



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102051023 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010583488. 7

B32B 15/08(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 09

(56) 对比文件

(73) 专利权人 广东生益科技股份有限公司
地址 523000 广东省东莞市松山湖科技产业
园区北部工业园工业西路 5 号

CN 101585955 A, 2009. 11. 25, 权利要求
1-10.
CN 101457012 A, 2009. 06. 17, 说明书第 2 页
第 11 行至第 6 页第 4 行, 实施例 1.

(72) 发明人 汪青 刘东亮

CN 101575455 A, 2009. 11. 11, 说明书第 2 页

(74) 专利代理机构 深圳市德力知识产权代理事
务所 44265

第 14 行至第 4 页第 6 行.

代理人 林才桂

审查员 张旭

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 63/02(2006. 01)

C08L 63/04(2006. 01)

C08K 13/02(2006. 01)

C08K 3/30(2006. 01)

C08K 5/315(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

无卤树脂组合物及使用其制作的涂树脂铜箔
与覆铜板

(57) 摘要

本发明涉及一种无卤树脂组合物及使用其制
作的涂树脂铜箔与覆铜板, 该无卤树脂组合物包
括组分及其重量份如下: 含磷环氧树脂 20-30 份、
双酚 A 环氧树脂 5-15 份、酚醛环氧树脂 10-20 份、
酚氧树脂 10-20 份、硫酸钡填料 35-50 份、双氰胺
0. 5-1. 5 份; 使用该树脂组合物制作涂树脂铜箔,
包括铜箔、及涂布于铜箔上的无卤树脂组合物;
使用该无卤树脂组合物制作的覆铜板, 包括数张
相叠合的粘结片、及覆合于其一侧或两侧的涂树
脂铜箔。本发明的无卤树脂组合物, 具有优异的耐
漏电起痕特性、耐热性、耐碱性; 使用该无卤树脂
组合物制作的涂树脂铜箔与覆铜板, 具有高相比
漏电起痕指数, 能满足高相比漏电起痕指数的要
求, 同时耐热性佳, 耐碱性优, 达到无卤阻燃的要
求。

1. 一种无卤树脂组合物,其特征在于,其包括组分及其重量份如下:含磷环氧树脂 20-30 份、双酚 A 环氧树脂 5-15 份、酚醛环氧树脂 10-20 份、酚氧树脂 10-20 份、硫酸钡填料 35-50 份、双氰胺 0.5-1.5 份;硫酸钡填料的平均粒径为 0.1-10 μm 。

2. 如权利要求 1 所述的无卤树脂组合物,其特征在于,硫酸钡填料的平均粒径优选为 0.5-5 μm 。

3. 一种使用如权利要求 1 所述的无卤树脂组合物制作的涂树脂铜箔,其特征在于,包括铜箔、及涂布于铜箔上的无卤树脂组合物。

4. 如权利要求 3 所述的涂树脂铜箔,其特征在于,所述铜箔为电解铜箔。

5. 一种使用如权利要求 1 所述的无卤树脂组合物制作的覆铜板,其特征在于,包括数张相叠合的粘结片、及覆合于其一侧或两侧的涂树脂铜箔,所述涂树脂铜箔包括铜箔、及涂布于铜箔上的无卤树脂组合物。

无卤树脂组合物及使用其制作的涂树脂铜箔与覆铜板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物,尤其涉及一种无卤树脂组合物及使用其制作的涂树脂铜箔与覆铜板。

背景技术

[0002] 涂树脂铜箔(RCC)是积层法多层板适用最主要的一种绝缘介质材料,随着积层法多层板技术迅速发展而成为一种重要的高档电子基材。它是在薄电解铜箔(厚度一般 $\leq 18\mu\text{m}$)的粗化面上涂覆一层或两层树脂胶液,通常是环氧树脂(也有少量采用其他高性能特殊树脂),经烘箱加热去除溶剂、树脂半固化达到B阶段形成的。树脂层厚度一般在 $40\text{--}100\mu\text{m}$ 。它在积层法多层板的制作过程中,代替传统的粘结片与铜箔二者的作用,作为绝缘介质和导体层,可以采用与传统多层板压制成型相似的工艺与芯板一起压制成型,制造多层板。

