



(21) 申请号 202311532090.4

C09J 163/02 (2006.01)

(22) 申请日 2023.11.17

C09J 11/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C09J 11/06 (2006.01)

申请公布号 CN 117487497 A

C08G 59/50 (2006.01)

(43) 申请公布日 2024.02.02

(56) 对比文件

(73) 专利权人 江苏科麦特科技发展有限公司

CN 106700996 A, 2017.05.24

地址 214161 江苏省无锡市滨湖区胡埭镇

CN 114854349 A, 2022.08.05

金桂东路2号

审查员 胡秋萍

(72) 发明人 刘敏 谢磊 虞家桢

(74) 专利代理机构 无锡睿升知识产权代理事务

所(普通合伙) 32376

专利代理师 张悦

(51) Int. Cl.

C09J 163/04 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种耐高温PCB用环氧树脂组合物

(57) 摘要

本申请具体公开了一种耐高温PCB用环氧树脂组合物,包括按照重量比100:(50~80)复配混合的A组分和B组分;A组分包括酚醛环氧树脂、有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂,酚醛环氧树脂、有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂的重量比为(40~65):(20~30):(5~10);B组分包括有机硅胺类固化剂。本申请以酚醛环氧树脂为主,辅以有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂,采用有机硅胺类固化剂,在环氧树脂体系中引入柔性有机硅链段,使得环氧树脂组合物兼具优异的耐高温性能、耐老化性能以及较高的粘接强度,综合使用性能优异。

1. 一种耐高温PCB用环氧树脂组合物,其特征在于,包括按照重量比100:(50~80)复配混合的A组分和B组分;

A组分包括酚醛环氧树脂、有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂,酚醛环氧树脂、有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂的重量比为(40~65):(20~30):(5~10);

B组分包括有机硅胺类固化剂;

所述A组分中还包括双酚A型环氧树脂,所述双酚A型环氧树脂与酚醛环氧树脂的重量比为(10~20):(40~65);

所述B组分中还包括脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂,所述有机硅胺类固化剂、脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂的重量比为(45~70):(10~25):(20~30);

所述环氧树脂组合物中还包括消泡剂和偶联剂;

所述A组分中酚醛环氧树脂的环氧当量介于170~250g/eq;

所述A组分中双酚A型环氧树脂的环氧当量介于180~450g/eq;

所述A组分中有机硅改性环氧树脂的环氧当量介于180~550g/eq;

所述A组分中增韧型环氧树脂的环氧当量介于190~350g/eq;

所述B组分中有机硅胺类固化剂的胺当量介于230-255g/mol。

2. 如权利要求1所述的一种耐高温PCB用环氧树脂组合物,其特征在于:所述脂环胺类固化剂的胺当量介于200~500g/mol,所述聚醚胺类固化剂的胺当量介于60~500g/mol。

## 一种耐高温PCB用环氧树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本申请涉及电子封装的技术领域,更具体地说,它涉及一种耐高温PCB用环氧树脂组合物。

### 背景技术

[0002] PCB(印刷线路板)普遍用于电脑线路板、手机面板等方面,是电子封装领域不可或缺的组件。电子封装领域常用的灌封胶一般为环氧树脂、有机硅树脂以及聚氨酯三大类树脂。

[0003] PCB的加工和生产通常采用环氧树脂胶粘剂,环氧树脂以其热固特征可与不同固化剂发生交联反应,生成三维网状固化产物,其固化产物力学强度高,绝缘性佳,但环氧树脂固化后的交联密度高,内应力大,性脆易断,抗疲劳性和抗冲击性均较差,在高强度、高冲击韧性领域应用受限。

[0004] 有机硅树脂以Si-O-Si键为主链,由于Si-O键具有很高的键能,决定了有机硅树脂具有较好的热稳定性和耐候性,可在-50~250℃工作。同时,有机硅树脂的分子链呈螺旋状,这种特殊的杂链分子结构赋予有机硅树脂较低的表面能,导致有机硅树脂与被粘物体的匹配性不佳,难以牢固粘接在被粘物体表面。因此,有机硅树脂的粘接性能较差,也限制了其使用范围。

[0005] 聚氨酯树脂具有良好的耐低温性能和粘结性,可靠性较高,广泛用于小型功率型器件、电机、电容的灌封。不过聚氨酯树脂的耐高温性欠佳,同时存在原材料有过敏性和毒性偏高的问题,应用面较小。

