ Гц – ГОСТ 22372–77;
- диэлектрическая проницаемость при частоте 10¹⁰ Гц – ГОСТ Р 8.623–2015;
- тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10⁶ Гц – ГОСТ 22372–77;
- тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10¹⁰ Гц – ГОСТ Р 8.623–2015;
- горючесть – ГОСТ 26246.0–89.

Эпоксидные смолы

Эпоксидные смолы обладают всеми необходимыми свойствами для их широкого использования в производстве слоистых диэлектриков. После отверждения получают сшитый полимер с хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, низкой усадкой, хорошей адгезией и устойчивостью к резким термическим воздействиям [4].

Для изготовления стеклотекстолитов класса FR-4 наибольшее распространение получили эпоксидные смолы на основе бисфенола А (DGEBA, рис. 1) и его бромированного аналога – тетрабромбисфенола А (TBBA-EP, рис. 1), ввиду их широкой доступности и низкой стоимости [5]. Кроме того, эпоксидная смола на основе тетрабромбисфенола А одновременно применяется в качестве галогенсодержащего антипирена, обеспечивающего низкую горючесть диэлектрика. Не менее часто применяют твердые олигомерные эпоксины на основе бисфенола А (Oligo-DGEBA, рис. 1) и его бромированного аналога [6, 7]. Слоистые диэлектрики на основе этих смол обладают средней температурой стеклования (130–140 °С) и термостойкостью, зависящей от выбранного отвердителя [8]. Высокое содержание бромированной эпоксидной смолы в составе связующего приводит к снижению температуры термодеструкции слоистого диэлектрика [9].

Для повышения термостойкости стеклотекстолитов класса FR-4 используют эпоксидные смолы на основе бисфенола F (DGEBF, рис. 1) и глицидиловые эфиры новолачных смол с различной молекулярной массой (EPN, рис. 1) [7, 10].

Введение в состав связующих эпоксидных смол на основе 4,4'-дигидроксибифенила (DGEBP, рис. 1) и 1,5-дигидроксиафталина (DGEN, рис. 1) повышает температуру стеклования и термостойкость полимерной матрицы, которая также обладает пониженным значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) [5, 11]. Материалы на основе таких смол часто характеризуются температурой стеклования 150–180 °С и классифицируются как FR-4 «high T_g».

Использование глицидиловых эфиров новолача на основе дициклопентадиена и фенола (DCPD-EPN, рис. 1) позволяет снизить константу диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь, а также влагопоглощение диэлектриков [2, 10].

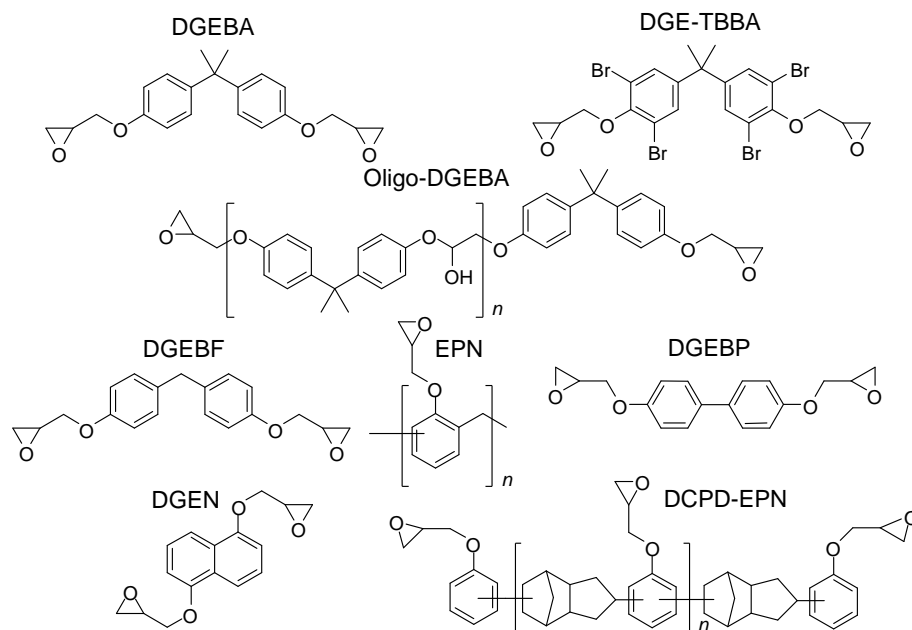


Рис. 1. Структурные формулы эпоксидных смол, наиболее часто используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

Зачастую, кроме самых базовых составов связующих, для стеклотекстолитов класса FR-4 используются комбинации вышеприведенных эпоксидных смол с целью достижения требуемого уровня комплекса свойств диэлектрика, а также принимая во внимание его конечную стоимость и условия эксплуатации [12].

