



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106189083 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610544164.X *B32B 17/02*(2006.01)
(22)申请日 2016.07.12 *B32B 17/06*(2006.01)
(71)申请人 刘世超 *B32B 37/10*(2006.01)
地址 200092 上海市虹口区天宝西路248弄 *B32B 37/06*(2006.01)
3号302室

(72)发明人 刘世超

(51)Int. Cl.

C08L 63/00(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

C08K 3/24(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

C08K 5/521(2006.01)

C08K 5/18(2006.01)

C09J 163/00(2006.01)

C08J 5/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种玻璃纤维布增强的覆铜板

(57)摘要

本发明公开了一种玻璃纤维布增强的覆铜板,包括预浸料,所述预浸料由玻璃纤维布在环氧树脂粘胶剂中浸渍后烘干得到,所述环氧树脂粘胶剂由下述重量份的原料制备而成:双环戊二烯型酚醛环氧树脂45-55份、四酚基乙烷型环氧树脂15-25份、N,N-二甲基苄胺0.3-3份、辛酸锌0.3-3份、乙酸乙酯20-80份、高介电常数填料200-300份、阻燃剂5-15份。本发明的玻璃纤维布增强的覆铜板,采用玻璃纤维布进行增强,并通过合理的配比,优选出适合的高介电常数填料、阻燃剂的种类及用量,提高了介电常数、阻燃性能和剥离强度,综合性能十分优异,填料分散效果好,成本低廉,既环保又经济。

1. 一种玻璃纤维布增强的覆铜板,包括预浸料,所述预浸料由玻璃纤维布在环氧树脂粘接剂中浸渍后烘干得到;

所述环氧树脂粘接剂由下述重量份的原料制备而成:双环戊二烯型酚醛环氧树脂45-55份、四酚基乙烷型环氧树脂15-25份、N,N-二甲基苄胺0.3-3份、辛酸锌0.3-3份、乙酸乙酯20-80份、高介电常数填料200-300份、阻燃剂5-15份。

2. 如权利要求1所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的高介电常数填料为钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶中一种或多种的混合物。

3. 如权利要求2所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的高介电常数填料由钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶混合而成,所述钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶的质量比为(1-3):(1-3):(1-3)。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的阻燃剂为磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯中一种或多种的混合物。

5. 如权利要求4所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的阻燃剂由磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯混合而成,所述磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯的质量比为(1-3):(1-3):(1-3)。

6. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的高介电常数填料的粒径为0.01-20 μm 。

7. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的玻璃纤维布为E级玻璃纤维布,克重为20-300 g/m^2 ,厚度为0.01-0.3 mm 。

8. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的预浸料由玻璃纤维布在环氧树脂粘接剂中浸渍得到基板,所述基板中玻璃纤维布的质量分数为75-95%,所述基板中环氧树脂粘接剂的质量分数为5-25%,然后将基板置于80-120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,烘烤1-3h得到。

9. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的玻璃纤维布增强的覆铜板由1-10张预浸料相互叠合后在两相面对表面或一个表面覆盖铜层,然后在热压机中热压得到。

10. 如权利要求1-3中任一项所述的玻璃纤维布增强的覆铜板,其特征在于:所述的铜层的厚度为3-150 μm 。

一种玻璃纤维布增强的覆铜板

技术领域

[0001] 本发明涉及覆铜板技术领域,尤其涉及一种玻璃纤维布增强的覆铜板。

背景技术

[0002] 随着电子产品的发展趋向多功能化,电子产品的零部件也不断向轻、薄、短、小等方面发展,尤其是高密度集成电路技术的广泛应用,对民用电子产品提出高性能化、高可靠性和高安全性的要求;对工业用电子产品提出技术性能良好、低成本、低能耗的要求。因此电子产品的核心材料——印制电路板(Printed Circuit Board,简称PCB)的基材覆铜板面临着更高的技术要求、更严峻的使用环境及更高的环保要求。

