

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2016年5月26日 (26.05.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/078432 A1

(51) 国际专利分类号:

C08L 63/00 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)
C08K 13/06 (2006.01) B32B 27/04 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01) B32B 37/10 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) B32B 37/06 (2006.01)
C08K 7/10 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/084011

(22) 国际申请日: 2015年7月14日 (14.07.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201410660339.4 2014年11月18日 (18.11.2014) CN

(71) 申请人: 中国科学院深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 曾小亮 (ZENG, Xiaoliang); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 孙蓉 (SUN, Rong); 中国广东省

深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 郭坤 (GUO, Kun); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司 (BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号西金大厦 6 层, Beijing 100036 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH,

[见续页]

(54) Title: MODIFIED ALUMINIUM OXIDE COMPOSITE MATERIAL, COPPER-COATED SUBSTRATE AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 改性氧化铝复合材料、覆铜基板及其制备方法

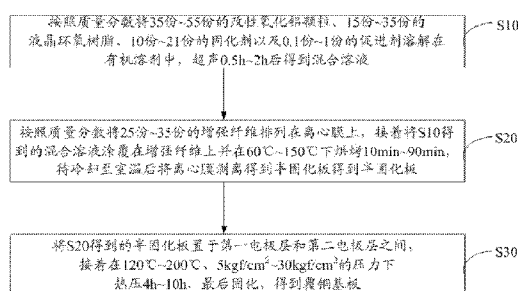


图 1 / Fig.1

S10 Dissolve in an organic solvent the following materials in parts by mass: 35-55 parts of modified aluminium oxide particles, 15-35 parts of a liquid crystal epoxy resin, 10-21 parts of a curing agent and 0.1-1 parts of an accelerator, and conduct ultrasonic processing for 0.5-2h to obtain a mixed solution
S20 Arrange on a centrifugal membrane 25-35 parts by mass of reinforced fibers, coat on the reinforced fibers the mixed solution obtained in S10, and bake for 10-90 min at 60-150°C, and when cooled to room temperature, peel the centrifugal membrane to obtain a prepreg
S30 Place the prepreg obtained in S20 between a first electrode layer and a second electrode layer, hot-press at 120-200°C under a pressure of 5-30 kgf/cm² for 4-10h, and cure to obtain a copper coated substrate

(57) Abstract: Disclosed is a modified aluminium oxide composite material, comprising the following materials in parts by mass: 35-55 parts of modified aluminium oxide particles, 25-35 parts of reinforced fibers, 15-35 parts of a liquid crystal epoxy resin, 10-21 parts of a curing agent and 0.1-1 parts of an accelerator; the modified aluminium oxide particles are obtained by modifying aluminium oxide particles by a silane coupling agent. The modified aluminium oxide composite material comprises modified aluminium oxide particles, reinforced fibers and a liquid crystal epoxy resin. After the aluminium oxide particles are modified by the silane coupling agent, active chemical groups such as an amino group and a hydroxyl group are formed on the surface thereof, thus improving an interaction effect at an interface, reducing thermal resistance at the interface and reducing clustering. Also disclosed are a copper-coated substrate employing the above modified aluminium oxide composite material and preparation method thereof.

(57) 摘要:

[见续页]



CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种改性氧化铝复合材料，按照质量分数包括 35 份～55 份的改性氧化铝颗粒、25 份～35 份的增强纤维、15 份～35 份的液晶环氧树脂、10 份～21 份的固化剂以及 0.1 份～1 份的促进剂，改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到。这种改性氧化铝复合材料，包括改性氧化铝颗粒、增强纤维和液晶环氧树脂。氧化铝颗粒经过硅烷偶联剂改性后表面形成氨基、羟基等活性化学基团，氧化铝颗粒通过表面形成的氨基、羟基等活性基团与液晶环氧树脂之间通过化学键连接，提高了界面的相互作用，减小了界面热阻，减少了团簇现象。本发明还公开了采用上述改性氧化铝复合材料的覆铜基板及其制备方法。

改性氧化铝复合材料、覆铜基板及其制备方法

技术领域

本发明涉及覆铜基板的制备领域，特别是涉及一种改性氧化铝复合材料、采用该改性氧化铝复合材料的覆铜基板及其制备方法。

背景技术

覆铜基板是将电子玻纤布或其他增强材料浸以树脂，一面或二面覆以铜箔并经热压而制成的一种板状材料。覆铜基板主要是为芯片提供导热、绝缘和支撑三个方面的功能，是制造印刷线路板（PCB）的关键原材料。近年来，电子产品正朝着便携式、小型化、轻量化和多功能方向发展，这种市场需求对覆铜基板提出了更高的要求。

到目前为止，氧化铝是微电子工业中最常用的基板材料，因为在机械、热、电性能上它优于常用于基板材料中的陶瓷颗粒二氧化硅。氧化铝原料丰富，价格低廉，热稳定性高，氧化铝在高达 1925℃ 的氧化和还原气氛中都是稳定的。氧化铝的理想导热系数达到 30 W/m·K，将氧化铝颗粒均匀地添加到覆铜基板中，可以极大地提高基板材料的机械性能和热性能。