Отвердители и ускорители

Для того чтобы из эпоксидных смол получить сшитый полимер с желаемым комплексом свойств, к ним добавляют различные реакционноспособные или каталитически активные химические соединения, которые называют отвердителями и ускорителями. Отвердитель реагирует с эпоксидной смолой с образованием сетчатого полимера посредством реакции присоединения, а ускоритель каталитически индуцирует реакцию, позволяя снизить температуру и/или продолжительность отверждения [5].

В качестве отвердителей в составе связующих для диэлектриков класса FR-4 наиболее широко используются полифункциональные амины, такие как дициандиамид и фенолформальдегидные новолачные отвердители [2].

Выбор отвердителя зависит от требуемых термомеханических и диэлектрических свойств материала, а также его стоимости. Так, для дициандиамида (DICY, рис. 2) характерно образование менее тепло- и термостойкого полимера, однако короткое время отверждения и комплекс технологических параметров препрегов на основе связующих с дициандиамидом делают его наиболее часто используемым в базовых диэлектриках класса FR-4 [8]. Для повышения тепло- и термостойкости композиций в качестве отвердителей используют фенолформальдегидные [11] или крезолформальдегидные новолачные смолы (CN, рис. 2) [13], а также новолачные смолы на основе дициклопентадиена (DCPD-PN, рис. 2) [14] и бисфенола А (BPAN, рис. 2) [7]. С другой стороны, при их использовании возникают технологические трудности при переработке препрега ввиду большей вязкости связующего при температуре переработки и функциональности новолачных отвердителей, что требует более тщательного подбора режимов отверждения препрегов на основе связующих с новолачными отвердителями

[8]. Преимуществами использования в качестве отвердителей новолачных смол, кроме повышения тепло- и термостойкости [15], являются улучшение диэлектрических характеристик ламинатов и снижение их влагопоглощения, что особенно выражено при использовании новولاков на основе крезола и дициклопентадиена [13, 14].

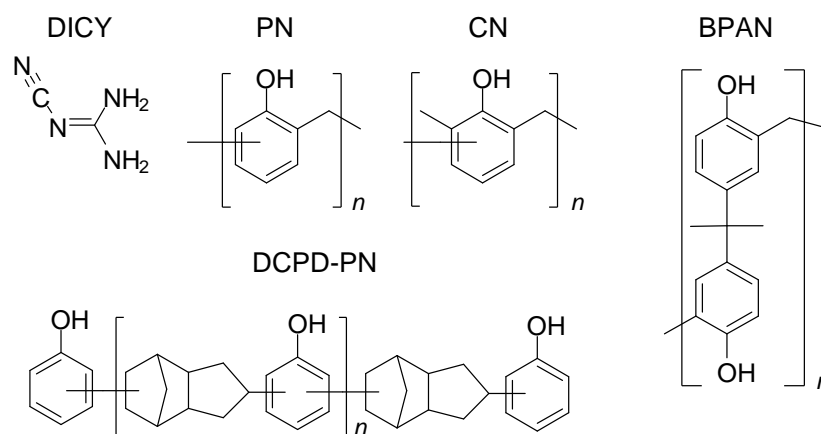


Рис. 2. Структурные формулы отвердителей, наиболее часто используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

В качестве ускорителей отверждения (как для дициандиамида, так и для отвердителей новолачного типа) наиболее широко применяются различные производные имидазола, такие как 1-метилимидазол, 2-метилимидазол, 2-этил-4-метилимидазол, 2-фенилимидазол и др. [16]. Для регулирования каталитической активности ускорителей отверждения совместно с ними могут использоваться различные кислоты, такие как борная, салициловая, фосфорная, *p*-толуолсульфоновая и др. Механизм регулирования заключается в реакции имидазола с кислотой с образованием соли, не обладающей каталитической активностью при температурах до 100 °С, но каталитический эффект возникает при повышенных температурах вследствие разложения соли на исходный имидазол и кислоту [16].

Как отмечено ранее, введение ускорителя отверждения необходимо для уменьшения температурно-временного цикла отверждения [17], но также его введение обусловлено необходимостью проведения стадии сушки препрега и перевода его в В-стадию, которая является важным этапом технологии изготовления препрега для диэлектриков класса FR-4 [2, 10, 11, 16]. На этом технологическом этапе связующее в препреге посредством теплового воздействия в сушильной камере подвергается частичному отверждению, но при этом оно должно сохранять способность к плавлению и дальнейшей переработке в слоистый диэлектрик [1].

Ввиду особенности технологии получения такого класса материалов связующее для диэлектриков класса FR-4 (в процессе прессования с относительно высоким начальным давлением) должно обеспечивать быстрое гелеобразование и низкое вытекание связующего за пределы пакета заготовок, при этом полностью и равномерно распределяться по всей площади прессуемой заготовки диэлектрика.