[0003] 涂树脂铜箔相对于传统多层板用的粘结片和铜箔而言具有多种优点:产品中不含玻璃纤维等增强材料,质量轻,介电性能更好,有利于PCB的轻量化及信号传输的高频化与数字信号的高速处理;消除了增强纤维织纹影响,铜箔表面更平整,有利于制造更精细线路;涂树脂铜箔作为多层板绝缘介质层适合激光和等离子体高效制造微孔的工艺,广泛应用于HDI领域。

[0004] 目前已知的高耐漏电起痕指数的涂树脂铜箔多采用添加氢氧化铝填料的方式,此种方法所制得的高耐漏电起痕指数的涂树脂铜箔虽能满足高耐漏电起痕指数的要求,但由于氢氧化铝填料热分解温度较低,因此这种方式制得的涂树脂铜箔耐热性较差,且耐碱性也较差。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种无卤树脂组合物,具有优异的耐漏电起痕特性、耐热性、耐碱性。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种使用上述无卤树脂组合物制作的涂树脂铜箔与覆铜板,具有高相比漏电起痕指数,能满足高相比漏电起痕指数的要求,同时耐热性佳,耐碱性优,达到无卤阻燃的要求。

[0007] 为实现上述目的,本发明提供一种无卤树脂组合物,其包括组分及其重量份如下:含磷环氧树脂20-30份、双酚A环氧树脂5-15份、酚醛环氧树脂10-20份、酚氧树脂10-20份、硫酸钡填料35-50份、双氰胺0.5-1.5份。

[0008] 硫酸钡填料的平均粒径为 $0.1\text{--}10\mu\text{m}$,硫酸钡填料的平均粒径优选为 $0.5\text{--}5\mu\text{m}$ 。

[0009] 进一步地,本发明提供一种使用上述无卤树脂组合物制作的涂树脂铜箔,其特征在于,包括铜箔、及涂布于铜箔上的无卤树脂组合物。所述铜箔为电解铜箔。

[0010] 另外,本发明还提供一种使用上述无卤树脂组合物制作的覆铜板,包括数张相叠合的粘结片、及覆合于其一侧或两侧的涂树脂铜箔,所述涂树脂铜箔包括铜箔、及涂布于铜

箔上的无卤树脂组合物。

[0011] 本发明的有益效果：本发明的无卤树脂组合物，具有优异的耐漏电起痕特性、耐热性、耐碱性。使用该无卤树脂组合物制作的涂树脂铜箔与覆铜板，具有高相比漏电起痕指数，能满足高相比漏电起痕指数的要求，同时耐热性佳，耐碱性优，达到无卤阻燃的要求。

具体实施方式

[0012] 本发明的无卤树脂组合物，其包括组分及其重量份如下：含磷环氧树脂 20-30 份、双酚 A 环氧树脂 5-15 份、酚醛环氧树脂 10-20 份、酚氧树脂 10-20 份、硫酸钡填料 35-50 份、双氰胺 0.5-1.5 份。

[0013] 所述无卤树脂组合物中，含磷环氧树脂可以保证其具有一定的阻燃性，双酚 A 环氧树脂则保证其具有较好的应用工艺性，酚醛环氧树脂提高其耐热性，酚氧树脂则保证其有足够的成膜性，以便能制作涂树脂铜箔，硫酸钡填料提供高相比漏电起痕指数，双氰胺作为固化剂。

[0014] 所述硫酸钡填料的平均粒径为 0.1-10 μm ，优选平均粒径为 0.5-5 μm 。硫酸钡填料具有硬度低加工性好，容易分散流动性好的特点。本发明的无卤树脂组合物通过采用硫酸钡填料来提供优异的耐漏电起痕特性，从而使用该无卤树脂组合物制作出具有高相比漏电起痕指数的涂树脂铜箔及覆铜板，满足高相比漏电起痕指数的要求，相比传统的采用氢氧化铝填料制作的高相比漏电起痕指数的涂树脂铜箔、覆铜板，本发明的优点在于除了能提供高相比漏电起痕指数 ($\text{CTI} \geq 400\text{V}$)，且耐热性及耐碱性有了突出性的改善，且能达到无卤阻燃的要求。