然而，氧化铝颗粒比表面积较大、表面能较高，从而使得氧化铝颗粒很容易聚集成团，而且由于氧化铝与聚合物之间作用力较低，氧化铝在聚合物基体中更加难以均匀分布，传统的含有氧化铝颗粒的覆铜基板的容易出现团簇现象。

发明内容

基于此，有必要提供一种不容易出现团簇现象的覆铜基板以及制备方法，以及可以用于该覆铜基板改性氧化铝复合材料。

一种改性氧化铝复合材料，按照质量分数包括 35 份~55 份的改性氧化铝颗粒、25 份~35 份的增强纤维、15 份~35 份的液晶环氧树脂、10 份~21 份的固化

剂以及 0.1 份~1 份的促进剂;

所述改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到, 所述改性氧化铝颗粒的粒径为 100nm~1000nm。

在一个实施例中, 所述硅烷偶联剂改性所述氧化铝颗粒的过程如下: 将所述氧化铝颗粒加入到溶剂中超声分散, 升温至 50℃~60℃后加入所述硅烷偶联剂, 接着搅拌升温至 70℃反应 4h~5h, 冷却后过滤并保留滤渣, 所述滤渣干燥后即所述改性氧化铝颗粒, 其中, 所述硅烷偶联剂与所述氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。

在一个实施例中, 所述硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

在一个实施例中, 所述增强纤维按照 X-Y 轴方向规则交叉排列。

在一个实施例中, 所述增强纤维为碳化硅纤维。

在一个实施例中, 所述碳化硅纤维由 80 根~120 根单丝组成, 每根所述单丝的直径为 12 μ m~13 μ m。

在一个实施例中, 所述液晶环氧树脂为 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚和 4,4'-二羟基联苯基二缩水甘油醚中的至少一种。

在一个实施例中, 所述固化剂为 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基联苯和 4,4'-二氨基二苯砜中的至少一种。

在一个实施例中, 所述液晶环氧树脂与所述固化剂为等化学计量比。

在一个实施例中, 所述促进剂为三苯基膦、咪唑和乙酰丙酮铬中的至少一种。

一种覆铜基板, 包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层; 其特征在于, 所述电介质层的材料为上述的改性氧化铝复合材料。

在一个实施例中, 所述第一电极层的材料为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种, 所述第二电极层为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种。

一种覆铜基板的制备方法, 包括如下步骤:

按照质量分数将 35 份~55 份的改性氧化铝颗粒、15 份~35 份的液晶环氧树脂、10 份~21 份的固化剂以及 0.1 份~1 份的促进剂溶解在有机溶剂中，超声 0.5h~2h 后得到混合溶液；

按照质量分数将 25 份~35 份的增强纤维排列在离心膜上，接着将所述混合溶液涂覆在所述增强纤维上并在 60℃~150℃下烘烤 10min~90min，得到半固化板；以及

将所述半固化板置于第一电极层和第二电极层之间，接着在 120℃~200℃、5kgf/cm²~30kgf/cm²的压力下热压 4h~10h，最后固化，得到所述覆铜基板。

在一个实施例中，所述改性氧化铝颗粒的制备过程如下：将所述氧化铝颗粒加入到溶剂中超声分散，升温至 50℃~60℃后加入所述硅烷偶联剂，接着搅拌升温至 70℃反应 4h~5h，冷却后过滤并保留滤渣，所述滤渣干燥后即所述改性氧化铝颗粒，其中，所述硅烷偶联剂与所述氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。

在一个实施例中，所述硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，所述硅烷偶联剂与所述氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。

在一个实施例中，将 25 份~35 份的增强纤维排列在离心膜上的操作为：将 25 份~35 份的所述增强纤维按照 X-Y 轴方向规则交叉排列在所述离心膜上，所述增强纤维为碳化硅纤维。

在一个实施例中，所述碳化硅纤维由 80 根~120 根单丝组成，每根所述单丝的直径为 12 μ m~13 μ m。

在一个实施例中，所述液晶环氧树脂为 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚和 4,4'-二羟基联苯基二缩水甘油醚中的至少一种；

所述固化剂为 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基联苯和 4,4'-二氨基二苯砜中的至少一种；

所述液晶环氧树脂与所述固化剂为等化学计量比。

在一个实施例中，所述离心膜为的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

这种改性氧化铝复合材料，包括改性氧化铝颗粒、增强纤维和液晶环氧树脂，改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到。氧化铝颗粒经过硅烷偶联剂改性后表面形成氨基、羟基等活性化学基团，氧化铝颗粒通过表面形成的氨基、羟基等活性基团与液晶环氧树脂之间通过化学键连接，提高了界面的相互作用，减小了界面热阻，减少了团簇现象。相对于传统的复合材料，这种改性氧化铝复合材料不容易出现团簇现象。

附图说明

图 1 为一实施方式的覆铜基板的制造方法的流程图；

图 2 为实施例 1 中的氧化铝颗粒在有机溶剂中分散的 SEM 照片；

图 3 为实施例 1 制得的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性的氧化铝颗粒在有机溶剂中分散的 SEM 照片；

