

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 95(0.6032

※申請日期： 95.2.23

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物

C08L63/00, C08K5/49, C09K21/12,

C09J163/00, H05K1/03 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

台灣杜邦股份有限公司

代表人：(中文/英文)

蔡憲宗

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市敦化北路 167 號 13 樓

國籍：(中文/英文)

中華民國 / R.O.C.

三、發明人：(共 2 人)

姓名：(中文/英文)

1. 鄭宇軒 / ZHENG, YU-XUAN

2. 魏明德 / WE, MING-TE

國籍：(中文/英文)

1.2. 中華民國 / R.O.C.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物，特別是關於一種應用於軟性印刷電路板之無鹵素含磷接著劑。

【先前技術】

印刷電路板是所有電子電機產品的基礎，為因應世界環保潮流的趨勢，如歐盟危害物質限用指令（Restriction of Hazardous Substance）在電子電機產品限用六大化學物質中便明確規定兩種含溴的阻燃劑，即多溴聯苯與多溴聯苯醚等同質材料中，不得超過 0.1%；另外日本方面規範的更為嚴苛，為材料總鹵素含量需小於 1600ppm，此代表涵義便是傳統使用於印刷電路板的含鹵素阻燃劑已經無法再繼續使用於新一代的市場，因此材料的無鹵化成為目前各廠家的重點開發項目。

軟性印刷電路板（Flexible Printing Circuit；FPC，簡稱軟板），是以具有可撓性基材製成之印刷電路板，因其具備可撓性，可在有限空間及特殊形狀的產品中進行三度空間立體配線，使產品符合輕、薄、短、小之需求，因此廣泛應用在筆記型電腦、手機、液晶顯示器、數位相機等電子產品。

環氧樹脂應用於軟性電路板的接著已久，近年為因應環保的需求，開發無鹵素材料已逐漸成為世界各國環保規範要求，然而一般的無鹵素環氧樹脂接著劑係以無阻燃性之環氧樹脂，配合外加阻燃劑之方式達到阻燃之效果。目前大部分

使用之接著劑通常在其成份中加入難燃劑以達到阻燃效果，但因為要符合電子材料阻燃性測試，大量粉體的添加將降低樹脂固化物的可撓性。如中華民國專利證書號 092003 揭露之實施例中，若單純以添加含磷阻燃劑搭配其他無機阻燃劑的方式，其添加的重量份佔總固成分約 31%。

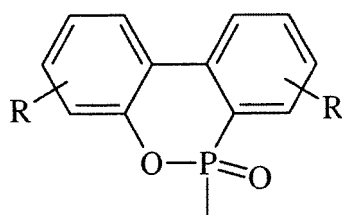
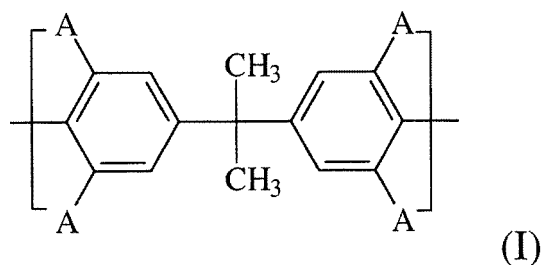
為解決含鹵素材料對環境造成的污染，本發明之目的在開發無鹵素之接著劑，藉以取代應用於印刷電路板，特別是應用於軟性印刷電路板之含鹵素接著劑。由於一般市面上所提供之無鹵素接著劑為達到一定的阻燃效果，均以添加大量之阻燃劑為手段，而大量阻燃劑的添加對於最終固化物之可撓曲性有不良之引響。因這將影響其使用於以可撓曲性為訴求之軟性印刷電路板之接著上，因此本發明為針對軟性電路板用接著劑之可撓曲性特別重視，嘗試改良一般無鹵素黏著劑為達到阻燃性而大量添加阻燃劑，造成固化成形後成品其可撓曲性降低之缺點，並可取代原本使用於軟性印刷電路板之含鹵之接著劑。