[0015] 本发明的涂树脂铜箔，包括铜箔、及涂布于铜箔上的无卤树脂组合物。所述铜箔为电解铜箔等。

[0016] 本发明的覆铜板，包括数张相叠合的粘结片、及覆合于数张相叠合的粘结片的一侧或两侧的涂树脂铜箔，所述涂树脂铜箔包括铜箔、及涂布于铜箔上的无卤树脂组合物。粘结片可为现有技术各种粘结片，也可为本发明无卤树脂组合物制成的粘结片。

[0017] 制作时，将含磷环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、酚醛环氧树脂、酚氧树脂、硫酸钡填料及双氰胺溶解在适量的溶剂中，并加入适量的促进剂，搅拌，配制成均匀的胶液，将胶液涂覆于铜箔上，在烘箱中烘烤，即可制得涂树脂铜箔；取数张粘结片叠合，在叠合的粘结片一侧或两侧覆上制得的涂树脂铜箔，在层压机中进行热压，即可制得覆铜板。

[0018] 针对上述使用无卤树脂组合物制成的覆铜板测其 CTI、耐碱性及燃烧性等，如下述实施例进一步给予详加说明与描述。

[0019] 兹将本发明实施例详细说明如下，但本发明并非局限在实施例范围。

[0020] 实施例 1：

[0021] 总重量份按 100 份计，该无卤树脂组合物包括：含磷环氧树脂 30 份，双酚 A 环氧树脂 15 份，酚醛环氧树脂 8.5 份，酚氧树脂 10 份，硫酸钡填料 35 份，双氰胺 1.5 份。在该组合物中在加入适量促进剂及溶剂配成胶液，将上述胶液搅拌 1 小时，并通过填料分散设备高速剪切 20 分钟后，在涂覆机上将分散好的胶液涂敷在电解铜箔上，在烘箱 155 度下烘烤 6 分钟得到涂树脂铜箔。取 FR-4 粘结片（型号：S1155）8 张叠合，上下各覆一张上述制作好的涂树脂铜箔，在层压机中 190 度的条件下层压 90 分钟得到覆铜板。检测性能见表 1。

[0022] 实施例 2 :

[0023] 总重量份按 100 份计,该无卤树脂组合物包括:含磷环氧树脂 20 份,双酚 A 环氧树脂 5 份,酚醛环氧树脂 5 份,酚氧树脂 19.5 份,硫酸钡填料 50 份,双氰胺 0.5 份。在该组合物中在加入适量促进剂及溶剂配成胶液,将上述胶液搅拌 1 小时,并通过填料分散设备高速剪切 20 分钟后,在涂覆机上将分散好的胶液涂敷在电解铜箔上,在烘箱 155 度下烘烤 6 分钟得到涂树脂铜箔。取 FR-4 粘结片(型号:S1155)8 张叠合,上下各覆一张上述制作好的涂树脂铜箔,在层压机中 190 度的条件下层压 90 分钟得到覆铜板。检测性能见表 1。

[0024] 实施例 3 :

[0025] 总重量份按 100 份计,该无卤树脂组合物包括:含磷环氧树脂 25 份,双酚 A 环氧树脂 9 份,酚醛环氧树脂 10 份,酚氧树脂 15 份,硫酸钡填料 40 份,双氰胺 1 份。在该组合物中在加入适量促进剂及溶剂配成胶液,将上述胶液搅拌 1 小时,并通过填料分散设备高速剪切 20 分钟后,在涂覆机上将分散好的胶液涂敷在电解铜箔上,在烘箱 155 度下烘烤 6 分钟得到涂树脂铜箔。取 FR-4 粘结片(型号:S1155)8 张叠合,上下各覆一张上述制作好的涂树脂铜箔,在层压机中 190 度的条件下层压 90 分钟得到覆铜板。检测性能见表 1。