图 4 为实施例 1 制得的半固化片的截面电镜图；

图 5 为实施例 1 制得的半固化片的截面电镜图。

具体实施方式

下面主要结合附图及具体实施例对铁氧体粉体的制造方法作进一步详细的说明。

一实施方式的改性氧化铝复合材料，按照质量分数包括 35 份~55 份的改性氧化铝颗粒、25 份~35 份的增强纤维、15 份~35 份的液晶环氧树脂、10 份~21 份的固化剂以及 0.1 份~1 份的促进剂。

改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到。改性氧化铝颗粒的粒径可以为 100nm~1000nm。

在一个较优的实施例中，改性氧化铝颗粒的粒径为 700nm。

硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒的过程可以为：将氧化铝颗粒加入到溶剂中超

声分散,升温至 50℃~60℃后加入硅烷偶联剂,接着搅拌升温至 70℃反应 4h~5h,冷却后过滤并保留滤渣,滤渣干燥后即为改性氧化铝颗粒。其中,硅烷偶联剂与氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。溶剂可以为无水乙醇或二甲苯。滤渣干燥的温度可以为 120℃,干燥的时间可以为 24h。

氧化铝颗粒经过硅烷偶联剂改性后表面形成氨基、羟基等活性化学基团,氧化铝颗粒通过表面形成的氨基、羟基等活性基团与液晶环氧树脂之间通过化学键连接,提高了界面的相互作用,减小了界面热阻,减少了团簇现象。

增强纤维按照 X-Y 轴方向规则交叉排列,具有很好的导热性能和力学性能,提高改性氧化铝复合材料的整体性能。

增强纤维可以为碳化硅纤维。碳化硅纤维由 80 根~120 根单丝组成,每根单丝的直径为 12 μm~13 μm。

碳化硅纤维在改性氧化铝复合材料中充当导热桥的作用,增强了改性氧化铝颗粒和改性氧化铝颗粒以及改性氧化铝颗粒和碳化硅纤维之间的连接作用,在很大程度上形成导热网络结构或者导热链。

本实施方式中,碳化硅纤维的每根单丝的拉伸强度为 2GPa,模量为 150GPa。

液晶环氧树脂选择具有较多的长径比大的刚性联苯结构或萘结构,较普通环氧树脂或者 BT 树脂在热性能、力学性能和介电性能方面有较大的提高;比如长径比大的刚性结构可以有效的抑制声子的散射,增加声子的平均自由程,从而使其导热性能显著提高。

具体的,液晶环氧树脂选自 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚和 4,4'-二羟基联萘基二缩水甘油醚中的至少一种。

固化剂可以为 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基联苯和 4,4'-二氨基二苯砜中的至少一种。

本实施方式中,液晶环氧树脂与固化剂为等化学计量比,即,液晶环氧树脂与固化剂二者均恰好完全反应。

本实施方式中,改性氧化铝和液晶环氧树的质量之和与改性氧化铝复合材

料的总质量的比例为 7: 10。

促进剂为三苯基膦、咪唑和乙酰丙酮铬中的至少一种。

这种改性氧化铝复合材料，包括改性氧化铝颗粒、增强纤维和液晶环氧树脂，改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到。氧化铝颗粒经过硅烷偶联剂改性后表面形成氨基、羟基等活性化学基团，氧化铝颗粒通过表面形成的氨基、羟基等活性基团与液晶环氧树脂之间通过化学键连接，提高了界面的相互作用，减小了界面热阻，减少了团簇现象。相对于传统的复合材料，这种改性氧化铝复合材料不容易出现团簇现象。

一实施方式的覆铜基板，包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层。

电介质层的材料为上述的改性氧化铝复合材料。

第一电极层的材料为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种。第二电极层的材料为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种。

第一电极层的厚度为 10 μ m~35 μ m，第二电极层的厚度为 10 μ m~35 μ m。

如图 1 所示的上述覆铜基板的制备方法，包括如下步骤：

S10、按照质量分数将 35 份~55 份的改性氧化铝颗粒、15 份~35 份的液晶环氧树脂、10 份~21 份的固化剂以及 0.1 份~1 份的促进剂溶解在有机溶剂中，超声 0.5h~2h 后得到混合溶液。

有机溶剂可以为 2-丁酮或丙酮。

改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到。改性氧化铝颗粒的粒径可以为 100nm~1000nm。

在一个较优的实施例中，改性氧化铝颗粒的粒径为 700nm。

硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒的过程可以为：将氧化铝颗粒加入到溶剂中超声分散，升温至 50 $^{\circ}$ C~60 $^{\circ}$ C 后加入硅烷偶联剂，接着搅拌升温至 70 $^{\circ}$ C 反应 4h~5h，冷却后过滤并保留滤渣，滤渣干燥后即为改性氧化铝颗粒。其中，硅烷偶联剂

与氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。溶剂可以为无水乙醇或二甲苯。滤渣干燥的温度可以为 120℃，干燥的时间可以为 24h。