【發明內容】

為解決含鹵素材料對環境造成的污染，本發明之目的在開發無鹵素之接著劑，藉以取代應用於印刷電路板，特別是應用於軟性印刷電路板之含溴接著劑，本發明之接著劑必須具有高可撓折性、抗吸濕、低溢膠，且對金屬及塑膠基材具有良好之接著強度。

為達上述目的，本發明提供一種具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物，其係包含一無鹵素含磷環氧樹脂；一無鹵素樹

脂；一硬化劑；一催化劑；一彈性體；及一填充物；其中前述含磷環氧樹脂具有如下化學式(I)所示之結構



其中A係為 或是氫、或非鹵素取代之
羥基、烷基或烷氧基。R係為氫、或非鹵素取代之羥基、烷
基或烷氧基。

前述無鹵素樹脂係包含無鹵素環氧樹脂或無鹵素酚醛
樹脂。

前述組合物亦可進一步包含一矽烷類化合物。

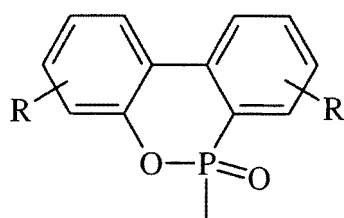
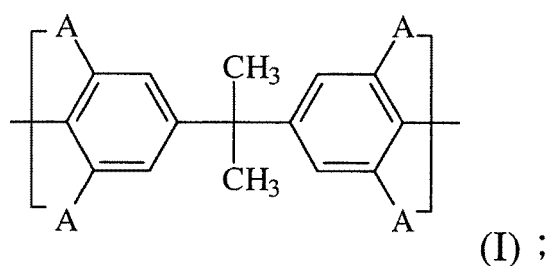
本發明之無鹵素組合物塗佈於聚醯亞胺膜並與銅箔經
高溫壓合後後具有以下性質：阻燃性達到UL94 VTM-0標
準、90°剝離強度 (Peel strength) 大於0.6kg/cm (IPC TM650
標準)、撓曲次數 (MIT) 大於800次 (JIS C6471 R=0.38)、
耐高溫 (Solder float 260°C, 10sec; IPC TM650)、抗高溫
高濕 (85%RH/85°C 24hr之90°剝離強度大於0.6kg/cm) 和溢
膠性質小於 (Resin flow) 250um。

本發明係藉含磷環氧樹脂的使用，降低組合物中影響
可撓性之填充物之使用達總重量份的 15%或是更低，使最

終成品固形物不會因為大量粉體的添佳而降低其可撓性。本發明之具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物可作為印刷電路板之接著劑，特別是作為軟性印刷電路板之接著劑，具有高可撓曲性。

【實施方式】

本發明之具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物，其係包含無鹵素含磷環氧樹脂；無鹵素樹脂；硬化劑；催化劑；彈性體；及填充物；其中前述含磷環氧樹脂具有如下化學式(I)所示之結構：



其中A係為、氫、未取代或經非鹵素取代之羥基、烷基或烷氧基；R係為氫、未取代或經非鹵素取代之羥基、烷基或烷氧基。

在較佳的實施態樣中，無鹵素含磷環氧樹脂具有如下化學式(I)所示之結構：

acrylonitrile, CTBN)、端胺基聚丁二烯丙烯腈(amine terminated butadiene acrylonitrile, ATBN)、聚醯胺、聚酯或其混合物。

本發明所稱之催化劑(catalyst)係為該技術領域熟知此項技藝者所知之用以催化硬化或固化反應之材料,其係包含,但不限於2-甲基咪唑(2-methyl imidazole, 2MI)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-ethyl-4-methyl imidazole, 2E4MI)、三苯磷酸(triphenyl phosphate, TPP)或其混合物。