Полимерные модификаторы

Диэлектрики класса FR-4 на основе эпоксидных связующих, продолжая оставаться наиболее сбалансированным выбором для устройств электроники, могут не в полной мере соответствовать современным требованиям по диэлектрическим потерям на высоких частотах или механической прочности в условиях термоциклирования.

Для преодоления этих недостатков важное значение имеют полимерные модификаторы [18, 19], которые при введении в состав эпоксидного связующего изменяют его структуру и расширяют функциональность диэлектриков класса FR-4.

Для эпоксидных связующих с отвердителем дициандиамидом введение полимерных модификаторов с целью повышения прочностных характеристик зачастую не требуется из-за более эластичной полимерной матрицы, образующейся в результате отверждения (в сравнении с аналогичной матрицей с новолачным отвердителем). Полимерные модификаторы могут быть необходимы в обоих случаях, если связующее содержит значительное количество минеральных наполнителей для снижения негативного влияния на прочностные свойства диэлектрика.

Сополимер стирола и малеинового ангидрида (SMA), структурная формула которого показана на рис. 3, широко применяется в качестве полимерного модификатора для связующих класса FR-4 [11, 20], его введение позволяет повысить прочностные характеристики диэлектрика и уменьшить его диэлектрические потери. Кроме того, данный сополимер является соотвердителем благодаря реакционноспособному атому кислорода в малеиновом ангидриде.

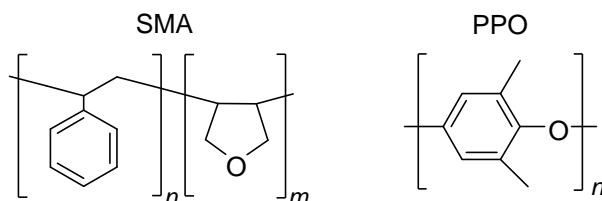


Рис. 3. Структурные формулы полимеров, используемых в качестве модификаторов в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

Термопластичный поли(2,6-диметил-п-фениленоксид), или сокращенно PPO (рис. 3), из-за низкой диэлектрической проницаемости (2,5–3,0) и диэлектрических потерь (0,0010–0,0030 на частоте 10 ГГц) применяется в качестве полимерного модификатора связующих для различных диэлектриков, в том числе на основе эпоксидных связующих класса FR-4 [10]. Однако из-за его высокой стоимости применение этого полимера ограничено и целесообразно лишь при необходимости создания электронных устройств с пониженными диэлектрическими потерями в интервале рабочих температур, характерных для диэлектриков класса FR-4.

Антипирены

Поскольку слоистые диэлектрики класса FR-4 обязательно должны быть самозатухающими при вынесении из пламени и не поддерживать горение, при создании связующего требуется использование галогенсодержащих эпоксидных смол или антипиренных добавок [1].

До недавнего времени применение галогенсодержащих эпоксидных смол на основе тетрабромбисфенола А или бромсодержащих антипиренов на основе полиброммированных дифенилов или дифениловых эфиров являлось главным подходом для обеспечения огнестойкости слоистых диэлектриков класса FR-4 [21].

Однако известно, что галогенсодержащие органические соединения при горении образуют токсичные газы, способные нанести вред здоровью человека и окружающей среде [22], поэтому директивами Европейского Союза «Restriction of Hazardous Substances» (RoHS) было запрещено использовать полиброммированные дифенилы и дифенилоксины, но использование тетрабромбисфенола А остается легальным, в первую очередь из-за экономической составляющей производства диэлектриков [23].

С целью снижения негативного воздействия на окружающую среду для создания связующего для диэлектриков класса FR-4 может использоваться подход, при котором пониженная горючесть и самозатухание слоистого диэлектрика достигаются без помощи галогенсодержащих органических соединений. Вместо них используют фосфор- и азотсодержащие антипирены [24], которые в отличие от вышеописанных галогенсодержащих антипиренов не образуют токсичных газов при горении, а за счет образования пористого коксового слоя на поверхности материала, который препятствует термоокислительной деструкции, диэлектрик обладает самозатухающими свойствами [25]. Следует отметить, что применение фосфорсодержащих антипиренов значительно увеличивает стоимость диэлектриков класса FR-4, а потребность их использования обусловлена регуляторными запретительными действиями государственных институтов отдельных стран [26].

Наиболее часто используемыми фосфорсодержащими антипиренами аддитивного типа являются эфиры фосфорной кислоты, такие как (рис. 4): бис(дифенилфосфат) резорцина (RDP) [27], бис(2,6-ксиленилфосфат) резорцина (RXP) [2, 11], бис(дифенилфосфат) бисфенола А (BDP) и трифенилфосфат (TPP) [27].