氧化铝颗粒经过硅烷偶联剂改性后表面形成氨基、羟基等活性化学基团，氧化铝颗粒通过表面形成的氨基、羟基等活性基团与液晶环氧树脂之间通过化学键连接，提高了界面的相互作用，减小了界面热阻，减少了团簇现象。

液晶环氧树脂选择具有较多的长径比大的刚性联苯结构或萘结构，较普通环氧树脂或者 BT 树脂在热性能、力学性能和介电性能方面有较大的提高；比如长径比大的刚性结构可以有效的抑制声子的散射，增加声子的平均自由程，从而使其导热性能显著提高。

具体的，液晶环氧树脂选自 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚和 4,4'-二羟基联萘基二缩水甘油醚中的至少一种。

固化剂可以为 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基联苯和 4,4'-二氨基二苯砜中的至少一种。

本实施方式中，液晶环氧树脂与固化剂为等化学计量比，即，液晶环氧树脂与固化剂二者均恰好完全反应。

促进剂为三苯基膦、咪唑和乙酰丙酮铬的至少一种。

S20、按照质量分数将 25 份~35 份的增强纤维排列在离心膜上，接着将 S10 得到的混合溶液涂覆在增强纤维上并在 60℃~150℃下烘烤 10min~90min，待冷却至室温后将离心膜剥离得到半固化板。

离心膜为的材料可以为聚对苯二甲酸乙二醇酯。聚对苯二甲酸乙二醇酯材料的离心膜由于其表面张力较小，在得到半固化板时易剥离。

具体的，S20 中，将 25 份~35 份的增强纤维按照 X-Y 轴方向规则交叉排列在离心膜上。

增强纤维可以为碳化硅纤维。碳化硅纤维由 80 根~120 根单丝组成，每根单丝的直径为 12 μm~13 μm。

碳化硅纤维在改性氧化铝复合材料中充当导热桥的作用，增强了改性氧化

铝颗粒和改性氧化铝颗粒以及改性氧化铝颗粒和碳化硅纤维之间的连接作用，在很大程度上形成导热网络结构或者导热链。

本实施方式中，碳化硅纤维的每根单丝的拉伸强度为2GPa，模量为150GPa。

S30、将 S20 得到的半固化板置于第一电极层和第二电极层之间，接着在120℃~200℃、5kgf/cm²~30kgf/cm²的压力下热压4h~10h，最后固化，得到覆铜基板。

第一电极层的材料为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种。第二电极层的材料为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种。

第一电极层的厚度为10μm~35μm，第二电极层的厚度为10μm~35μm。

固化的操作可以为：分别在150℃、180℃、220℃下固化2h。

经过测试，这种覆铜基板的制备方法制得的覆铜基板的电介质层的径向导热系数为0.701~1.004W/m·K，轴向导热系数为1.325~1.526W/m·K，玻璃化转变温度为170~180℃。

这种覆铜基板的制备方法制得的覆铜基板的电介质层的材料为改性氧化铝复合材料，改性氧化铝复合材料包括改性氧化铝颗粒、增强纤维和液晶环氧树脂，改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到。氧化铝颗粒经过硅烷偶联剂改性后表面形成氨基、羟基等活性化学基团，氧化铝颗粒通过表面形成的氨基、羟基等活性基团与液晶环氧树脂之间通过化学键连接，提高了界面的相互作用，减小了界面热阻，减少了团簇现象。

下面为具体实施例。实施例中，球磨选择梅州华丰制作的球磨机50kg级球磨机，激光粒度分析仪为马尔文MS3000激光粒度仪，比表面积分析仪为ASAP2020比表面积测试仪，导热系数测试仪为Hot Disk TPS2500s热分析仪，玻璃化转变温度测试仪为TA Q20差示扫描量热测试仪，扫描电镜为FEI公司的Nova Nano SEM 450。

实施例1

(1) 制备γ-氨丙基三乙氧基硅烷改性的氧化铝。

首先将氧化铝颗粒在 110℃ 下干燥 4h，待冷却至室温后称取 15.0g 粒径为 700nm 的氧化铝颗粒、50mL 二甲苯加入到三口烧瓶中超声分散 10min 后放入油浴锅，磁力搅拌溶液并升温至 90℃。用滴管逐滴加入 1.0g 表面改性剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷，滴加后升温至 115℃，保持磁力搅拌，反应 6h。

将混合溶液冷却，趁热倒入抽滤漏斗，抽滤得到的样品用无水乙醇多次洗涤，放入真空干燥箱 110℃ 干燥 12h，得到 γ -氨丙基三乙氧基硅烷表面改性的氧化铝。

图 2 和图 3 分别为实施例 1 中的氧化铝颗粒与实施例 1 制得的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性的氧化铝颗粒在有机溶剂中分散的 SEM 照片。

由图 2 可以看出，改性前的氧化铝颗粒在有机溶剂中易形成团簇，分散性较差。主要因为氧化铝颗粒比表面积较小，表面能很大，氧化铝颗粒之间容易结合成块。

由图 3 可以看出， γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性的氧化铝颗粒基本呈现单分散，很少有团聚。主要因为改性后的氧化铝颗粒表面带有电荷，由于电荷的相互作用是 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性的氧化铝颗粒分散性较好。