[0026] 实施例 4 :

[0027] 总重量份按 100 份计,该无卤树脂组合物包括:含磷环氧树脂 20 份,双酚 A 环氧树脂 7 份,酚醛环氧树脂 7 份,酚氧树脂 20 份,硫酸钡填料 45 份,双氰胺 1 份。在该组合物中在加入适量促进剂及溶剂配成胶液,将上述胶液搅拌 1 小时,并通过填料分散设备高速剪切 20 分钟后,在涂覆机上将分散好的胶液涂敷在电解铜箔上,在烘箱 155 度下烘烤 6 分钟得到涂树脂铜箔。取 FR-4 粘结片(型号:S1155)8 张叠合,上下各覆一张上述制作好的涂树脂铜箔,在层压机中 190 度的条件下层压 90 分钟得到覆铜板。检测性能见表 1。

[0028] 比较例 1 :

[0029] 总重量份按 100 份计,无卤树脂组合物包括:含磷环氧树脂 30 份,双酚 A 环氧树脂 15 份,酚醛环氧树脂 8.5 份,酚氧树脂 10 份,氢氧化铝填料 35 份,双氰胺 1.5 份。在该组合物中在加入适量促进剂及溶剂配成胶液,将上述胶液搅拌 1 小时,并通过填料分散设备高速剪切 20 分钟后,在涂覆机上将分散好的胶液涂敷在电解铜箔上,在烘箱 155 度下烘烤 6 分钟得到涂树脂铜箔。取 FR-4 粘结片(型号:S1155)8 张叠合,上下各覆一张上述制作好的涂树脂铜箔,在层压机中 190 度的条件下层压 90 分钟得到覆铜板。检测性能见表 1。

[0030] 比较例 2 :

[0031] 总重量份按 100 份计,无卤树脂组合物包括:含磷环氧树脂 20 份,双酚 A 环氧树脂 5 份,酚醛环氧树脂 5 份,酚氧树脂 19.5 份,氢氧化铝填料 50 份,双氰胺 0.5 份。在该组合物中在加入适量促进剂及溶剂配成胶液,将上述胶液搅拌 1 小时,并通过填料分散设备高速剪切 20 分钟后,在涂覆机上将分散好的胶液涂敷在电解铜箔上,在烘箱 155 度下烘烤 6 分钟得到涂树脂铜箔。取 FR-4 粘结片(型号:S1155)8 张叠合,上下各覆一张上述制作好的涂树脂铜箔,在层压机中 190 度的条件下层压 90 分钟得到覆铜板。检测性能见表 1。

[0032] 表 1 各实施例及比较例制得的覆铜板的性能

[0033]

测试项目	测试条件	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
CTI	GB4207-84	V	450	>600	525	>600	550	>600
Td5%loss	10 °C /min@N2	°C	388	381	385	383	363	358
耐浸焊时间	288 °C 极限 (带铜)	min	>5'	>5'	>5'	>5'	2'30"	2'
热冲击次数	288 °C /10s 循环	次	>10	>10	>10	>10	6	4
耐碱性	10% 氢氧化钠, 80°C, 1h	/	通过	通过	通过	通过	未通过	未通过
燃烧性	UL94	s	UL94 V-0					

[0034] 从表 1 的结果对比来看,在同时满足高相比漏电起痕指数 (CTI > 400V) 的前提下,实施例 1-4 均能通过耐碱性测试,而比较例 1-2 不能通过耐碱性测试;从 Td5% loss、热冲击次数、耐浸焊时间等几个覆铜板重要的耐热性指标来看,实施例的测试结果均明显高于比较例,因此论证了本发明的无卤树脂组合物在提供高相比漏电起痕指数的前提下,具有优异的耐碱性及耐热性,同时达到无卤阻燃的要求。

[0035] 以上实施例,并非对本发明的组合物的含量作任何限制,凡是依据本发明的技术实质或组合物成份或含量对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。