[0006] 而随着5G时代的飞速发展,PCB朝向高频、高稳定性方向发展,行业中寻求一种具备优异的耐热性、耐候性以及高粘接强度的灌封胶,以满足特种PCB的生产需求。

### 发明内容

[0007] 为了解决传统灌封胶难以同时兼具优异的耐高温性能、耐候性以及高粘接强度的问题,本申请提供一种耐高温PCB用环氧树脂组合物。

[0008] 本申请提供一种耐高温PCB用环氧树脂组合物,采用如下的技术方案:

[0009] 一种耐高温PCB用环氧树脂组合物,包括按照重量比100:(50~80)复配混合的A组分和B组分;

[0010] A组分包括酚醛环氧树脂、有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂,酚醛环氧树脂、有机硅改性环氧树脂和增韧型环氧树脂的重量比为(40~65):(20~30):(5~10);

[0011] B组分包括有机硅胺类固化剂。

[0012] 进一步的,所述A组分中还包括双酚A型环氧树脂,所述双酚A型环氧树脂与酚醛环氧树脂的重量比为(10~20):(40~65)。

[0013] 进一步的,所述A组分中酚醛环氧树脂的环氧当量介于170~250g/eq。

[0014] 更进一步的,所述酚醛环氧树脂选择SQCN703、SQPN-051、SQAN-203、NPPN-638、NC-

3000中的一种或多种。

[0015] 进一步的,所述A组分中双酚A型环氧树脂的环氧当量介于180~450g/eq。

[0016] 更进一步的,所述双酚A型环氧树脂选择NPEL-128E、YN1826、850S、NPES-901、NPEL-127中的一种或多种。

[0017] 进一步的,所述A组分中有机硅改性环氧树脂的环氧当量介于180~550g/eq。

[0018] 更进一步的,所述有机硅改性环氧树脂选择ALBIFLEX 296、EPSI-6862、KR-470、EPSI-3201中的一种或多种。

[0019] 进一步的,所述A组分中增韧型环氧树脂的环氧当量介于190~350g/eq。

[0020] 更进一步的,所述增韧型环氧树脂选择MX-154、RA 1340、RA 840、EP-4000、EPU-133L中的一种或多种。

[0021] 进一步的,所述B组分中有机硅胺类固化剂的胺当量介于230~255g/mol。

[0022] 更进一步的,所述有机硅胺类固化剂选择Wacker HP2000、CS-2000中的一种或多种。

[0023] 进一步的,所述B组分中还包括脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂,所述有机硅胺固化剂、脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂的重量比为(45~70):(10~25):(20~30)。

[0024] 进一步的,所述脂环胺类固化剂的胺当量介于200~500g/mol,所述聚醚胺类固化剂的胺当量介于60~500g/mol。

[0025] 更进一步的,所述脂环胺类固化剂选择Aradur 2958、R-2259、R-2285中的一种或多种;所述聚醚胺类固化剂选择D-230、D-400、D-2000中的一种或多种。

[0026] 进一步的,所述环氧树脂组合物中还包括消泡剂和偶联剂。

[0027] 进一步的,所述消泡剂为有机硅消泡剂、聚硅氧烷消泡剂、氟硅氧烷消泡剂中的一种或多种。

[0028] 更进一步的,所述消泡剂选择BYK-141、BYK-A530、5300、100F、KS-603中的一种或多种。

[0029] 进一步的,所述偶联剂为硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂。

[0030] 更进一步的,所述偶联剂选择KH-560、A-187、NXH-401中的一种或多种。

[0031] 通过采用上述技术方案,本申请至少具备如下优势:

[0032] 第一,本申请通过A组分和B组分复配,得到一种综合使用性能优异的环氧树脂组合物,其具体机理如下:A组分中酚醛环氧树脂作为主要原料,酚醛环氧树脂属于多官能团环氧树脂,其分子结构中含有2个以上的环氧基,对金属基材具有良好的附着力,弥补了有机硅链段引入导致的环氧树脂组合物表面能降低的缺陷;有机硅改性环氧树脂以及有机硅胺类固化剂中均含有柔性Si-O-Si链段,配合增韧型环氧树脂中橡胶组分,两种环氧树脂和固化剂中的柔性链段能够键合到致密的环氧树脂交联网络中,并在固化过程中产生了微观相分离,形成了致密、疏松相间的多相网络结构,在提高环氧树脂韧性方面存在协同增效的作用;同时,由于增韧型环氧树脂是通过橡胶链段上的活性反应基团与环氧树脂的活性反应基团接枝而成,增韧型环氧树脂、有机硅改性环氧树脂以及酚醛环氧树脂之间可通过氢键作用,使得环氧树脂组合物体系中可内旋转单体比例降低,环氧树脂组合物体系的玻璃化转变温度不降反升,在不影响环氧树脂组合物耐老化性能的前提下,能够进一步改善环氧树脂组合物体系的附着力。综上,本申请中环氧树脂组合物具备耐高温性能、耐候性以及