[0003] 覆铜板(Copper Clad Laminate,简称CCL)主要用于生产印制电路板,是以纤维纸、玻璃纤维布或玻璃纤维无纺布(俗称玻璃毡)等作为增强材料,浸以树脂,单面或双面覆以铜箔,经热压而成的一种产品。现有的覆铜板由于制造原材料及制造结构的差异性,CCL基材的技术性能各有差异。

[0004] 聚四氟乙烯(Poly Tetra Fluoro Ethylene,简称PTFE)覆铜板的使用也日益受到青睐。由于PTFE具有优秀的介电性能(低介电常数和低介质损耗)以及良好的化学稳定性和热稳定性,所以PTFE覆铜板主要用于卫星通讯、移动无线电通讯、卫星广播电视雷达设备以及计算机等领域。

[0005] 通常,PTFE覆铜板通常包括PTFE复合介质基板、位于PTFE复合介质基板的相对两表面的铜层以及设置于PTFE复合介质基板和铜层之间并用于提高PTFE覆铜板高频性能的粘接层,该粘接层由惰性材料制成。由于该粘接层中惰性材料的分子链较大,粘连性能好,不容易切割。当采用普通铣刀在PTFE覆铜板上加工镀通孔(Plated through hole,PTH)时,易于加工表面产生大量毛刺,而且由于这些毛刺较软,不容易清除。

[0006] 在现有无增强材料的PTFE复合介质基板的制备方法中,都存在工艺流程复杂,且需要加入各类有机助剂,以改善PTFE与填料的分散效果。在去除有机助剂的过程中,一般都需要长时间(4h以上)高温(200℃以上)处理以去除有机助剂,并且还仍然可能存在有机助剂的残留,对PTFE复合介质基板的介电性能和吸水性有影响。

[0007] 因此,本领域的技术人员致力于开发一种综合技术性能优良、又具备良好的机械强度和尺寸稳定性,同时生产成本、能耗和环保成本较低的覆铜板。

发明内容

[0008] 针对现有技术中存在的上述不足,本发明所要解决的技术问题是提供一种玻璃纤维布增强的覆铜板。

[0009] 本发明目的是通过如下技术方案实现的:

[0010] 一种玻璃纤维布增强的覆铜板,包括预浸料,所述预浸料由玻璃纤维布在环氧树脂粘胶剂中浸渍后烘干得到。

[0011] 优选地,所述环氧树脂粘胶剂由下述重量份的原料制备而成:双环戊二烯型酚醛

环氧树脂45-55份、四酚基乙烷型环氧树脂15-25份、N,N-二甲基苄胺0.3-3份、辛酸锌0.3-3份、乙酸乙酯20-80份、高介电常数填料200-300份、阻燃剂5-15份。

[0012] 优选地,所述的双环戊二烯型酚醛环氧树脂可以采用市售的日本油墨化学工业株式会社生产的HP-7200L、HP-7200、HP-7200H、HP-7200HH的双环戊二烯型酚醛环氧树脂。

[0013] 优选地,所述的四酚基乙烷型环氧树脂可以采用市售的美国MOMENTIVE公司生产的EPON1031的四酚基乙烷型环氧树脂。

[0014] 优选地,所述的高介电常数填料为钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶中一种或多种的混合物。

[0015] 更优选地,所述的高介电常数填料由钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶混合而成,所述钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶的质量比为(1-3):(1-3):(1-3)。

[0016] 优选地,所述阻燃剂为磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯中一种或多种的混合物。

[0017] 更优选地,所述阻燃剂由磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯混合而成,所述磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯的质量比为(1-3):(1-3):(1-3)。

[0018] 优选地,所述的高介电常数填料的粒径为0.01-20 μm 。

[0019] 优选地,所述的玻璃纤维布为E级玻璃纤维布,克重为20-300g/m²,厚度为0.01-0.3mm,可以采用市售的型号为106、1080、2116、7628的E级玻璃纤维布。

[0020] 优选地,所述的预浸料由玻璃纤维布在环氧树脂胶粘剂中浸渍得到基板,所述基板中玻璃纤维布的质量分数为75-95%,所述基板中环氧树脂胶粘剂的质量分数为5-25%,然后将基板置于80-120 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中,烘烤1-3h得到。