本發明所稱之填充物(filler)係為該技術領域熟知此項技藝者所知之用以提供阻燃效果之材料,其係包含,但不限於無鹵素阻燃劑、無機粉體或其混合物。無鹵素阻燃劑包含,但不限於聚磷酸胺(ammonium polyphosphate, APP)、密胺聚磷酸(melamine polyphosphate, MPP)、三聚氰胺聚脲酯(melamine cyanurate, MC)、密胺焦磷酸(Melamine Pyrophosphate)或其混合物;無機粉體則包含,但不限於氫氧化鎂(Magnesium hydroxide)、矽化物(silica)、矽酸鎂氫氧化物、氮化硼(boron nitride, BN)或其混合物。

在一般的實施態樣中,本發明之組合物之組成其重量百分比係如下:5~50%重量百分比之無鹵素含磷環氧樹脂;5~50%重量百分比之無鹵素樹脂;5~20%重量百分比之硬化劑;0.01~1%重量百分比催化劑;10~50%重量百分比之彈性體;及5%重量百分比以上之填充物。將該組合物與基材疊層熱壓後具有以下性質:阻燃性達到UL94 VTM-0標準、撓曲次數(MIT, JIS C6471 R=0.38)大於1000次、和溢膠性質小於(Resin flow, IPC TM650 2.3.17.1) 200um。

在較佳的的實施態樣中，本發明之組合物之組成其重量百分比係如下：5~50%重量百分比之無鹵素含磷環氧樹脂；5~50%重量百分比之無鹵素樹脂；5~20%重量百分比之硬化劑；0.01~1%重量百分比催化劑；10~50%重量百分比之彈性體；及5%重量百分比以上之填充物，將該組合物與基材疊層熱壓後具有以下性質：阻燃性達到UL94 VTM-0標準、撓曲次數（MIT， JIS C6471 R=0.38）大於1600次、耐高溫（Solder float 288°C， 10sec；IPC TM650）、抗高溫高濕（85%RH/85°C 24hr之90°剝離強度大於0.6kg/cm）和溢膠性質小於（Resin flow, IPC TM650 2.3.17.1）150um。

以下實施態樣係用於進一步了解本發明之優點，並非用於限制本發明之申請專利範圍。

實施例 1.具無鹵素不含磷環氧樹脂組合物（一）

配製

取 5 g CTBN 與 30 g 甲乙酮（Methyl Ethyl Ketone，MEK）置反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 3 g Mg(OH)₂，0.6 g DDS 及 0.2 g 2E4MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 10 g 不含磷環氧樹脂與 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即為具無鹵素不含磷環氧樹脂之組合物。

測試

本發明之組合物均勻塗膜於一基材上，塗膜厚度可從5

至50um，基材可為金屬或是塑膠薄膜；若塗膜於塑膠基材並經烘烤（溫度範圍從70°C至200°C）至可使用的狀態後，即製得得一多層膜組合物(a)，而若將組合物膜形成於銅箔上並經烘烤（溫度範圍從70°C至200°C）至可使用的程度後，得一多層膜組合物(b)；組合物(a)與一離型膜疊層後為軟性電路板用之覆蓋保護膜(coverlay)；組合物(a)與銅箔疊層壓合並且硬化則為3 layer產品，組合物(b)與離形膜疊層後為背膠銅箔。

本發明之無鹵素組合物與基材經疊層熱壓後具有以下性質：阻燃性達到UL94 VTM-0標準、90°剝離強度 (Peel strength) 大於0.6kg/cm (IPC TM650標準)、撓曲次數 (MIT) 大於800次 (JIS C6471 R=0.38)、耐高溫 (Solder float 260°C, 10sec; IPC TM650)、抗高溫高濕 (85%RH/85°C 24hr 之90°剝離強度大於0.6kg/cm) 和溢膠性質小於 (Resin flow) 250um。

實施例 2.具無鹵素不含磷環氧樹脂組合物 (二)

取 4 g CTBN 與 40 g MEK 置於反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 13 g $Mg(OH)_2$ ，0.9 g DDS 和 0.1 g 2E4MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 10 g 不含磷的環氧樹脂及 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即為具無鹵素不含磷環氧樹脂之組合物。

測試方法同實施例 1。

實施例 3.具無鹵素含磷環氧樹脂組合物 (一)