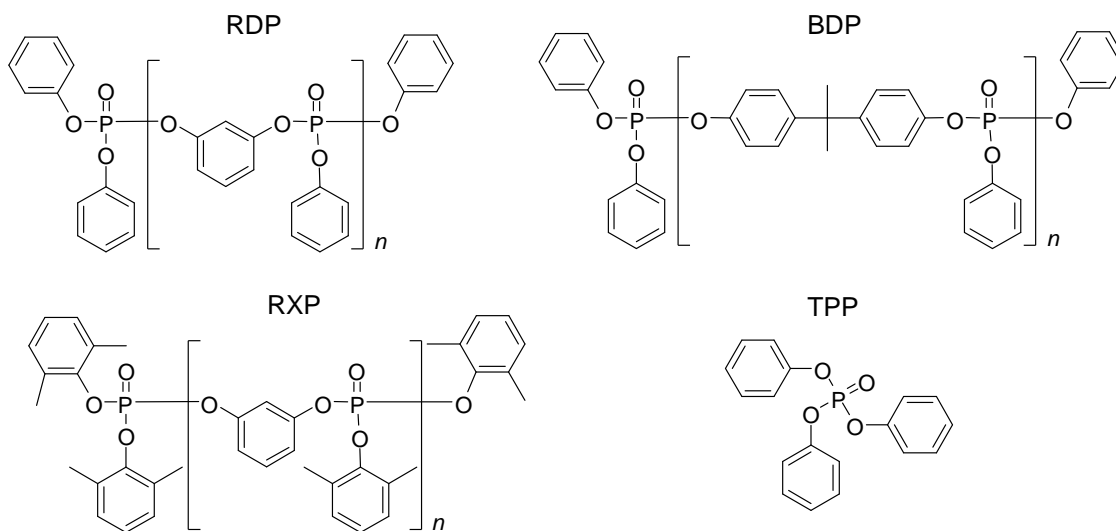


Рис. 4. Структурные формулы неактивных фосфорсодержащих антипиренов, используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

В качестве неактивных фосфор-азотсодержащих антипиренов используют соли фосфорной кислоты, такие как полифосфат аммония или полифосфат меламина, которые нерастворимы в связующем и находятся в композиции связующего в виде дисперсии [28].

Кроме фосфорсодержащих антипиренов аддитивного типа также используют реакционноспособные фосфорсодержащие антипирены, такие как (рис. 5): олигомер резорцина и метилфосфоновой кислоты (Fyrol PMP) [29], 9,10-дигидро-9-оксо-10-фосфенантрен-10-оксид (DOPO) [29], производное на основе DOPO и гидрохинона (DOPO-HQ) [2, 10, 29] и производное на основе DOPO и дициандиамида (DOPO-DICY) [28].

Применение реакционноспособных антипиренов предпочтительно ввиду их минимального влияния на температуру стеклования связующего и его механические свойства [30].

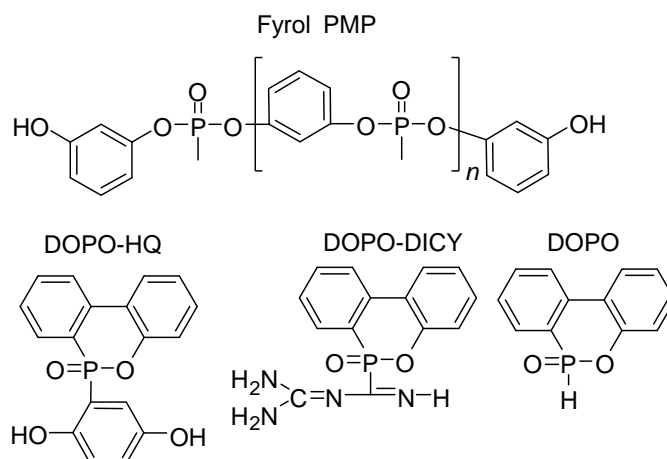


Рис. 5. Структурные формулы реакционноспособных фосфорсодержащих антипиренов, используемых в составах связующих для слоистых диэлектриков класса FR-4

Нередко вместе с фосфор- и азотсодержащими антипиренами используют неорганические антипирены – гидроксиды алюминия и магния, способные под воздействием температуры высвобождать молекулы воды с поглощением большого количества тепла и за счет этого снижать температуру пламени, способствуя самозатуханию [2, 10, 11].

Наполнители и специальные добавки

Неорганические наполнители, такие как оксиды кремния, алюминия, магния и цинка, нитриды кремния, алюминия и бора, позволяют (при небольшом введении) повысить механическую прочность и теплопроводность связующего, одновременно снижая его ТКЛР [31].

Для улучшения совместимости со смоляной частью связующего эти наполнители предварительно могут быть обработаны аппретами (например, аminosиланами или силанами с эпоксидной группой), в результате чего на поверхности наполнителей появляются реакционно-способные эпоксидные или аминогруппы [32]. Обработанные таким образом наполнители, при их введении в состав эпоксидных связующих, могут обеспечить как повышение физико-механических характеристик (в сравнении с необработанными наполнителями, при одинаковом процентном содержании), так и большее содержание наполнителя в составе связующего при том же уровне прочностных свойств [33]. При помощи введения в состав связующих пирогенного кремнезема с различной удельной поверхностью, в том числе и гидрофобного, добиваются увеличения стабильности дисперсно-наполненных связующих и предотвращения осаждения наполнителя [34].