[0021] 优选地,所述的玻璃纤维布增强的覆铜板由1-10张预浸料相互叠合后在两相面对表面或一个表面覆盖铜层,然后在热压机中热压得到。

[0022] 优选地,所述的铜层的厚度为3-150 μm 。

[0023] 本发明的玻璃纤维布增强的覆铜板,采用玻璃纤维布进行增强,并通过合理的配比,优选出适合的高介电常数填料、阻燃剂的种类及用量,提高了介电常数、阻燃性能和剥离强度,综合性能十分优异,填料分散效果好,成本低廉,既环保又经济。

具体实施方式

[0024] 下面结合实施例对本发明做进一步的说明,以下所述,仅是对本发明的较佳实施例而已,并非对本发明做其他形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更为同等变化的等效实施例。凡是未脱离本发明方案内容,依据本发明的技术实质对以下实施例所做的任何简单修改或等同变化,均落在本发明的保护范围内。

[0025] 实施例中各原料介绍:

[0026] 双环戊二烯型酚醛环氧树脂,采用日本油墨化学工业株式会社生产的HP-7200L的双环戊二烯型酚醛环氧树脂,环氧当量247g/eq。

[0027] 四酚基乙烷型环氧树脂,采用美国MOMENTIVE公司生产的EPON1031的四酚基乙烷型环氧树脂,环氧当量210g/eq。

[0028] N,N-二甲基苄胺,CAS号:103-83-3。

- [0029] 辛酸锌, CAS号: 557-09-5。
- [0030] 乙酸乙酯, CAS号: 141-78-6。
- [0031] 钛酸锶, CAS号: 12060-59-2, 粒径0.1 μ m。
- [0032] 铈酸锶, CAS号: 12034-89-8, 粒径0.1 μ m。
- [0033] 锆酸锶, CAS号: 12036-39-4, 粒径0.1 μ m。
- [0034] 磷酸三乙酯, CAS号: 78-40-0。
- [0035] 三(2-氯乙基)磷酸酯, CAS号: 115-96-8。
- [0036] 磷酸三(1-氯-2-丙基)酯, CAS号: 13674-84-5。
- [0037] 实施例1
- [0038] 环氧树脂胶粘剂原料(重量份): 双环戊二烯型酚醛环氧树脂50份、四酚基乙烷型环氧树脂20份、N,N-二甲基苄胺0.6份、辛酸锌0.6份、乙酸乙酯45份、高介电常数填料250份、阻燃剂7.2份。
- [0039] 所述的高介电常数填料由钛酸锶、铈酸锶、锆酸锶按质量比为1:1:1搅拌混合均匀得到。
- [0040] 所述的阻燃剂由磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯按质量比为1:1:1搅拌混合均匀得到。
- [0041] 环氧树脂胶粘剂制备:
- [0042] 将双环戊二烯型酚醛环氧树脂、四酚基乙烷型环氧树脂、乙酸乙酯以400转/分搅拌5分钟, 然后加入N,N-二甲基苄胺、辛酸锌以300转/分搅拌10分钟, 最后加入高介电常数填料、阻燃剂以300转/分搅拌60分钟。得到实施例1制备的环氧树脂胶粘剂。
- [0043] 玻璃纤维布增强的覆铜板制备: 将玻璃纤维布(采用东莞市广鸿复合材料有限公司提供的E级玻璃纤维布106, 克重为25g/m², 厚度为0.03mm)浸渍在实施例1制备的环氧树脂胶粘剂中得到浸渍布, 控制玻璃纤维布的含量为10wt%(即浸渍布中玻璃纤维布的含量为10wt%, 环氧树脂胶粘剂的含量为90wt%), 然后将浸渍布置于100℃的烘箱中, 烘烤2h, 去除溶剂, 得到预浸料; 使用五张预浸料相互叠合得到基板, 在基板两相面对表面覆盖30 μ m厚的铜层(采用东莞市桥头金佰橡塑制品厂提供的型号为TU25的铜箔), 然后在热压机中进行热压, 施加压力400PSI, 最低温度为50℃, 最高温度为380℃, 以速率为3℃/min升温, 达到最高温度380℃后保持40min。得到实施例1的玻璃纤维布增强的覆铜板。
- [0044] 实施例2
- [0045] 与实施例1基本相同, 区别仅在于: 所述的高介电常数填料由铈酸锶、锆酸锶按质量比为1:1搅拌混合均匀得到。得到实施例2的玻璃纤维布增强的覆铜板。
- [0046] 实施例3
- [0047] 与实施例1基本相同, 区别仅在于: 所述的高介电常数填料由钛酸锶、锆酸锶按质量比为1:1搅拌混合均匀得到。得到实施例3的玻璃纤维布增强的覆铜板。
- [0048] 实施例4
- [0049] 与实施例1基本相同, 区别仅在于: 所述的高介电常数填料由钛酸锶、铈酸锶按质量比为1:1搅拌混合均匀得到。得到实施例4的玻璃纤维布增强的覆铜板。
- [0050] 实施例5
- [0051] 与实施例1基本相同, 区别仅在于: 所述的阻燃剂由三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三