取 5 g CTBN 與 30 g MEK 置於反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 1.5 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，7g 二氧化矽，1 g DDS 和 0.1 g 2E4MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 8 g 含磷環氧樹脂與 2 g 不含磷的環氧樹脂及 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即形成具無鹵素含磷環氧樹脂組合物。

測試方法同實施例 1。

實施例 4.具無鹵素不含磷環氧樹脂組合物（三）

取 5 g CTBN 與 6 g 聚酯（polyester）和 30 g MEK 於反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 5 g MPP（melamine polyphosphate），1.1 g DDS 和 0.05 g 2E4MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 10 g 不含磷的環氧樹脂與 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即為具無鹵素不含磷環氧樹脂，但摻入含磷阻燃劑之組合物。

測試方法同實施例 1。

實施例 5.具無鹵素含磷環氧樹脂組合物（二）

取 3 g CTBN 與 30 g MEK 置於反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 2g 二氧化矽，1 g APP，2 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，0.9 g DDS 和 0.121 g 2MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 4 g 含磷環氧樹脂與 6 g 不含磷的環氧樹脂及 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即為具無鹵素含磷環氧樹脂並摻入含磷阻燃劑之組合物。

測試方法同實施例 1。

實施例 6.具無鹵素含磷環氧樹脂組合物 (三)

取 5 g CTBN 與 30 g MEK 置於反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 3g 二氧化矽，3 g APP，4 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，1 g DDS 和 0.093 g 2MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 4 g 含磷環氧樹脂與 7 g 不含磷的環氧樹脂及 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即為具無鹵素含磷環氧樹脂並摻入含磷阻燃劑之組合物。

測試方法同實施例 1。

實施例 7.具無鹵素含磷環氧樹脂組合物 (四)

取 5 g CTBN 與 30 g MEK 置於反應槽中，攪拌均勻使其完全溶解後再加入 3g 二氧化矽，3 g APP，4 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，1 g DDS 和 0.093 g 2MI，保持常溫均勻攪拌使其均勻共混之後再加入 4 g 含磷環氧樹脂與 7 g 不含磷的環氧樹脂及 10 g MEK，持續攪拌使其達到均勻分散膠體狀溶液後即為具無鹵素含磷環氧樹脂並摻入含磷阻燃劑之組合物。

測試方法同實施例 1。

比較例.各實施例之性質比較

量測前述實施例所製成之組合物做為接著劑時之各種特性，量測性質包含溢膠（流動性，較佳係 $<200\mu\text{m}/25\mu\text{m}$ ）、阻燃性（較佳需通過 UL94VTM0 標準）、撓曲次數（較佳係依照 JIS C6471 $R=0.38$ 測試方法進行測試，其撓曲次數

>1000 次) 及耐高溫程度 (通過漂錫 288°C, 10 秒)。

實施例	1	2	3	4	5	6	7
溢膠 (um)	200	200	40	40	70	50	50
阻燃性	NG	VTM0	VTM0	VTM0	VTM0	VTM0	VTM0
撓曲次數 MIT	2015	1050	2466	2237	3162	2231	2257
耐高溫 (漂錫 288°C 10 秒)	fail	pass	pass	fail	pass	pass	pass

由實施例結果可知，當使用一般不含磷環氧樹脂，如實施例 1 及 2，在溢膠性質上勉強達到 200 μ m 之要求，但在阻燃性、撓曲次數或耐高溫性質上，則有待提升。

實施例 4 雖使用含磷阻燃劑，但在耐高溫的性質上仍有應用上的困難，而使用本發明之無鹵素含磷環氧樹脂組合物 (實施例 3) 在各方面皆具有優異的性質，若進一步配合含磷阻燃劑的使用 (實施例 5-7)，則在撓曲次數乃至於其他如剝離強度之特性上可進一步獲得提升。

綜合上述，本發明之具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物可做為印刷電路板之接著劑，特別是其撓曲特性可應用於軟性印刷電路板之接著，其藉由無鹵素含磷樹脂的使用降低外加阻燃劑的添加量，在維持高撓曲性的同時達到所需之阻燃性。