На скорость осаждения дисперсного наполнителя также влияет вязкость раствора связующего и при его использовании стремятся к уменьшению количества органического растворителя и увеличению вязкости раствора связующего. При введении дисперсных наполнителей, особенно в больших количествах, полезно использовать деаэрирующие добавки и выравнивающие агенты, предотвращающие проблемы с качеством поверхности препрегов в процессе пропитки стеклоткани связующим [35].

Для изготовления многослойных печатных плат в состав связующего вводят ультрафиолетовые красители или добавки, блокирующие ультрафиолетовое излучение, которые позволяют проводить проверку качества изготовления плат [1].

Введение в состав связующих для диэлектриков класса FR-4 наполнителей и различных функциональных добавок позволяет широко регулировать свойства материалов, а также при введении больших количеств дешевых наполнителей снизить их конечную стоимость.

Связующее для диэлектриков класса FR-4 разработки НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ

В отличие от эпоксидных связующих для других областей применения, поставляемых в виде готовых одно- или двухкомпонентных составов, пропиточные растворы связующего для диэлектриков класса FR-4 изготавливают на месте пропитки, поскольку введенный ускоритель отверждения или дициандиаמיד в растворенной форме обуславливают небольшой срок хранения связующего, а при длительном хранении потребуются изменить технологию его переработки в препрег. Вследствие этого на рынке материалов представлены растворы олигомерных бромированных эпоксидиановых смол в ацетоне или метилэтилкетоне [36] в концентрации 80 % (по массе), из которых непосредственно на производстве изготавливают связующее, используя рекомендованное производителем количество отвердителя и ускорителя, обеспечивающее достижение типичных характеристик препрегов и фольгированных диэлектриков класса FR-4. Для получения требуемых характеристик диэлектрика эти пропиточные растворы могут быть модифицированы ранее упомянутыми смолами, наполнителями или добавками.

На отечественном рынке препреги для диэлектриков класса FR-4 изготавливают, используя иностранную компонентную базу для связующего, и берут за основу составы с бромированной эпоксидиановой смолой, дициандиамидом и ускорителем отверждения.

В связи с потребностью в современных отечественных связующих для изготовления препрегов и слоистых диэлектриков в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано эпоксидное связующее марки ВСЭ-79 (ТУ 20.14.63-179-07545412–2024), которое изготавливается из компонентов российского производства. Свойства связующего приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства эпоксидного связующего марки ВСЭ-79

Показатель	Значения показателей
Время гелеобразования при температуре 170 °С, с	250–400
Время гелеобразования связующего в В-стадии при температуре 170 °С, с	100–180
Массовая доля нелетучих веществ, %	60–63
Температура стеклования, °С	135–145

На основе связующего марки ВСЭ-79 и электроизоляционных тканей марок 7628 и 1080 изготовлены экспериментальные образцы препрегов с заданной текучестью путем их сушки при повышенных температурах и перевода связующего в В-стадию. Свойства экспериментальных образцов препрегов для диэлектриков класса FR-4 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание и текучесть связующего в экспериментальных образцах препрегов на основе стеклотканей марок 7628 и 1080 и связующего марки ВСЭ-79

Показатель	Стеклоткань	Значения показателей
Содержание связующего %	1080	62±3
	7628	44±4
Текучесть связующего, %	1080	34±5
	7628	23±5

Подбор условий сушки препрега является важным этапом получения препрегов для изготовления стеклопластиков диэлектрического назначения. Варьируя температуру и продолжительность В-стадии (глубину конверсии связующего) можно получать препреги с повышенной или пониженной текучестью, не прибегая к изменению количества ускорителя отверждения в составе связующего.

На основе экспериментальных образцов препрегов методом прессования изготовлены экспериментальные образцы стеклопластиков. Свойства экспериментальных образцов диэлектрика класса FR-4 на основе связующего марки ВСЭ-79 и стеклоткани марки 7628 представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства экспериментальных образцов диэлектрика класса FR-4 на основе связующего марки ВСЭ-79 и стеклоткани марки 7628 и диэлектрика фирмы Isola марки DE-104

Показатель	Значения показателей для	
	экспериментальных образцов	DE-104
Температура достижения 5%-ной потери массы, °С	350–355	315
Температура стеклования, °С	140–150	135
Горючесть, класс	0	0
Водопоглощение, %	0,18–0,20	0,3

По результатам испытаний установлено, что экспериментальные образцы стеклопластиков соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам класса FR-4: обладают низким водопоглощением и горючестью, а также высокой термостойкостью, характерной для материалов, способных выдерживать многократный нагрев до температуры пайки электронных компонентов в процессе производства печатных плат.