(1-氯-2-丙基)酯按质量比为1:1搅拌混合均匀得到。得到实施例5的玻璃纤维布增强的覆铜板。

[0052] 实施例6

[0053] 与实施例1基本相同,区别仅在于:所述的阻燃剂由磷酸三乙酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯按质量比为1:1搅拌混合均匀得到。得到实施例6的玻璃纤维布增强的覆铜板。

[0054] 实施例7

[0055] 与实施例1基本相同,区别仅在于:所述的阻燃剂由磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯按质量比为1:1搅拌混合均匀得到。得到实施例7的玻璃纤维布增强的覆铜板。

[0056] 测试例1

[0057] 分别将实施例1-7制得的玻璃纤维布增强的覆铜板的介电常数(Dk)、剥离强度、阻燃性能进行测试。测试方法如下:介电常数(Dk):测试使用IPC-TM-6502.5.5.9方法;剥离强度:测试使用IPC-TM-6502.4.8方法;极限氧指数采用SH5706型塑料燃烧氧指数测定仪(广州信禾电子有限公司)按照GB/T2406-2009的方法进行测试。具体结果见表1。

[0058] 表1:测试结果表

	Dk (1GHz)	剥离强度 (N/mm)	极限氧指数 (%)
实施例 1	8.21	1.52	34
实施例 2	7.04	1.28	29
[0059] 实施例 3	7.12	1.20	32
实施例 4	7.16	1.22	30
实施例 5	7.81	1.24	28
实施例 6	7.84	1.21	29
实施例 7	8.03	1.22	29

[0060] 本发明实施例1的介电损耗Df测试结果为0.0013,可以同时达到高介电常数、低介电损耗、高剥离强度等性能,综合性能十分优异。比较实施例1与实施例2-4,实施例1(钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶复配)测试结果明显优于实施例2-4(钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶中任意二者复配);比较实施例1与实施例5-7,实施例1(磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯复配)测试结果明显优于实施例5-7(磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯中任意二者复配)。

[0061] 测试例2

[0062] 分别将实施例1-7制得的玻璃纤维布增强的覆铜板的耐电弧进行测试。耐电弧:按标准Q/GDSY6050-20122.5.1进行测试。具体测试结果见表2。

[0063] 表2:绝缘性能测试结果表

[0064]

样品	耐电弧, Kv
----	---------

实施例1	150
实施例2	146
实施例3	144
实施例4	148
实施例5	142
实施例6	140
实施例7	139

[0065] 比较实施例1与实施例2-4,实施例1(钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶复配)绝缘性能明显优于实施例2-4(钛酸锶、铌酸锶、锆酸锶中任意二者复配);比较实施例1与实施例5-7,实施例1(磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯复配)绝缘性能明显优于实施例5-7(磷酸三乙酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯中任意二者复配)。