高粘接强度等特性,环氧树脂组合物可以用于制备特种PCB。

[0033] 第二,A组分中增加了双酚A型环氧树脂,双酚A型环氧树脂与酚醛环氧树脂复配,控制双酚A型环氧树脂的掺加比例,既能够丰富了A组分的苯环结构类型和含量,增加了环氧树脂组合物体系的耐热性和耐UV性能,同时,此掺加比例的范围下,双酚A型环氧树脂的加入对环氧树脂组合物体系的韧性几乎无影响。

[0034] 第三,本申请中增加了脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂,调整脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂与有机硅胺类固化剂之间的比例,使得环氧树脂组合物体系在固化过程中的反应速率较为适中,有助于环氧树脂组合物体系整体性能的提升。

[0035] 第四,本申请中优化A组分中各种环氧树脂的环氧当量以及B组分中胺类固化剂的胺当量,环氧当量和胺当量的比例直接影响环氧树脂组合物体系的交联密度,控制在合适环氧当量和胺当量范围内,使得环氧树脂组合物体系的交联密度适中,使得环氧树脂组合物整体的韧性和耐老化性能达到平衡。

[0036] 第五,在环氧树脂组合物中使用了偶联剂,偶联剂具有较高的界面活性,可以作为有机硅改性环氧树脂与其他类型环氧树脂体系之间的相容剂,促进有机硅链段能够较好地分散在环氧树脂组合物体系中,环氧树脂组合物体系中两相之间边界模糊,两相间有良好的结合力,从而有助于相间渗透,同时又保持了各自的相区域结构,环氧树脂组合物体系的耐热性提高,内应力降低。

### 具体实施方式

[0037] 本申请结合以下实施例、对比例以及检测结果进行进一步说明。

[0038] 实施例

[0039] 实施例1

[0040] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,其组成如下:

[0041] A组分以100份重量份计,由65份酚醛环氧树脂NPPN-638、30份有机硅改性环氧树脂ALBIFLEX 296、5份增韧型环氧树脂RA 1340组成;

[0042] B组分以100份重量份计,由100份有机硅胺固化剂Wacker HP2000组成;

[0043] 助剂以0.5份重量份计,由0.2份消泡剂5300和0.3份偶联剂NXH-401组成;

[0044] 按照如下步骤进行制备:

[0045] A组分的制备:反应釜加温至60℃,投入如上设定重量份的不同类型环氧树脂,搅拌1.5小时使物料充分混合,降温至室温,随后加入消泡剂和偶联剂,再次搅拌30分钟,停止搅拌分装得到成品;

[0046] B组分的制备:反应釜的温度控制25℃,投入设定重量份的不同类型胺固化剂,搅拌45分钟,停止搅拌分装得到成品;

[0047] 使用时将A组分、B组分和助剂按照重量比100:50:0.5混合均匀,通过点胶机灌封到PCB表面,室温固化,得到性能优异的耐高温PBC用环氧树脂成品。

[0048] 实施例2

[0049] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:A组分中增加了双酚A型环氧树脂;

[0050] A组分以100份重量份计,由40份酚醛环氧树脂NPPN-638、20份双酚A型环氧树脂

NPEL-128E、30份有机硅改性环氧树脂ALBIFLEX 296、10份增韧型环氧树脂RA 1340组成。

[0051] 实施例3

[0052] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:B组分中增加了脂环胺类固化剂和聚醚胺类固化剂;

[0053] B组分以100份重量份计,由45份有机硅胺固化剂CS-2000、25份脂环胺R-2259、30份聚醚胺D-2000组成。

[0054] 实施例4

[0055] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:A组分和B组分中各个物料的重量比不同,具体如下:

[0056] A组分以100份重量份计,由60份酚醛环氧树脂NPPN-638、10份双酚A型环氧树脂NPEL-128E、20份有机硅改性环氧树脂ALBIFLEX 296、10份增韧型环氧树脂RA 1340组成;

[0057] B组分以100份重量份计,由70份有机硅胺固化剂CS-2000、10份脂环胺R-2259、20份聚醚胺D-2000组成。

[0058] 实施例5

[0059] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:A组分和B组分的环氧当量和胺当量不同,具体如下:

[0060] 实施例5中A组分和B组分的组成如下:

[0061] A组分以100份重量份计,由65份酚醛环氧树脂EPALLOY 8240(环氧当量150-170g/eq)、30份有机硅改性环氧树脂EPSI-6878(环氧当量800-900g/eq)、5份增韧型环氧树脂EPU-303(环氧当量610-650g/eq);

[0062] B组分以100份重量份计,由100份有机硅胺类固化剂(胺当量800-900g/mol)。

[0063] 实施例6

[0064] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,其组成如下:

[0065] A组分以100份重量份计,由55份酚醛环氧树脂NC-3000、10份双酚A型环氧树脂NPES-901、30份有机硅改性环氧树脂EPSI-6862、5份增韧型环氧树脂EP-4000;

[0066] B组分以100份重量份计,由55份有机硅胺类固化剂CS-2000、25份脂环胺类固化剂R-2259、20份聚醚胺类固化剂D-2000;

[0067] 助剂以0.6份重量份计,由0.5份消泡剂BYK-A530和0.1份偶联剂A-187组成;

[0068] A组分、B组分以及助剂按照重量比100:80:0.6共混。

[0069] 实施例7

[0070] 一种耐高温PBC用环氧树脂组合物,其组成如下:

[0071] A组分以100份重量份计,由50份酚醛环氧树脂SQC703、15份双酚A型环氧树脂NPEL-128E、25份有机硅改性环氧树脂EPSI-3201、10份增韧型环氧树脂MX-154;

[0072] B组分以100份重量份计,由60份有机硅胺类固化剂CS-2000、10份脂环胺类固化剂R-2259、30份聚醚胺类固化剂D-2000;

[0073] 助剂以0.5份重量份计,由0.3份消泡剂KS-603和0.2份偶联剂KH-560组成;

[0074] A组分、B组分以及助剂按照重量比100:65:0.5共混。

[0075] 对比例

[0076] 对比例1

[0077] 一种环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:使用酚醛环氧树脂NPPN-638等重量份替换有机硅改性环氧树脂,使用芳香族胺类固化剂T-31等重量份替换有机硅胺类固化剂。

[0078] 对比例2

[0079] 一种环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:使用双酚A型环氧树脂NPEL-128E等重量份替换酚醛环氧树脂。

[0080] 对比例3

[0081] 一种环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:使用聚醚改性环氧树脂(牌号ADEKA EP-400)等重量份替换增韧型环氧树脂。

[0082] 对比例4

[0083] 一种环氧树脂组合物,与实施例1的区别点在于:使用50重量份脂环胺类固化剂R-2259和50重量份聚醚胺类固化剂D-2000等重量份替换有机硅胺类固化剂。

[0084] 检测数据

[0085] 表1.实施例1-7各项性能检测数据

实验项目	测试条件	单位	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
剥离强度	25℃	gf/cm <sup>2</sup>	116.8	122.5	124.5	126.9
剪切强度	25℃	MPa	17.8	14.0	14.0	12.6
断裂伸长率	25℃	%	5.5	4.8	4.3	4.5
漆膜硬度	铅笔硬度	-	2H	2H	3H	2H
漆膜附着力	25℃	级	3	3	5	4
漆膜柔韧性	25℃	mm	5	5	4	5
耐 UV 性能	200W UV 照射变色	h	12	12	14	12
耐高温性能	200℃烘烤变色	h	12	13	13	13
玻璃化转变温度	DSC, 10℃/min	℃	86.4	85.7	84.5	85.3
实验项目	测试条件	单位	实施例 5	实施例 6	实施例 7	
剥离强度	25℃	gf/cm <sup>2</sup>	113.7	128.2	120.8	
剪切强度	25℃	MPa	18.4	13.7	14.3	
断裂伸长率	25℃	%	3.8	4.3	3.9	
漆膜硬度	铅笔硬度	-	H	2H	3H	

[0086]

漆膜附着力	25℃	级	3	3	4	
漆膜柔韧性	25℃	mm	3	3	4	
耐 UV 性能	200W UV 照射变色	h	11	25	16	
耐高温性能	200℃烘烤变色	h	13	26	15	
玻璃化转变温度	DSC, 10℃/min	℃	86.8	72.6	81.5	

[0087]

[0088] 表2.实施例1和对比例1-4的各项性能检测数据

[0089]

实验项目	测试条件	单位	实施例1	对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
剥离强度	25℃	gf/cm <sup>2</sup>	116.8	33.2	125.1	136.4	106.5
剪切强度	25℃	MPa	17.8	15.7	12.7	14.8	12.1