Диэлектрические характеристики экспериментальных образцов диэлектриков класса FR-4 на основе связующего марки ВСЭ-79 и стеклоткани марки 7628 показаны в табл. 4.

Таблица 4

Диэлектрические характеристики экспериментальных образцов диэлектриков FR-4 на основе связующего ВСЭ-79 и стеклоткани 7628 и диэлектрика фирмы Isola марки DE-104

Показатель	Значения показателей для		
	экспериментальных образцов	DE-104	
Диэлектрическая проницаемость при частоте измерения, Гц:			
	10^6	4,1–4,3	4,6
	10^{10}	4,1–4,3	4,32*
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте измерения, Гц:			
	10^6	0,020–0,021	0,20
	10^{10}	0,020–0,022	0,24*

* При частоте 5 ГГц.

Результаты исследования диэлектрических характеристик экспериментальных образцов диэлектриков на основе связующего марки ВСЭ-79 показали, что значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в исследуемом диапазоне частот соответствуют аналогичным характеристикам диэлектриков класса FR-4 зарубежного производства [37].

Заключения

В работе рассмотрены основные компоненты эпоксидных связующих для диэлектриков класса FR-4 и описано их влияние на физико-химические, технологические и эксплуатационные характеристики слоистых диэлектриков. В зависимости от требуемых характеристик диэлектрика класса FR-4 состав связующего может варьироваться в широких пределах с использованием эпоксидных смол, отвердителей и модификаторов различного строения. Одной из самых важных характеристик диэлектриков класса FR-4 является пониженная горючесть, которая может быть достигнута с помощью галоген-, фосфор- или фосфор-азотсодержащих антипиренов с добавками минеральных антипиренов-наполнителей. Тип выбранного антипирена в составе связующего влияет на его конечную стоимость, поэтому использование галогенсодержащих эпоксидных смол или антипиренов по-прежнему является актуальным выбором.

На основе мирового опыта по созданию связующих для диэлектриков класса FR-4 в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ разработано связующее марки ВСЭ-79 с использованием компонентов российского производства и изготовлены экспериментальные образцы препрегов и диэлектриков, а также проанализированы их свойства. Показано, что по тепло- и термостойкости экспериментальные образцы диэлектриков на основе связующего марки ВСЭ-79 превосходят диэлектрик класса FR-4 зарубежного производства DE-104 фирмы Isola.

Список источников

1. Мылов Г.В. Печатные платы: выбор базовых материалов. М.: Горячая линия – Телеком, 2015. 176 с.
2. Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same: pat. US20140178697A1; appl. 15.03.13; publ. 26.06.14.
3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.
5. Goosey M. *Plastics for Electronics*. Springer Netherlands, 1999. 408 p.
6. Epoxy resin compositions for use in electrical laminates: pat. US5405931A; appl. 13.08.93; publ. 11.04.95.
7. Resin composition for printed wiring board, prepreg, and laminate obtained with the same: pat. EP1637554A1; appl. 03.06.03; publ. 22.03.06.
8. Peng Y.-R., Qi X. The influence of curing systems on epoxide-based PCB laminate performance // *Circuit World*. 2005. Vol. 31. No. 4. P. 14–20.
9. Luda M.P., Balabanovich A.I., Zanetti M. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92 (6). P. 1088–1100.
10. Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom: pat. US20150159016A1; appl. 29.12.11; publ. 11.07.15.
11. Lowdielectric resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same: pat. US20140174802A; appl. 26.02.13; publ. 26.06.14.
12. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 4 (61). С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
13. Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate manufactured by using the same: pat. US20140342161A1; appl. 28.10.11; publ. 20.11.14.
14. Resin composition, copper clad laminate and printed circuit board using same: pat. US9850375B2; appl. 23.08.13; publ. 26.12.17.

