



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101845287 A

(43) 申请公布日 2010.09.29

(21) 申请号 201010175697.8

C09J 7/02 (2006.01)

(22) 申请日 2010.05.10

H05K 1/02 (2006.01)

(71) 申请人 华烁科技股份有限公司

地址 430074 湖北省武汉市洪山区关山路
30号

(72) 发明人 范和平 李桢林

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102

代理人 张安国

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 113/00 (2006.01)

C09J 109/02 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧
胶粘剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂及其制备方法,该胶粘剂的主要组份包括:液态的环氧 CYD-128、固态的环氧 CYD-014,液态的羧基丁腈橡胶 CTBN、固态的羧基丁腈橡胶 1072、一种溶解性好的低分子聚酰胺中温固化剂和一种或多种无机填料。其中温固化剂是环氧胶粘剂的核心组分,由下述方法合成:一种二胺和一种二酸或二酐在极性溶剂中反应,反应温度 10℃~80℃;二胺与二酸或二酐反应的摩尔比为 0.25~4,极性溶剂用量占反应物质量百分数的 50%~90%。用该胶粘剂制备的环氧包封膜能在 135℃~145℃下完全固化,固化时间 60~120 分钟。样品具有 1.0N/mm 以上的剥离强度、良好耐锡焊性、颜色变化小和较小的吸水率。

1. 一种挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂,其特征在于,质量份数配比为:

液态环氧树脂 CYD-128	1.0 ~ 15 份;
固态环氧树脂 CYD-014	25 份~ 40 份;
液态羧基丁腈橡胶 CTBN	3 ~ 10 份;
固态羧基丁腈橡胶 1072	5 ~ 20 份;
低分子聚酰胺中温固化剂	1.0 ~ 15 份;
无机填料	15 ~ 30 份;
有机极性溶剂	165 ~ 170 份;

其中,所述的低分子聚酰胺中温固化剂由下述方法合成:一种二胺和一种二酸或二酐在极性溶剂中反应,反应温度 $10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$;二胺与二酸或二酐反应的摩尔比为 $0.25 \sim 4$,极性溶剂用量占反应物质量百分数的 $50\% \sim 90\%$;所述的二胺选用对苯二胺、己二胺、4,4'-二胺基-二苯甲烷,4,4'-二胺基-二苯砜或双氰胺;所述的二酸选用己二酸、马来酸或对二苯甲酸,所述的二酐选用马来酸酐、均苯四酸二酐、联苯二酐或二苯酮二酐。

2. 权利要求 1 所述的挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂,其特征在于,所述的极性溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲乙酮、吡咯烷酮两种以上混合。

3. 权利要求 1 所述的挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂,其特征在于,所述的无机填料为氢氧化镁、轻质碳酸钙、气相二氧化硅、超细滑石粉、超细氢氧化铝、超细氧化锌中任一种或两种以上混合。

4. 权利要求 1 所述的挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂的制备方法,其特征在于,制备步骤包括:

1) 合成低分子聚酰胺中温固化剂;

2) 将无机填料和溶剂混合,装入高速球磨机的碾磨罐中,高速分散及碾磨 $60 \sim 90$ 分钟,经过 300 目的滤网过滤后待用;

3) 溶解橡胶,其浓度为质量百分数的 $10\% \sim 20\%$,待橡胶完全溶解后,经过 300 目的滤网过滤待用;

4) 将步骤 1)、2) 和 3) 得到的组分倒入混合罐中,搅拌混合 $3 \sim 5$ 小时,即得挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂。

其中,所述的极性溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲乙酮、吡咯烷酮中两种以上混合;

所述的无机填料为氢氧化镁、轻质碳酸钙、气相二氧化硅、超细滑石粉、超细氢氧化铝、超细氧化锌中任一种或两种以上混合。

5. 权利要求 1 所述的挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂的应用,其特征在于,将配好的胶粘剂通过涂布机涂布到聚酰亚胺薄膜上,使涂布的干胶厚度 $15 \sim 25 \mu\text{m}$,在 $75^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 烘干后与离型材料复合,即制备成中温固化的环氧包封膜,将制备好的环氧包封膜揭去离型材料后和蚀刻好的挠性线路板贴合,在 2Mpa 和 170°C 条件下压 3 分钟后,在 $135^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ 固化 $60 \sim 120$ 分钟,即制备成挠性线路板样品。

一种挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂及其制备方法,该胶粘剂主要应用在挠性印制电板上,属于高分子材料应用领域。