(2) 制备半固化片。

将 2.60g 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、1.40g 4,4'-二氨基二苯砜以及 20.00mg 三苯基膦在 180℃ 搅拌混合均匀，维持温度 180℃ 反应 30 min，得琥珀色粘稠状透明的环氧树脂复合物。

将制得的 4.00g 环氧树脂复合物、4.00g 经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷表面改性的氧化铝加入到 4.50 g 的 2-丁酮溶剂中，通过超声波震荡方法搅拌 2 h，混合均匀，得到混合溶液。

将上述制备的混合溶液采用棒式涂布方式涂布在在 X-Y 平面内呈规则状交叉排列的碳化硅纤维上。放入鼓风烘箱中 130℃ 烘烤 120 分钟，使溶剂挥发，得到半固化片。半固化片中，氧化铝和液晶环氧树脂复合材料的总质量百分数为 70%。

图 4 和图 5 分别为实施例 1 制得的半固化片的截面电镜图。

图 4 为液晶环氧树脂包覆纵向排布的碳化硅纤维的电镜图, 由图 4 可看出, 改性氧化铝颗粒均匀分散在液晶环氧树脂中, 同时改性氧化铝颗粒紧密的附着在碳化硅纤维的表面。

图 5 为液晶环氧树脂包覆径向排布的碳化硅纤维的电镜图, 由图 5 可看出, 液晶环氧树脂整体包覆效果较好, 存在缺陷较少, 碳化硅纤维充分的充当了导热桥的作用, 增强了改性氧化铝颗粒和改性氧化铝颗粒之间以及改性氧化铝颗粒和碳化硅纤维之间的连接作用, 在很大程度上形成导热网络结构或者导热链。

(3) 制备覆铜基板。

首先用浓度为 15 wt% 的盐酸溶液清洗两个厚度为 40 微米的铜箔片, 然后再将两个铜箔片置于丙酮中超声清洗 10 min 后置于无水乙醇中超声清洗 10 min, 烘箱中 60 °C 烘干, 得到洁净、干燥的第一电极层和第二电极层。

将两个半固化片重叠后二者的碳化硅纤维贴紧, 将其置于第一电极层和第二电极层之间, 于真空压机中, 在 150°C、5 kgf/cm² 的压力下热压 3 小时, 最后在鼓风烘箱中, 分别在 150°C、180°C、220°C 下固化 2h, 制得覆铜基板。

制得的覆铜基板包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层, 其中第一电极层和第二电极层均为厚度为 40 微米的铜箔片, 电介质层为两片半固化片所组成, 半固化片厚度为 500 微米。

测试后发现, 实施例 1 制备得到的覆铜基板的径向导热系数为 0.701 W/m·K, 轴向导热系数为 1.325 W/m·K, 玻璃化转变温度为 175°C。

实施例 2

制备方法与实施例 1 基本相同, 区别仅在于: 步骤 (2) 使用的固化剂为 4,4'-二羟基联苯, 130°C 搅拌混合均匀, 维持温度 130°C 反应 30 min, 得琥珀色粘稠状透明的环氧树脂复合物。

制备得到的覆铜基板包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层, 其中第一电极层和第二电极层均为厚度为 40 微米的铜箔片, 电介质层由 2 张半固化片组成, 厚度为 500 微米。

测试后发现, 基板材料径向导热系数 $0.876 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 轴向导热系数为 $1.358 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 玻璃化转变温度为 130°C 。

实施例 3

制备方法与实施例 1 基本相同, 区别仅在于: 步骤 (2) 将 5.60 g (55 份) 经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷的氧化铝和 2.40 g 环氧树脂体系加入到 4.50 g 的 2-丁酮溶剂中, 通过超声波震荡方法搅拌 2 h , 混合均匀, 得到氧化铝复合材料。

制备得到的覆铜基板包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层, 其中第一电极层和第二电极层均为厚度为 40 微米 的铜箔片, 电介质层由 2 片半固化片组成, 厚度为 500 微米 。

测试后发现, 基板材料径向导热系数为 $1.004 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 轴向导热系数为 $1.526 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 玻璃化转变温度为 180°C 。

对比例 1

制备方法与实施例 1 相同, 区别仅在于: 步骤 (2) 中涂覆在玻璃纤维布上。

制备得到的覆铜基板包括依次层叠的第一电极层、电介质和第二电极层, 其中第一电极层和第二电极层均为厚度为 40 微米 的铜箔片, 电介质层由 2 片半固化片组成, 厚度为 100 微米 。

测试后发现, 基板材料径向导热系数为 $0.777 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 轴向导热系数为 $0.803 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 玻璃化转变温度为 175°C 。

对比例 2

制备方法与实施例 2 相同, 区别仅在于: 步骤 (2) 中添加相同量的未改性的氧化铝。

制备得到的覆铜基板包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层, 其中第一电极层和第二电极层均为厚度为 40 微米 的铜箔片, 电介质层由 2 片半固化片组成, 厚度为 500 微米 。基板材料径向导热系数 $0.592 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, 轴向导