其他實施態樣

在本說明書中所揭露的所有特徵都可能與其他方法結

合，本說明書中所揭露的每一個特徵都可能選擇性的以相同、相等或相似目的特徵所取代，因此，除了特別顯著的特徵之外，所有的本說明書所揭露的特徵僅是相等或相似特徵中的一個例子。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟悉此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號對照說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物，主要係作為印刷電路板之接著劑，該組合物係藉由無鹵素含磷樹脂的使用降低外加阻燃劑的添加量，以維持高撓曲性的同時達到印刷電路板，特別是軟性印刷電路板所需之阻燃性。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

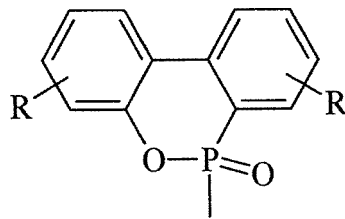
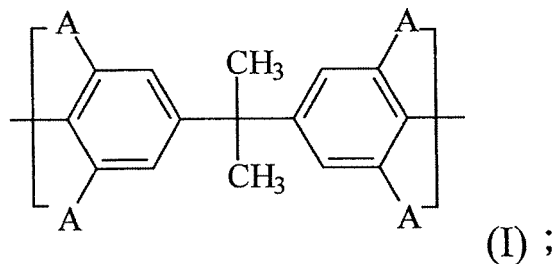
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

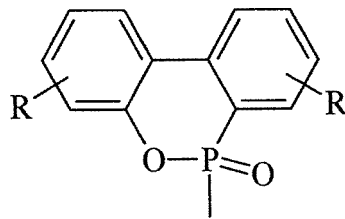
無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

96年7月16日



其中 A 係為 ，R 係為氫，即 9,10-二氫
基 -9- 氧 -10- 磷 酸 菲 -10- 氧
(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide，
DOPO)。

本發明所稱之無鹵素樹脂包含，但不限於無鹵素環氧樹脂或無鹵素酚醛樹脂等該技術領域熟知此項技藝者所知接著劑用之無鹵素樹脂成分。

本發明所稱之硬化劑 (curing agent) 係為該技術領域熟知此項技藝者所知之硬化或固化之材料，其係包含，但不限於二胺基二苯砜 (diamino diphenyl sulfone, DDS)、雙氰二醯胺 (dicyandiamide, DICY)、己二酸二醯肼 (adipic dihydrazide, ADH)、酚醛樹脂或其混合物。

本發明所稱之彈性體 (elastomer) 係為該技術領域熟知此項技藝者所知之提供可撓曲之材料，其係包含，但不限於端羧基聚丁二烯丙烯腈 (carboxy terminated butadiene acrylonitrile, CTBN)、端胺基聚丁二烯丙烯腈 (amine

十、申請專利範圍：

1. 一種具有含磷環氧樹脂之無鹵素組合物，其係作為接著劑之用，該組合物係包含：

5~50%重量百分比之無鹵素含磷環氧樹脂；

5~50%重量百分比之無鹵素樹脂；

5~20%重量百分比之硬化劑；

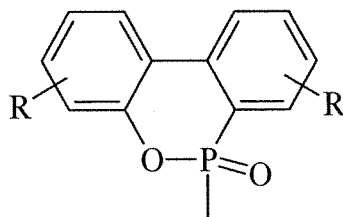
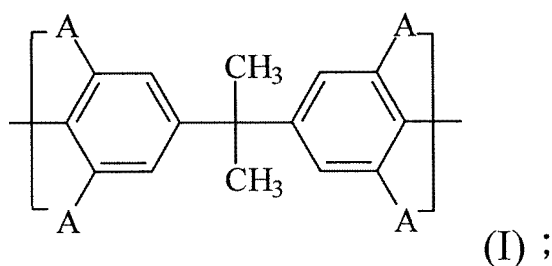
0.01~1%重量百分比催化劑；