技术背景

[0002] 包封膜 (Coverlay) 是挠性印制电路板 (Flexible Printed Circuit-FPC) 的外层保护材料,它是用于保护未经过特殊处理的线路免受环境及人为因素损害。包封膜一般由三层材料组成:一层绝缘薄膜作基膜,常用绝缘基膜是聚酰亚胺薄膜 (PI 膜);中间一层是胶粘剂膜;第三层是保护胶膜用的离型材料。中间层的胶膜是包封膜产品开发的核心部分,常用的胶膜有环氧胶膜和丙烯酸酯胶膜。这两类包封膜各有优缺点,也各有各市场。但是,不论哪种包封膜的固化温度都在 $160^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间。中国专利 CN1281020A 中叙述了一类多元共聚丙烯酸酯类的胶粘剂,在聚酰亚胺薄膜和铜箔的粘接中固化温度为 $160^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 。中国专利 CN1670107A 中叙述了一类环氧类的胶粘剂,其制备成覆盖 (包封) 膜的固化温度为 160°C 。中国专利 CN1405260A 也叙述了一类环氧类的胶粘剂,其制备成覆盖膜的固化温度也是 160°C 。包封膜固化温度偏高不仅容易给产品造成不平整性、易带静电、尺寸稳定差等缺点,还会增加产品固化时产生气泡的几率,产生较多的次品。另外对节能降耗也有负面影响。因此,降低包封膜固化温度对提高产品的性能和节能降耗都有十分重要的意义。

发明内容

[0003] 本发明的目的主要解决目前同种类产品固化温度偏高的技术问题,提供一种具有中温固化特点的环氧包封膜用胶粘剂及其制备方法,用该胶粘剂制备的包封膜可以在 $135^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ 下固化,并具有优良的性能。

[0004] 本发明的一种挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂,质量份数配比为:

[0005] 液态环氧树脂 CYD-128 1.0 ~ 15 份;

[0006] 固态环氧树脂 CYD-014 25 份 ~ 40 份;

[0007] 液态羧基丁腈橡胶 CTBN 3 ~ 10 份;

[0008] 固态羧基丁腈橡胶 1072 5 ~ 20 份;

[0009] 低分子聚酰胺中温固化剂 1.0 ~ 15 份;

[0010] 无机填料 15 ~ 30 份;

[0011] 有机极性溶剂 165 ~ 170 份;

[0012] 其中,所述的低分子聚酰胺中温固化剂由下述方法合成:一种二胺和一种二酸或二酐在极性溶剂中反应,反应温度 $10^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$;二胺与二酸或二酐反应的摩尔比为 0.25 ~ 4;极性溶剂用量占反应物质量百分数的 50% ~ 90%;所述的二胺选用对苯二胺、己二胺、4,4'-二氨基-二苯甲烷,4,4'-二氨基-二苯砜或双氰胺;所述的二酸选用己二酸、马来

酸或对二苯甲酸,所述的二酐选用马来酸酐、均苯四酸二酐、联苯二酐或二苯酮二酐;所述的极性溶剂选自 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、乙腈、甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、四氢呋喃、甲乙酮、吡咯烷酮中两种以上混合。

[0013] 所述的无机填料为氢氧化镁、轻质碳酸钙、气相二氧化硅、超细滑石粉、超细氢氧化铝、超细氧化锌中任一种或两种以上混合。

[0014] 本发明的挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂的制备步骤包括:

[0015] 1) 合成低分子聚酰胺中温固化剂;

[0016] 2) 将无机填料和溶剂混合,装入高速球磨机的碾磨罐中,高速分散及碾磨 60 ~ 90 分钟,经过 300 目的滤网过滤后待用;

[0017] 3) 溶解橡胶,橡胶浓度为质量百分数的 10% ~ 20%,待橡胶完全溶解后,经过 300 目的滤网过滤待用;

[0018] 4) 将步骤 1)、2) 和 3) 得到的组分倒入混合罐中,搅拌混合 3 ~ 5 小时,即得挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂。

[0019] 本发明的挠性印制电路板包封膜用中温固化环氧胶粘剂的应用,将配好的胶粘剂通过涂布机涂布到聚酰亚胺薄膜上,使涂布的干胶厚度 15 ~ 25 μm ,在 75°C ~ 140°C 烘干后与离型材料复合,即制备成中温固化的环氧包封膜,将制备好的环氧包封膜揭去离型材料后和蚀刻好的挠性线路板贴合,在 2MPa 和 170°C 条件下,快压 3 分钟后,在 135°C ~ 145°C 固化 60 ~ 120 分钟,即制备成挠性线路板样品。

具体实施例

[0020] 在下述实施例中,中温固化环氧胶粘剂的配制过程中涉及到的各组份用量参照附表 1。

[0021] 实施例 1

[0022] 在 2500mL 的容器中加入配比量的对苯二胺、马来酸酐和 N, N- 二甲基甲酰胺,在 80°C 温度下搅拌反应 3 小时,冷却到室温即制备成聚酰胺固化剂。按配比量称取液态羧基丁腈橡胶 CTBN 和固态羧基丁腈橡胶 1072 并进行溶解,溶解的浓度为质量百分数的 10% ~ 20%,待橡胶完全溶解后,经过 300 目的滤网过滤待用。