热系数为 $0.888 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ，玻璃化转变温度为 175°C 。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

1、一种改性氧化铝复合材料，其特征在于，按照质量分数包括 35 份~55 份的改性氧化铝颗粒、25 份~35 份的增强纤维、15 份~35 份的液晶环氧树脂、10 份~21 份的固化剂以及 0.1 份~1 份的促进剂；

所述改性氧化铝颗粒为硅烷偶联剂改性氧化铝颗粒得到，所述改性氧化铝颗粒的粒径为 100nm~1000nm。

2、如权利要求 1 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述硅烷偶联剂改性所述氧化铝颗粒的过程如下：将所述氧化铝颗粒加入到溶剂中超声分散，升温至 50℃~60℃后加入所述硅烷偶联剂，接着搅拌升温至 70℃反应 4h~5h，冷却后过滤并保留滤渣，所述滤渣干燥后即所述改性氧化铝颗粒，其中，所述硅烷偶联剂与所述氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。

3、如权利要求 1 或 2 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

4、如权利要求 1 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述增强纤维按照 X-Y 轴方向规则交叉排列。

5、如权利要求 1 或 4 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述增强纤维为碳化硅纤维。

6、如权利要求 5 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述碳化硅纤维由 80 根~120 根单丝组成，每根所述单丝的直径为 12 μ m~13 μ m。

7、如权利要求 1 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述液晶环氧树脂为 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚和 4,4'-二羟基联萘基二缩水甘油醚中的至少一种。

8、如权利要求 1 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述固化剂为 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基联苯和 4,4'-二氨基二苯砜中的至少一种。

9、如权利要求 1、7 或 8 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述液晶环氧树脂与所述固化剂为等化学计量比。

10、如权利要求 1 所述的改性氧化铝复合材料，其特征在于，所述促进剂为三苯基膦、咪唑和乙酰丙酮铬中的至少一种。

11、一种覆铜基板，包括依次层叠的第一电极层、电介质层和第二电极层；其特征在于，所述电介质层的材料为如权利要求 1~10 中任一项所述的改性氧化铝复合材料。

12、如权利要求 11 所述的覆铜基板，其特征在于，所述第一电极层的材料为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种，所述第二电极层为铜、黄铜、铝和镍中的至少一种。

13、一种覆铜基板的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

按照质量分数将 35 份~55 份的改性氧化铝颗粒、15 份~35 份的液晶环氧树脂、10 份~21 份的固化剂以及 0.1 份~1 份的促进剂溶解在有机溶剂中，超声 0.5h~2h 后得到混合溶液；

按照质量分数将 25 份~35 份的增强纤维排列在离心膜上，接着将所述混合溶液涂覆在所述增强纤维上并在 60℃~150℃下烘烤 10min~90min，待冷却至室温后将所述离心膜剥离得到半固化板；

将所述半固化板置于第一电极层和第二电极层之间，接着在 120℃~200℃、5kgf/cm²~30kgf/cm² 的压力下热压 4h~10h，最后固化，得到所述覆铜基板。

14、如权利要求 13 所述的覆铜基板的制备方法，其特征在于，所述改性氧化铝颗粒的制备过程如下：将所述氧化铝颗粒加入到溶剂中超声分散，升温至 50℃~60℃后加入所述硅烷偶联剂，接着搅拌升温至 70℃反应 4h~5h，冷却后过滤并保留滤渣，所述滤渣干燥后即所述改性氧化铝颗粒，其中，所述硅烷偶联剂与所述氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。

15、如权利要求 14 所述的覆铜基板的制备方法，其特征在于，所述硅烷偶联剂为 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，所述硅烷偶联剂与所述氧化铝颗粒的质量比为 3: 100。

16、如权利要求 13 所述的覆铜基板的制备方法，其特征在于，将 25 份~35

份的增强纤维排列在离心膜上的操作为：将 25 份~35 份的所述增强纤维按照 X-Y 轴方向规则交叉排列在所述离心膜上，所述增强纤维为碳化硅纤维。

17、如权利要求 16 所述的覆铜基板的制备方法，其特征在于，所述碳化硅纤维由 80 根~120 根单丝组成，每根所述单丝的直径为 $12\mu\text{m}$ ~ $13\mu\text{m}$ 。

18、如权利要求 13 所述的覆铜基板的制备方法，其特征在于，所述液晶环氧树脂为 3,3',5,5'-四甲基联苯二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、4,4'-二羟基联苯二缩水甘油醚和 4,4'-二羟基联苯基二缩水甘油醚中的至少一种；

所述固化剂为 4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨基联苯和 4,4'-二氨基二苯砜中的至少一种；

所述液晶环氧树脂与所述固化剂为等化学计量比。

19、如权利要求 13 所述的覆铜基板的制备方法，其特征在于，所述离心膜的材料为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