10~50%重量百分比之彈性體；及

5%重量百分比以上之填充物

其中前述無鹵素含磷環氧樹脂具有如下化學式

(I)所示之結構：



其中A係為 ，氫、或非鹵素取代之羥基、烷基或烷氧基；R係為氫、非鹵素取代之羥基、烷基或烷氧基。

2. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中前述無鹵素樹脂係為無鹵素環氧樹脂或無鹵素酚醛樹脂。

3. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中前述硬化劑包含二胺基二苯磺（diaminodiphenyl sulfone, DDS）、雙

氰二醯胺 (dicyandiamide, DICY)、己二酸二醯肼 (adipic dihydrazide, ADH)、酚醛樹脂或其混合物。

4. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中前述彈性體包含端羧基聚丁二烯丙烯腈 (carboxy terminated butadiene acrylonitrile, CTBN)、端胺基聚丁二烯丙烯腈 (amine terminated butadiene acrylonitrile) ATBN、聚醯胺、聚酯或其混合物。

5. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中前述催化劑包含2-甲基咪唑 (2-methyl imidazole, 2MI)、2-乙基-4-甲基咪唑 (2-ethyl-4-methyl imidazole, 2E4MI)、三苯磷酸 (triphenyl phosphate, TPP) 或其混合物。

6. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其中前述填充物包含無鹵素阻燃劑、無機粉體或其混合物。

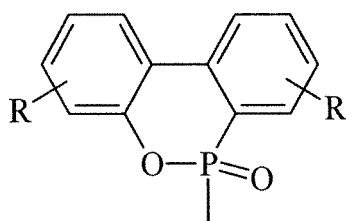
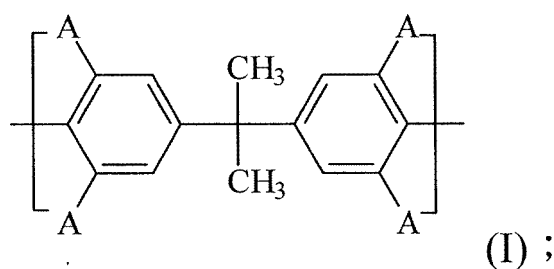
7. 如申請專利範圍第6項所述之組合物，其中前述無鹵素阻燃劑包含聚磷酸胺 (ammonium polyphosphate, APP)、密胺聚磷酸 (melamine polyphosphate, MPP)、三聚氰胺聚脲酯 (melamine cyanurate, MC)、密胺焦磷酸 (Melamine Pyrophosphate) 或其混合物。

8. 如申請專利範圍第6項所述之組合物，其中前述無機粉體包含氫氧化鎂 (Magnesium hydroxide)、矽化物 (silica)、矽酸鎂氫氧化物、氮化硼 (boron nitride, BN) 或其混合物。

9. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其係作為印刷電路板之接著劑之用。

10. 如申請專利範圍第9項所述之組合物，其中前述印刷電路板係為軟性印刷電路板。

11. 如申請專利範圍第1項所述之組合物，其係作為接著劑之用，該組合物係包含：一無鹵素含磷環氧樹脂；一無鹵素樹脂；一硬化劑；一催化劑；一彈性體；及一填充物；其中前述無鹵素含磷環氧樹脂具有如下化學式(I)所示之結構：



其中A係為 ， 氫、或非鹵素取代之羥基、烷基或烷氧基；R係為氫、非鹵素取代之羥基、烷基或烷氧基，該組合物塗佈於聚醯亞胺膜並與銅箔經高溫壓合後後具有以下性質：阻燃性達到UL94 VTM-0標準、90°剝離強度（Peel strength）大於0.6kg/cm（IPC TM650標準）、撓曲次數（MIT）大於800次（JIS C6471 R=0.38）、耐高溫（Solder float 260°C，10sec；IPC TM650）、抗高溫高濕（85%RH/85°C 24hr之90°剝離強度大於0.6kg/cm）和溢膠性質小於（Resin flow）250um。