



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102464964 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201010601045. 6

(22) 申请日 2010. 12. 22

(30) 优先权数据

99138785 2010. 11. 11 TW

(71) 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县

(72) 发明人 张丽敏 陈孟晖 刘淑芬 金进兴

林永展

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 陈小雯

(51) Int. Cl.

C09J 163/00 (2006. 01)

C09J 197/00 (2006. 01)

C08G 59/62 (2006. 01)

B32B 15/092 (2006. 01)

H05K 1/03 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种粘合剂组合物,包括 100 重量份的木质素;150 至 400 重量份的环氧树脂;以及 7.5 至 200 重量份的柔软剂。上述组成中的木质素与柔软剂可预先进行反应以提高粘合剂组合物的物理性质如玻璃态转变温度 (T_g) 与挠曲性 (MIT)。上述粘合剂组合物可与柔性金属箔层压成柔性基板。

1. 一种粘合剂组合物,包括:
100 重量份的木质素;
150 至 400 重量份的环氧树脂;以及
7.5 至 200 重量份的柔软剂。
2. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中该木质素的重量平均分子量为 500 至 2000。
3. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中该柔软剂包括末端羧基聚丁二烯丙烯腈、末端羟基聚丁二烯丙烯腈、末端环氧基聚丁二烯丙烯腈、末端胺基聚丁二烯丙烯腈、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯酸酯、或上述的组合。
4. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中该柔软剂的重量平均分子量为 1000 至 150000。
5. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,进一步包含小于或等于 40 重量份的催化剂。
6. 如权利要求 5 所述的粘合剂组合物,其中该催化剂包括 2-甲基咪唑、1-脞基乙基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-脞基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-脞基乙基-2-苯基咪唑、或上述的组合。
7. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,其中该木质素与该柔软剂进行预反应形成改质木质素。
8. 如权利要求 1 所述的粘合剂组合物,系应用于层压柔性金属箔以形成柔性基板。

粘合剂组合物

【技术领域】

[0001] 本发明涉及粘合剂 (adhesive), 更特别涉及此粘合剂在柔性印刷积层电路板的应用。

【背景技术】

[0002] 于2006年7月1日起, 欧盟的「限用有害物质指令」(2002/95/EC, Restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment, RoHS) 已生效, 所有在欧盟市场上出售的电子电气设备禁止使用铅、水银、镉, 及铬等重金属。在电子电气设备的各项电子零组件中, 主宰传输功能的印刷电路板面临成份无卤无磷但需能通过 UL94-V0 的规格。当材料厂商苦思如何解决上述问题时, 又同时遭遇原油即将耗尽的问题。可重复利用与使用者的产品接触安全性, 也成为消费者关切的「产品内绿色议题」。产品报废后的整体或零件的 3R (Reuse、Recycle、Recovery) 技术与需求, 亦为目前国际绿色趋势下的关键技术。

[0003] 环氧树脂系统在硬化后形成 3D 的网状结构, 因此产品难以达到 3R 的功能。IBM 在 US5833883 中, 使用生物可分解的木质素 (lignin) 作为环氧树脂的硬化剂, 并将配方含浸于玻璃纤维布中, 经过预烘烤 (B-阶段 (stage)) 与后硬烤 (C-阶段) 之后, 即可得到内含大于 40% 生物质 (biomass) 材料的 FR-4 等级的绿色印刷电路板。IBM 在 2001 年的 Journal of Industrial Ecology 期刊中发表此配方与制程技术, 其特性如下: 玻璃态转变温度 (glass transition temperature, Tg) 在 100 ~ 145°C 之间; 制作成 FR-4 板与 1 oz 铜箔的粘合强度为 7.4lb/in (CBS 铜箔)、7.11lb/in (JTC 铜箔)。

