

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 163/00 (2006.01)

B05D 7/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310110797.2

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237133C

[22] 申请日 2003.10.22

[21] 申请号 200310110797.2

[71] 专利权人 深圳丹邦科技有限公司

地址 518052 广东省深圳市南头马家龙工业
区

[72] 发明人 刘 萍

审查员 宋晓晖

[74] 专利代理机构 深圳创友专利商标代理有限公司

代理人 江耀纯

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜及其制备方法，它的主要成份是：溴化环氧树脂如 EX-48，在覆盖使用中有阻燃性；液体酚醛环氧树脂如 F-51 或 F-44，在覆盖膜使用中可增加初粘力，提高耐热性；反应活性高、加工工艺好、耐高低温性、粘度小的环氧树脂如 TDE-85，在覆盖中减少溢胶，易于涂布，有耐高温高强度高粘接性，丙烯酸酯共聚物反应形成共聚物弹性体，在覆盖中起增韧性作用；快速固化剂——二氨基二苯砜或二氨基二苯甲烷，在覆盖中形成快速固化体系，氢氧化铝，三氧化二锑作为覆盖膜填料，甲苯/丙酮 1:1 使用，可保证胶液稳定性，降低溶剂挥发点。本发明的覆盖膜粘结强度能满足要求，并且具有无硅阻燃的特点。

1、一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜，包括多种环氧树脂的化合物、丙烯酸酯共聚物、固化剂、填料及混合溶剂，其特征是：

所述多种环氧树脂的化合物是下列环氧树脂的化合物：溴化环氧树脂、酚醛环氧树脂和耐高低温性粘度小反应活性高的环氧树脂 TDE-85；

所述丙烯酸酯共聚物是丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物；

所述固化剂至少包括二氨基二苯砜或二氨基二苯甲烷；

所述填料至少包括氢氧化铝或三氧化二锑；

所述混合溶剂是甲苯/丙酮混合溶剂；

各成份的重量份数如下：

溴化环氧树脂	90-110 份
液体酚醛环氧树脂	45-55 份
TDE-85 环氧树脂	80-100 份
丙烯酸酯共聚物	70-90 份
氢氧化铝或三氧化二锑	80-90 份
二氨基二苯砜或二氨基二苯甲烷	15-38 份
甲苯/丙酮混合物	630-770 份；

其中甲苯/丙酮混合物的混合比为 1:0.9 至 1:1.1，所述为重量比。

2、如权利要求 1 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜，其特征是：多种环氧树脂的化合物还包括多官能团环氧树脂 AG-80；各成份的重量份数如下：

溴化环氧树脂	90-110 份
液体酚醛环氧树脂	45-55 份
TDE-85 环氧树脂	80-100 份
AG80 环氧树脂	大于 0 小于等于 15 份
丙烯酸酯共聚物	70-90 份
氢氧化铝或三氧化二锑	80-90 份
二氨基二苯砜或二氨基二苯甲烷	15-38 份

甲苯/丙酮混合物 630-770 份;

其中甲苯/丙酮混合物的混合比为 1:0.9 至 1:1.1, 所述为重量比。

3、如权利要求 2 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜, 其特征是: 所述溴化环氧树脂是 EX-48, 所述酚醛环氧树脂是 F-51 或 F-44。

4、如权利要求 2 或 3 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜, 其特征是: 所述固化剂中还包括改性双氰胺 HT-11, 其份数为大于 0 小于等于 15 份。

5、一种如权利要求 1 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜的制备方法, 其特征是包括如下步骤: A) 依次将所述的丙烯酸酯共聚物、溴化环氧树脂、和甲苯/丙酮混合溶剂加热至 80℃溶解反应 1 小时;

B) 将预备好的所述液体酚醛环氧树脂、耐高低温性粘度小反应活性高的 TDE-85 环氧树脂、二氨基二苯砜或二氨基二苯甲烷与上述加热反应 1 小时的溶液进行搅拌溶解;