15. Баринов Д.Я., Шорстов С.Ю., Размахов М.Г., Гуляев А.И. Исследование теплофизических характеристик теплозащитного материала на основе стеклопластика при его деструкции // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). С. 91–97. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
16. Curing epoxy resins using dicy, imidazole and acid: pat. US5508328; appl. 17.11.94; publ. 16.04.96.
17. Малышева Г.В., Мараховский П.С., Баринов Д.Я., Николаев Е.В. Оптимизация режимов отверждения стеклопластиков на основе эпоксидного связующего // *Авиационные материалы и технологии*. 2023. № 2 (71). С. 94–103. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения: 17.04.2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
18. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Лукина Н.Ф., Куцевич К.Е., Рубцова Е.В., Петрова А.П. Исследование эпоксидно-полисульфоновых полимерных систем как основы высокопрочных клеев авиационного назначения // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 3. С. 7–12.
19. Застрогина О.Б., Серкова Е.А., Сарычев И.А., Вавилова М.И. Влияние винифлекса российского и китайского производства на свойства связующего ВФТ и стеклотекстолита на его основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 3 (60). С. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
20. SMA resin formulation: pat. US11365282B2; appl. 25.07.17; publ. 21.06.22.
21. Flame retardants in printed circuit boards. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch3.pdf (дата обращения: 17.04.2025)
22. An Overvie of Flame Retardants in Printed Circuit Boards for LEDs and other Electronic Devices // *Journal of Materials and Environmental Science*. 2023. Vol. 14 (04). P. 410–420.
23. Stunning Reversal: EU Axes RoHS Directive’s TBBP-A and MCCPs Restriction Proposals. URL: <https://www.cirs-group.com/en/chemicals/stunning-reversal-eu-axes-rohs-directive-tbbp-a-and-mccps-restriction-proposals> (дата обращения: 17.04.2025).
24. Flame retardants in printed circuit boards. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch2.pdf (дата обращения: 17.04.2025).
25. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development? // *Materials*. 2010. Vol. 3 (10). P. 4710–4745.
26. IEC 61249-2-21 for Halogen Free // MASTERBOND. URL: <https://www.masterbond.com/certifications/halogen-free> (дата обращения: 17.04.2025).
27. Halogen-free flame retardant epoxy resin composition, prepreg, and copper clad lamination: pat. US20080241578A1; appl. 29.08.07; publ. 02.10.08.
28. Copper clad laminate and method for manufacturing the same: pat. US20150266267A1; appl. 21.03.13; publ. 24.09.15.
29. Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same: pat. US20140322541A1; appl. 10.08.13; publ. 30.10.14.
30. Старцев О.В., Каблов Е.Н., Махоньков А.Ю. Закономерности α -перехода эпоксидных связующих композиционных материалов по данным динамического механического анализа // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2011. № SP2. С. 104–113.
31. Composite and copper clad laminate made therefrom: pat. US20220022314A1; appl. 21.03.21; publ. 20.06.22.
32. Sho S., Arefazar A., Khosrokhavar R. Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2008. Vol. 27 (5). P. 473–485.
33. Nakamura T., Tabuchi H., Hirai T. et al. Effects of silane coupling agent hydrophobicity and loading method on water absorption and mechanical strength of silica particle-filled epoxy resin // *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. Vol. 137 (17). No. 48615. P. 1–11.
34. Copper clad laminate, prepreg and method of reducing signal loss: pat. US20100248569A1; appl. 05.02.10; publ. 30.09.10.
35. Homogeneous bismaleimide triazine-epoxy compositions useful for the manufacture of electrical laminates: pat. US20110247756A1; appl. 11.12.09; publ. 13.10.11.
36. Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure // Olin Epoxy. URL: <https://olinepoxy.com/wp-content/uploads/2018/05/Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure.pdf> (дата обращения: 17.04.2025).
37. Isola DE104 // Isola Group. URL: <https://www.isola-group.com/pcb-laminates-prepreg/de104-laminate-and-prepreg> (дата обращения: 17.04.2025).