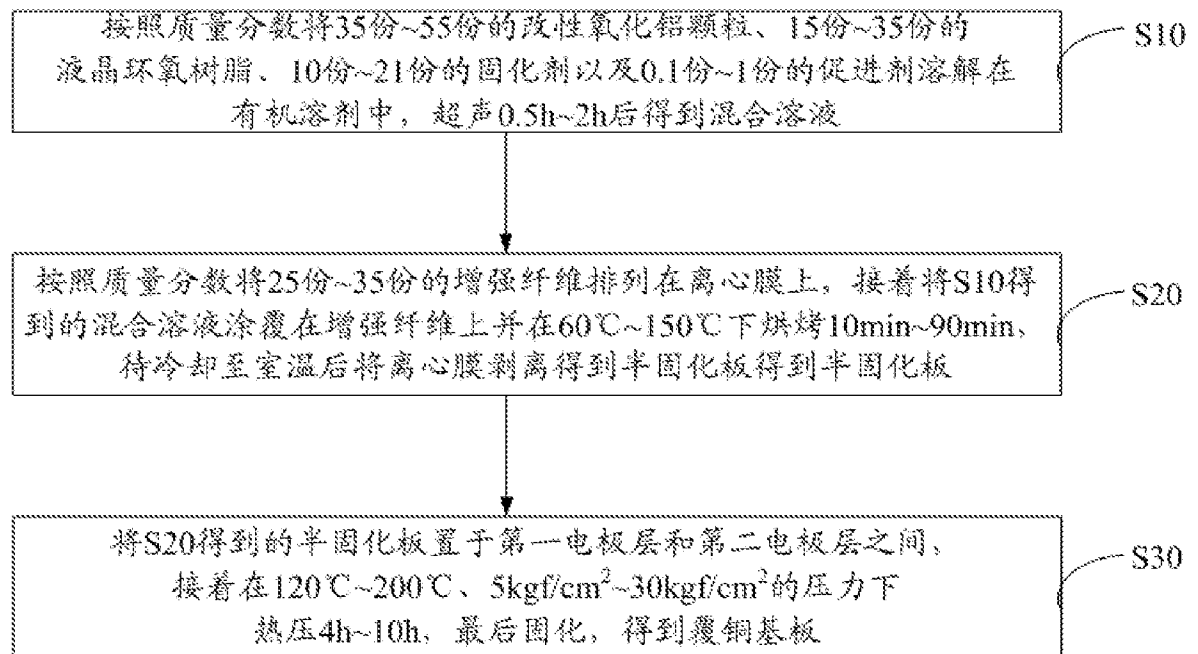


图 1

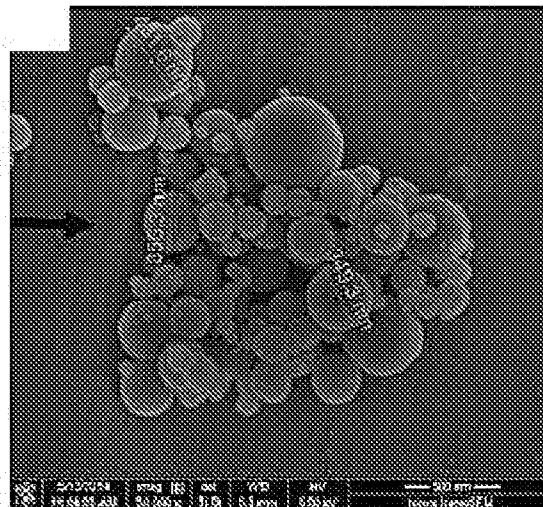


图 2

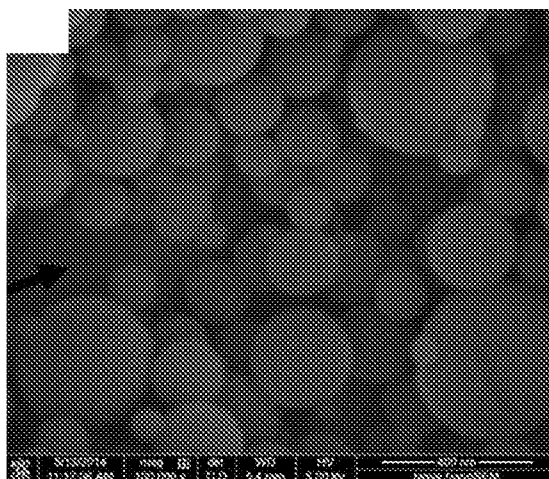


图 3

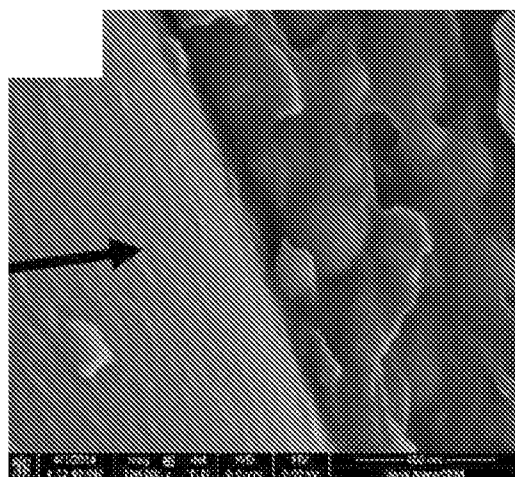


图 4

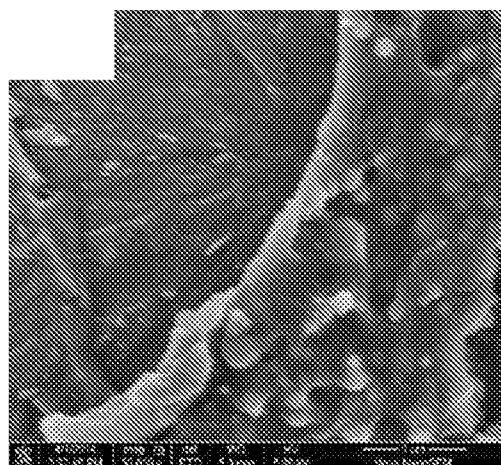


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/084011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00 (2006.01) i; C08K 13/06 (2006.01) i; C08K 9/06 (2006.01) i; C08K 3/22 (2006.01) i; C08K 7/10 (2006.01) i; B32B 15/092 (2006.01) i; B32B 27/04 (2006.01) i; B32B 37/10 (2006.01) i; B32B 37/06 (2006.01) i; H05K 1/03 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L63; C08K; B32B; H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX; CNABS; VEN: copper-clad, liquid crystal, coupling agent, epoxy, epoxide, resin, silane, coupling, agent, circuit, board, laminate?, liquid, crystalline, crystal, alumina, aluminium oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104371274 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 25 February 2015 (25.02.2015), claims	1-19
X	JP 2004256687 A (POLYMATECH CO., LTD.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims 1-9, and description, paragraphs 0020-0026, 0035-0037 and 0048-0063	1-19
A	CN 104559056 A (SHENZHEN DANBOND TECHNOLOGY CO., LTD.), 29 April 2015 (29.04.2015), the whole document	1-19
A	JP 2008504378 A (SIEMENS POWER GENERATION INC.), 14 February 2008 (14.02.2008), the whole document	1-19
A	CN 102719096 A (GUANGDONG GOWORLD LAMINATION PLANT), 10 October 2012 (10.10.2012), the whole document	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
03 October 2015 (03.10.2015)

Date of mailing of the international search report
22 October 2015 (22.10.2015)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
LI, Kaiyang
Telephone No.: (86-10) **62084429**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/084011

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104371274 A	25 February 2015	None	
JP 2004256687 A	16 September 2004	None	
CN 104559056 A	29 April 2015	None	
JP 2008504378 A	14 February 2008	EP 1786881 A2	23 May 2007