C) 再加所述的氢氧化铝或三氧化二锑、二氨基二苯砜或二氨基二苯甲烷、和甲苯/丙酮混合溶剂, 加热至 80℃搅拌一小时, 得到胶液备料;

6、如权利要求 5 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜的制备方法, 其特征是在步骤 C) 之后还包括步骤 D): 将胶液备料测定固含量 30%, 粘度量杯 20 秒, 涂布聚酰亚胺薄膜上, 在烘干温度为 80℃、90℃和 100℃三种温度下, 分别各通过 10 分钟, 取胶厚 25μm, 得到所需覆盖膜。

7、如权利要求 6 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜的制备方法, 其特征是在步骤 D) 之后还包括步骤 E): 将覆盖膜与蚀刻好的线路对位贴附, 并保持温度为 160℃, 压力为 60 kg/cm² 5 分钟, 然后温度保持 80℃一小时。

8、如权利要求 5 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜的制备方法, 其特征是在步骤 C) 中还加入改性双氰胺 HT-11, 其重量份为大于 0 小于等于 15 份, 其余各成分含量不变。

9、如权利要求 8 所述的无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜的制备方法, 其特征是在步骤 B) 中还加入多官能团环氧树脂 AG-80, 其重量份为大于 0 小于等于 15 份, 其余各成分含量不变。

一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜及其制备方法

技术领域:

本发明涉及一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜及其制备方法,属聚合物胶粘剂及其制备。

背景技术:

近年来,信息、通讯产业的发展,带动了微电子产业的高速发展,对柔性线路要求越来越高,保护柔性线路覆盖膜要有高的粘结强度和耐热、耐酸、耐碱和各种化学介质,作为柔性电路的覆盖膜,一般是把可固化的粘胶剂涂布到聚酰亚胺薄膜上。其中,粘胶剂材料的选择非常重要,一般是选用一种热塑性树脂和热固性树脂混合,热塑性树脂起到快速粘结的作用,热固性树脂起到永久粘结的作用并提高耐热性。作为热塑性树脂,以往多选用热塑性弹性体、丁晴橡胶(日本专利 JP 2000273430)、酚氧树脂(JP011217553)、热塑性聚酯(JP200111415)、(甲基)丙烯酸酯聚合物或与丙烯腈等单体共聚物(JP63112676、JP01158088)。热固性树脂大都选用各种环氧树脂,包括双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、溴化环氧树脂、酚醛环氧树脂等(JP2001220556; JP200198243; JP03263894),环氧树脂的固化剂一般选用潜伏性固化剂,保证覆盖膜在室温下贮存稳定,而在加热时迅速固化,潜伏性固化剂种类繁多,一般选用改性咪唑类双氰胺类、BF₃ 盐类、芳香胺类(日本专利 JP1081858; JP11217553; JP200111415)。

在以往的覆盖膜配方中一般都加入硅偶联剂(如中国专利 CN1075545; 日本专利 JP200198243),使胶粘剂对 PI 薄膜和金属铜箔粘结强度提高,在固化体系需 160℃ 以上一小时,高温高压条件才能完全固化。另外在硬盘磁头领域,硅存在对电性能影响。由于硅 Si⁴⁺ 是活泼元素,它在硬盘磁头磁场阴极产生吸附,使磁头在高速运行时产生数据失。

发明内容:

本发明的目的就是为了解决以上问题,提供一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜及其制备方法,取得的覆盖膜无硅阻燃,而粘结强度又能满足要求。

为实现上述目的,本发明提出一种无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜,包括多种环氧树脂的化合物、丙烯酸酯共聚物、固化剂、填料及混合溶剂,所述多种环氧树脂的化合物是下列环氧树脂的化合物:溴化环氧树脂、酚醛环氧树脂、和耐高低温性粘度小反应活性高的环氧树脂TDE-85;所述丙烯酸酯共聚物是丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物;所述固化剂至少包括二氨基二苯砒或二氨基二苯甲烷;所述填料至少包括氢氧化铝或三氧化二锑;所述混合溶剂是甲苯/丙酮混合溶剂;各成分的重量份如下:

溴化环氧树脂	90-110 份
液体酚醛环氧树脂	45-55 份
TDE-85 环氧树脂	80-100 份
丙烯酸酯共聚物	70-90 份
氢氧化铝或三氧化二锑	80-90 份
二氨基二苯砒或二氨基二苯甲烷	15-38 份
甲苯/丙酮混合物	630-770 份;

其中甲苯/丙酮混合物的混合比为 1:0.9 至 1:1.1(重量比)。

相应地,本发明还提出上述无硅阻燃型快速固化柔性电路覆盖膜的制备方法,包括如下步骤: A)依次将所述的丙烯酸酯共聚物、溴化环氧树脂、和甲苯/丙酮混合溶剂加热至 80℃溶解反应 1 小时; B)将预备好的所述液体酚醛环氧树脂、耐高低温性粘度小反应活性高的环氧树脂TDE-85、二氨基二苯砒或二氨基二苯甲烷份与上述加热反应 1 小时的溶液进行搅拌溶解; C)再加氢氧化铝或三氧化二锑、二氨基二苯砒或二氨基二苯甲烷、和甲苯/丙酮混合溶剂,加热至 80℃搅拌一小时,得到胶液备料。

由于采用了以上的方案,本发明使用的溴化环氧树脂如 EX-48,在覆

盖使用中有阻燃性；液体酚醛环氧树脂如 F-51 或 F-44，在覆盖膜使用中可增加初粘力，提高耐热性；反应活性高、加工工艺好、耐高低温性、粘度小的环氧树脂如 TDE-85，在覆盖中减少溢胶，易于涂布，有耐高温高强度高粘接性，丙烯酸酯共聚物反应形成共聚物弹性体，在覆盖中起增韧性作用；快速固化剂——二氨基二苯砒或二氨基二苯甲烷，在覆盖中形成快速固化体系，氢氧化铝，三氧化二锑作为覆盖膜填料，甲苯/丙酮 1: 1 使用，可保证胶液稳定性，降低溶剂挥发点。本发明的覆盖膜不含硅成份，而实验证明，它具有阻燃的特点并且粘结强度能满足要求。

本发明还可根据需要加入多官能团环氧树脂如 AG-80，在覆盖膜使用中，一方面提高耐热性，另一方面增加交联密度，减少溢胶；还可加入改性双氰胺 HT-11 化合物，进一步帮助在覆盖中形成快速固化体系。

具体实施方式：

下面通过具体的实施例对本发明作进一步的描述。

本发明的特点是使用多种环氧树脂的化合物，溴化环氧 EX48，使覆盖膜有阻燃性，液体酚醛环氧树脂 F-51，增加初粘力，提高耐热性，多官能团环氧树脂 AG80，提高耐热性，增加交联密度，减少溢胶，TDE-85 环氧树脂耐高温，高强度，高粘接性，增韧增柔性，采用丙烯酸脂-苯乙烯-丙烯腈共聚物弹性体。其中溴化树脂是用四溴双酚 A 环氧树脂合成的含溴量为 40 wt%，具有难燃性能。

本发明使用氢氧化铝和三氧化二锑为填料，主要目的增加耐热性。

本发明固化体系是二氨基二苯砒（DDS）和改性双氰胺 HT-11，二氨基二苯砒在室温下活性很低，在 120℃ 以上固化速度较快，改性双氰胺 HT-11 既有潜伏性又能催化作用。可以大大提高高温下快速固化性。

本发明选择混合溶剂甲苯-丙酮（重量比 1: 1），使胶液粘度稳定，溶剂挥发点低，溶解性好。

其基本配方如下（重量份）：

溴化环氧树脂（EX48）	90-110 份
液体酚醛环氧树脂 F-44	45-55 份
TDE-85 环氧树脂	80-100 份

AG80 环氧树脂	0-15 份
丙烯酸脂弹性体共聚物	70-90 份
氢氧化铝或三氧化二锑	80-90 份
二氨基二苯砒或二氨基二苯甲烷	15-38 份
改性双氰胺 HT-11	0-15 份
甲苯/丙酮 (1: 0.9-1.1)	630-770 份