References

1. Mylov G.V. *Printed circuit boards: selection of base materials*. Moscow: Goryachaya Liniya – Telecom, 2015, 176 p.
2. *Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same*: pat. US20140178697A1; appl. 15.03.13; publ. 26.06.14.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Petrova A.P., Malysheva G.V. *Adhesives, adhesive binders and adhesive preregs*. Ed. E.N. Kablov. Moscow: VIAM, 2017, 472 p.
5. Goosey M. *Plastics for Electronics*. Netherlands: Springer, 1999, 408 p.
6. *Epoxy resin compositions for use in electrical laminates*: pat. US5405931A; appl. 13.08.93; publ. 11.04.95.
7. *Resin composition for printed wiring board, prepreg, and laminate obtained with the same*: pat. EP1637554A1; appl. 03.06.03; publ. 22.03.06.
8. Peng Y.-R., Qi X. The influence of curing systems on epoxide-based PCB laminate performance. *Circuit World*, 2005, vol. 31, no. 4, pp. 14–20.
9. Luda M.P., Balabanovich A.I., Zanetti M. Thermal decomposition of fire retardant brominated epoxy resins cured with different nitrogen containing hardeners. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, vol. 92 (6), pp. 1088–1100.
10. *Thermoset resin composition, and prepreg and laminate for printed circuit board manufactured therefrom*: pat. US20150159016A1; appl. 29.12.11; publ. 11.07.15.
11. *Lowdielectric resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same*: pat. US20140174802A; appl. 26.02.13; publ. 26.06.14.
12. Kablov E.N., Startsev V.O. Measurement and forecasting of materials samples' temperature during weathering in different climatic zones. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 4 (61), pp. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-47-58.
13. *Epoxy resin composition and prepreg and copper clad laminate manufactured by using the same*: pat. US20140342161A1; appl. 28.10.11; publ. 20.11.14.
14. *Resin composition, copper clad laminate and printed circuit board using same*: pat. US9850375B2; appl. 23.08.13; publ. 26.12.17.
15. Barinov D.Ya., Shorstov S.Yu., Razmahov M.G., Gulyaev A.I. Examination of thermophysical characteristics of a heat-protective material based on fiberglass during destruction. *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), pp. 91–97. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-91-97.
16. *Curing epoxy resins using dicy, imidazole and acid*: pat. US5508328; appl. 17.11.94; publ. 16.04.96.
17. Malysheva G.V., Marakhovskiy P.S., Barinov D.Ya., Nikolaev E.V. Optimization of the curing modes of fiber-glass based on epoxy binder. *Aviation materials and technologies*, 2023, no. 2 (71), pp. 94–103. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: April 17, 2025). DOI: 10.18577/2713-0193-2023-0-2-94-103.
18. Kablov E.N., Chursova L.V., Lukina N.F., Kutsevich K.E., Rubtsova E.V., Petrova A.P. Study of epoxy-polysulfone polymer systems as the basis for high-strength adhesives for aviation purposes. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 2017, no. 3, pp. 7–12.
19. Zastrogina O.B., Serkova E.A., Sarychev I.A., Vavilova M.I. Influence of Russian and Chinese vinylflex on the properties of the VFT binder and fiberglass based on it. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 3 (60), pp. 3–9. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-3-9.
20. *SMA resin formulation*: pat. US11365282B2; appl. 25.07.17; publ. 21.06.22.
21. *Flame retardants in printed circuit boards*. Available at: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch3.pdf (accessed: April 17, 2025)
22. An Overview of Flame Retardants in Printed Circuit Boards for LEDs and other Electronic Devices. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2023, vol. 14 (04), pp. 410–420.
23. *Stunning Reversal: EU Axes RoHS Directive's TBBP-A and MCCPs Restriction Proposals*. Available at: <https://www.cirs-group.com/en/chemicals/stunning-reversal-eu-axes-rohs-directive-tbbp-a-and-mccps-restriction-proposals> (accessed: April 17, 2025).

24. *Flame retardants in printed circuit boards*. Available at: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/pcb_ch2.pdf (accessed: April 17, 2025).
25. Schartel B. *Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development? Materials*, 2010, vol. 3 (10), pp. 4710–4745.
26. *IEC 61249-2-21 for Halogen Free*. Available at: <https://www.masterbond.com/certifications/halogen-free> (accessed: April 17, 2025).
27. *Halogen-free flame retardant epoxy resin composition, prepreg, and copper clad lamination*: pat. US20080241578A1; appl. 29.08.07; publ. 02.10.08.
28. *Copper clad laminate and method for manufacturing the same*: pat. US20150266267A1; appl. 21.03.13; publ. 24.09.15.
29. *Halogen-free resin composition, copper clad laminate using the same, and printed circuit board using the same*: pat. US20140322541A1; appl. 10.08.13; publ. 30.10.14.
30. Startsev O.V., Kablov E.N., Makhonkov A.Yu. Regularities of the α -transition of epoxy binders of composite materials according to the data of dynamic mechanical analysis. *Bulletin of Bauman MSTU. Ser.: Mechanical Engineering*, 2011, no. SP2, pp. 104–113.
31. *Composite and copper clad laminate made therefrom*: pat. US20220022314A1; appl. 21.03.21; publ. 20.06.22.
32. Sho S., Arefazar A., Khosrokhavar R. Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2008, vol. 27 (5), pp. 473–485.
33. Nakamura T., Tabuchi H., Hirai T. et al. Effects of silane coupling agent hydrophobicity and loading method on water absorption and mechanical strength of silica particle-filled epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, vol. 137 (17), no. 48615, pp. 1–11.
34. *Copper clad laminate, prepreg and method of reducing signal loss*: pat. US20100248569A1; appl. 05.02.10; publ. 30.09.10.
35. *Homogeneous bismaleimide triazine-epoxy compositions useful for the manufacture of electrical laminates*: pat. US20110247756A1; appl. 11.12.09; publ. 13.10.11.
36. *Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure*. Available at: <https://olinepoxy.com/wp-content/uploads/2018/05/Olin-Epoxy-Asia-Pacific-Product-Brochure.pdf> (accessed: 17.04.2025).
37. *Isola DE104*. Available at: <https://www.isola-group.com/pcb-laminates-prepreg/de104-laminate-and-prepreg> (accessed: April 17, 2025).

Информация об авторах

Сарычев Игорь Анатольевич, научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Серкова Евгения Алексеевна, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мишуров Константин Сергеевич, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Паярель Сергей Михайлович, начальник сектора, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Igor A. Sarychev, Researcher, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgenia A. Serkova, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Konstantin S. Mishurov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Sergey M. Payarel, Head of Sector, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 18.06.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved and accepted for publication after reviewing 18.06.2025.