[0023] 在 50L 的容器中加入配比量的环氧树脂、丁腈橡胶、无机填料、聚酰胺固化剂和溶剂,在室温下均匀搅拌 3 ~ 5 小时,形成均一的混合液,通过 200 目滤网过滤除去少量的杂质后,就配成了中温固化环氧包封膜用胶粘剂。用涂布机把胶粘剂涂覆到聚酰亚胺薄膜上,经过烘道烘烤后形成 25 μm 的干胶,然后与离型材料复合在一起,经过 50°C ~ 100°C, 3 ~ 24 小时处理以控制胶膜的溢胶量在 0.1 ~ 0.2mm,制备成中温固化环氧胶包封膜。将其与挠性覆铜板的铜面贴合,经过 2MPa 和 170°C,快压 3 分钟制成样品,再经过 135 \pm 2°C 烘烤 120 分钟制备成挠性线路板 (FPC) 样品,性能测试结果见附表 2。

[0024] 实施例 2

[0025] 根据表 1 中实施例 2 的配比,按实施例 1 的方法制备中温环氧包封膜用胶粘剂、包封膜、FPC 样品,性能测试结果见附表 2。

[0026] 实施例 3

[0027] 根据表一中实施例 3 的配比,按实施例 1 的方法制备中温环氧胶包封膜用胶粘剂、

包封膜,与挠性覆铜板的铜面贴合快压后,经 $140 \pm 2^\circ\text{C}$,90 分钟烘烤制成 FPC 样品,性能测试结果见附表 2。

[0028] 实施例 4

[0029] 根据表一中实施例 4 的配比,按实施例 1 的方法制备中温环氧包封膜用胶粘剂、包封膜,与挠性覆铜板的铜面贴合快压后,经 $140 \pm 2^\circ\text{C}$,90 分钟烘烤制成 FPC 样品,性能测试结果见附表 2。

[0030] 实施例 5

[0031] 根据表一中实施例 5 的配比,按实施例 1 的方法制备中温环氧胶包封膜用胶粘剂、包封膜,与挠性覆铜板的铜面贴合快压后,经 $145 \pm 2^\circ\text{C}$,60 分钟烘烤制成 FPC 样品,性能测试结果见附表 2。

[0032] 表 1 :中温固化环氧胶的配方组分表

[0033]

组分	原料名	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
中温固化剂	己二胺	40g				
	对苯二胺		39g			
	4,4-二氨基二苯砒			57g		58g
	4,4-二氨基二苯甲烷				52g	
	马来酸					27g
	己二酸	40g			22g	
	对苯二甲酸			12g		

[0034]

	马来酸酐		41g			
	均苯四酸二酐				.19g	
	联苯二甲酸二酐			23g		
环氧树脂	CYD-128	500g	800g	1000g	1200g	1500g
	CYD-014	4000g	3500g	3200g	3000g	2500g
橡胶	CTBN	1000g	1000g	800g	500g	300g
	1072	500g	1000g	1200g	1500g	2000g
无机填料	氢氧化镁		1000g		500g	1000g
	氢氧化铝	1000g	1000g	1000g	1500g	1000g
	超细滑石粉	500g	500g	1000g		1000g
溶剂	甲乙酮	16000g	13000g	8000g	5000g	3000g
	N,N-二甲基甲酰胺	920g	920g	920g	920g	920g
	甲苯		3000g	5000g	8000g	10000g
	丙酮			3000g	3000g	3000g

[0035] 表 2 :中温固化的环氧包封膜性能测试表

[0036]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
测试性能	测试方法	测试数 值	测试数 值	测试数 值	测试数 值	测试数 值
剥离强度 (N/mm)	IPC-TM-650-2.4.9	1.0	1.2	1.05	1.1	1.25
溢胶量 (mm)	IPC-TM-650-2.3.17	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2
耐锡焊性 (288℃/10s)	IPC-TM-650-2.4.13	通过	通过	通过	通过	通过
吸水率 (%)	IPC-TM-650-2.6.2	≤4	≤3.8	≤3.5	≤4	≤3.6
尺寸稳定 性(%)	IPC-TM-650-2.2.4	±0.2	±0.2	±0.2	±0.2	±0.2
绝缘电阻 (Ω)	IPC-TM-650-2.5.17	Rs1 10 ¹² ×	Rs1 10 ¹² ×	Rs1 10 ¹² ×	Rs1 10 ¹² ×	Rs1 10 ¹² ×
		Rv1 10 ¹⁴ ×	Rv1 10 ¹⁴ ×	Rv1 10 ¹⁴ ×	Rv1 10 ¹⁴ ×	Rv1 10 ¹⁴ ×
介电常数	IPC-TM-650-2.5.5.3	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5