本发明覆盖膜工艺制备包括: (一) 粘胶剂配制; (二) 胶液涂布。
其中粘胶剂配制过程如下述各实施例所示。

本发明涂布工艺在涂布机上进行敷背式涂布, 将上述胶液涂布到聚酰亚胺薄膜上, 在烘干温度为 80℃、90℃和 100℃三种温度下, 分别各通过 10-12 分钟, 涂布烘干后胶膜 25-30μm 用隔行膜隔离保护卷成卷收卷。

本发明压制覆盖膜工艺将蚀刻布线线路和开好窗金手指部对准, 将无硅覆盖膜贴附在温度为 160℃, 压力为 60 kg/cm², 热压下 3-5 分钟取出产品, 在 80℃一小时后固化得到合格产品剥离强度 1.2 kg/mm, 溢胶量 < 0.05, 耐浸焊 280℃30 秒, 不分层, 不起泡, 耐酸性 20%, 过硫酸铵 60℃10 分钟, 不变色。耐碱性 30%, 氢氧化钠 25℃/10 分钟, 不变色, 耐压 500v, 表面电阻 35 × 10¹², 体积电阻率 (Ω-cm) 1 × 10¹³, 阻燃性 P4V-0, ULP4 通过。

实施例 1

依次将 80 份丙烯酸脂共聚物、100 份溴化环氧树脂 EX-48、400 份甲苯/丙酮 1: 1 混合溶剂加热 80℃, 溶解反应 1 小时后将预备的 50 份液体酚醛 F-44, 90 份 TDE-85 环氧树脂, 9 份 AG80 环氧树脂, 10 份二氨基二苯砒, 与上述加热反应 1 小时的溶液进行搅拌, 溶解再加 90 份氢氧化铝, 20 份二氨基二苯砒, 8 份改性双氰胺 HT-11, 300 份甲苯/丙酮混合溶剂加热 80℃, 搅拌 1 小时将胶液备料测定固含量 30-35%, 粘度量杯测定 20-30 秒, 涂布聚酰亚胺薄膜上, 在烘干温度为 80℃、90℃和 100℃三种温度下, 分别各通过 10 分钟, 按制干后胶膜厚度 25-30μm, 用隔离纸隔离, 卷成卷收卷, 再将覆盖膜与蚀刻好的线路对位贴附在 160℃, 60 kg/cm² 压力下 5 分钟, 然后 80℃一小时后固化, 得到产品测试结果如下:

剥离强度 1.2 kg/mm

溢胶量 < 0.05mm

耐浸焊温度 280℃, 30 秒不分层, 不起泡

耐酸碱 通过

耐压 500V

表面电阻 Ω 5×10^{12}

体积电阻率 (Ω -cm) 1×10^{13}

阻燃性 90V-0 通过

需要说明的是, 上述实施例中各成份的比例并非严格限定, 而是在一定范围内可以变化的。根据我们实验测定, 其变化范围在上述“基本配方”所示范围内时, 将仍能得到合格的产品。

实施例 2

本例与上例的不同之处仅在于: 多种环氧树脂化合物中没有采用多官能团环氧树脂 AG-80, 得到产品测试结果如下:

剥离强度有所下降, 变为 1.1 kg/mm;

溢胶量有所上升, 变为 > 0.06mm

其他指标与实施例一相同。

实施例 3

本例与实施例 1 和 2 的不同之处在于: 除了多种环氧树脂化合物中没有采用多官能团环氧树脂 AG-80 外, 还将上述两个实施例中的 8 份改性双氰胺 HT-11 改用 8 份二氨基二苯砒替代, 其他条件相同, 得到产品测试结果如下:

剥离强度进一步下降, 变为 0.8 kg/mm

溢胶量进一步上升, 变为 > 0.08mm

其他指标仍不变。这一结果仍能通过。

另外, 我们还做了两个比较性实验, 实验中分别省去二氨基二苯砒和氢氧化铝, 得到的产品不能通过测试。可见本发明的配方及制备方法是具有创造性的。