断裂伸长率	25°C	%	5.5	2.2	5.3	4.3	3.5
漆膜硬度	铅笔硬度	-	2H	5H	3H	3H	3H
漆膜附着力	25°C	级	3	5	3	5	4
漆膜柔韧性	25°C	mm	5	7	4	7	4
耐UV性能	200W UV照射变色	h	12	3	10	5	2
耐高温性能	200°C烘烤变色	h	12	2	9	6	2
玻璃化转变温度	DSC, 10°C/min	°C	86.4	132.6	87.5	112.8	138.4

[0090] 结论

[0091] 根据上述检测数据可以看出：

[0092] 对比例1和实施例1形成对比,对比例1中选择酚醛环氧树脂代替有机硅改性环氧树脂,并采用芳香族胺类固化剂代替有机硅胺固化剂,根据对比例1的检测数据可以看出,对比例1中缺少Si-O-Si链段,且增加了刚性链段含量,无法弥补体系中柔性单元的缺失,导致对比例1漆膜的性能劣化,漆膜的硬度、附着力、柔韧性数值提升显著;同时,PCB产品中即使使用了多种含苯环结构,但PCB产品UV照射以及200°C烘烤不超过3h会发生黄变,显著降低了PCB产品抗黄变以及耐高温性能。

[0093] 对比例2和实施例1形成对比,对比例2中选择双酚A型环氧树脂代替酚醛环氧树脂,对比例2的检测数据可以看出,制成的PCB产品耐UV性能和耐高温性能呈现明显下降的趋势,PCB产品UV照射以及200°C烘烤不超过10h就出现变色,其原因在于:双酚A型环氧树脂与酚醛环氧树脂相比,结构较为单一,苯环含量少,而酚醛环氧树脂含有大量苯环结构,有利于提高树脂组合物的耐高温和抗老化性能。

[0094] 结合对比例1-2以及实施例1可以看出,体系中有机硅链段能够与酚醛中的苯环结构共同作用,在改善PCB产品的耐高温以及抗老化性能上存在协同增效的作用。

[0095] 对比例3中仅使用聚醚改性环氧树脂代替增韧型环氧树脂,根据对比例3的检测数据可知,对比例3中即使使用了柔性聚醚链段也难以弥补体系中柔性链段的损失,导致对比例3漆膜劣化,漆膜的硬度、附着力、柔韧性数值提升显著;同时,本申请人发现聚醚链段的加热导致了PCB产品的耐高温以及抗老化性能降低,其原因可能在于:醚键的键能较低,容易发生断裂,导致PCB产品的耐高温性能不升反降。因此,结合对比例1、对比例3和实施例1可以看出,有机硅链段和增韧型环氧树脂中的橡胶链段共同作用能够显著弥补苯环结构带来的树脂组合物韧性下降问题,使得PCB产品同时兼顾具备优异的韧性、耐高温以及抗老化性能。

[0096] 对比例4中仅使用聚醚胺类固化剂和脂环胺类固化剂代替有机硅胺类固化剂,根据对比例4的检测数据可知,对比例4中缺少了有机硅胺类固化剂,PCB产品的耐老化性能明显降低,其原因可能在于,聚醚胺类固化剂中醚键稳定性较差,容易发生黄变,从而导致PCB产品的耐老化性能不佳。

[0097] 实施例4、6-7提供的3款PCB用环氧树脂组合物,其剥离强度均高于120gf/cm<sup>2</sup>,剪切强度均高于12MPa,说明其具有较好的力学性能和粘结性能,与PCB贴合后与基材的粘结非常牢固,满足PCB制程中对粘结牢度的需求。3款PCB用环氧树脂组合物的硬度适中,漆膜附着力较好,柔韧性保持较好,综合性能优良。另外,3款PCB用环氧树脂组合物具有突出的老化性能,主要表现在优异的耐UV性能和耐高温性能,UV辐射12小时、高温烘烤13小时以上才出现变色。从表中数据还可以看出,实例4、6-7的玻璃化转变温度均高于70°C,硬度偏高,



工艺适用性较好,适用于PCB产品的生产和使用。

[0098] 总体而言,实施例4的综合性能较好,性价比高,是一款通用型产品。实施例6具有非常好的耐高温性、力学性能以及粘结性能,整体性能突出。实施例7选用国产原材料进行配方设计,性能不错,价格优势明显。

[0099] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0100] 且,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,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。