		JP 5108511 B2	26 December 2012
		WO 2005123867 A3	02 March 2006
		WO 2005123867 A2	29 December 2005
		KR 101313137 B1	30 September 2013
		US 2005277349 A1	15 December 2005
		KR 20070028540 A	12 March 2007
CN 102719096 A	10 October 2012	CN 102719096 B	11 June 2014

A. 主题的分类		
C08L 63/00(2006.01)i; C08K 13/06(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08K 3/22(2006.01)i; C08K 7/10(2006.01)i; B32B 15/092(2006.01)i; B32B 27/04(2006.01)i; B32B 37/10(2006.01)i; B32B 37/06(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
C08L63; C08K; B32B; H05K		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNTXT;CNABS;VEN:敷铜, 覆铜, 液晶, 环氧, 电路, 氧化铝, 硅烷, 偶联剂, epoxy, epoxide, resin, silane, coupling, agent, circuit, board, laminate?, liquid, crystalline, crystal, alumina, aluminium oxide		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104371274 A (中国科学院深圳先进技术研究院) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 权利要求书	1-19
X	JP 2004256687 A (POLYMATECH CO LTD) 2004年 9月 16日 (2004 - 09 - 16) 权利要求1-9, 说明书第0020-0026, 0035-0037, 0048-0063段	1-19
A	CN 104559056 A (广东丹邦科技有限公司) 2015年 4月 29日 (2015 - 04 - 29) 全文	1-19
A	JP 2008504378 A (SIEMENS POWER GENERATION INC) 2008年 2月 14日 (2008 - 02 - 14) 全文	1-19
A	CN 102719096 A (广东汕头超声电子股份有限公司覆铜板厂) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 全文	1-19
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2015年 10月 3日		2015年 10月 22日
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国		李开扬
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62084429

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/084011

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104371274	A	2015年 2月 25日	无			
JP	2004256687	A	2004年 9月 16日	无			
CN	104559056	A	2015年 4月 29日	无			
JP	2008504378	A	2008年 2月 14日	EP	1786881	A2	2007年 5月 23日
				JP	5108511	B2	2012年 12月 26日
				WO	2005123867	A3	2006年 3月 2日
				WO	2005123867	A2	2005年 12月 29日
				KR	101313137	B1	2013年 9月 30日
				US	2005277349	A1	2005年 12月 15日
				KR	20070028540	A	2007年 3月 12日
CN	102719096	A	2012年 10月 10日	CN	102719096	B	2014年 6月 11日