[0004] 日立公司与国立横滨大学合作, 于 JP2009-292884 中使用相分离变换法自植物中萃取出木质素。将木质素环氧化后形成环氧树脂原料, 再利用未环氧化的木质素作为硬化剂, 同时加入咪唑系列的化合物作为催化剂, 配制成树脂配方后, 再将 100 μ m 厚的玻纤布含浸此树脂配方, 经 130°C / 8 分钟预烤后, 即可得 6 片预浸料 (prepreg)。将 6 片预浸料重迭并上下贴合 35 μ m 厚的铜箔, 经真空层压 200°C / 1hr 后可得铜箔积层板 (copper clad laminate), 其与 35 μ m 铜箔的粘合强度为 1.4kN/cm, Tg 为 230°C (动态机械分析法, DMA)。

[0005] 日本明电舍公司于 JP2008138061 中, 揭示将亚麻仁油环氧化后, 以木质素 (lignin) 作为硬化剂, 两者混合后经加热处理硬化, 可得绝缘性高分子材料组合物。上述反应所使用的催化剂为 2-甲基-4-咪唑 (2-methyl-4-imidazole), 硬化条件为 150 ~ 170°C, 硬化时间为 10 ~ 20hr, 其材料的 Tg 介于 85 ~ 100°C 之间, 弯曲强度在室温下介于 135 ~ 145MPa。

[0006] 另外, 国立横滨大学则于 2010 年 1 月在「ネットワークポリマー (Network polymer)」的期刊中发表【Study on Lignophenol-Cured Epoxy Resin】, 文中以木质素作为环氧树脂 (DGEBA) 的硬化剂, 并以 1- 胍基乙基 -2- 乙基 -4- 甲基咪唑 (2E4MZ-CN) 作为催化剂, 以 60°C 烘烤上述混合物去除溶剂后, 以硬化条件: 110°C / 0.5hr + 150°C / 2hr + 180°C / 3hr 制作出板状材料。板状材料内含 38 ~ 48% 的生物质材料, Tg 为 198°C, 且弯曲强度为

134MPa。

[0007] 上海交通大学则于 Journal of Applied Polymer Science, Vol.105, page2332-2338, 2007 发表【DSC Study on the Effect of Cure Reagents on the LigninBase Epoxy Cure Reaction】,文中以液态木质素为基础的环氧树脂 (liquid lignin base epoxy resin, LEPL), 分别搭配甲基六氢邻苯二甲酸酐 (methylhexahydrophthalic anhydride, MTHPA)、马来酸酐 (maleic anhydride, MA)、及 2-甲基-4-甲基咪唑 (2-methyl-4-methylimidazole, EMI-2,4) 三种不同的硬化剂, 利用 DSC 与 FTIR 探讨其反应动力学。本篇论文利用 Kissinger 方法, 计算出三种不同硬化剂与 LEPL 反应的活化能 (E), 分别为 LEPL-MTHPA = 76.54kJ/mol ; LEPL-MA = 56.35kJ/mol ; LEPL-EMI-2,4 = 47.22kJ/mol。上述三种反应的频率 ln A 分别为 LEPL-MTHPA = 25.3 ; LEPL-MA = 19.6 ; LEPL-EMI-2,4 = 16.58。由上述三种反应的活化能、频率、以及级数, 可推导出三种硬化剂的反应动力学方程式。并由 FTIR 光谱图, 可证明三种硬化剂均可使 LEPL 硬化。

[0008] 上述环氧树脂配方在硬化后均应用于硬板材料, 而无法应用于生物质柔性印刷电路板。综上所述, 为了使柔性印刷电路板也能符合 3R 的需求, 需进一步调整配方以应用于绿色柔性印刷电路板。

【发明内容】

[0009] 本发明提供一种粘合剂组合物 (adhesive composition), 包括 100 重量份的木质素 ; 150 至 400 重量份的环氧树脂 ; 以及 7.5 至 200 重量份的柔软剂。

【具体实施方式】

[0010] 本发明一实施方式中, 系将植物如稻壳或树木中的木质素萃取出, 萃取方法可参考 KADLA 等人发表于 J. Agric. Food Chem. 2006, 54, 5806-5813 的方法或其他合适方法。木质素的重量平均分子量约介于 500 至 2000 之间。若木质素的重量平均分子量过低, 则会降低粘合剂的 Tg。若木质素的重量平均分子量过高, 则粘合剂的挠曲性不佳。木质素的结构包括含有羟基 (hydroxy, -OH) 的烷基 (alkyl group)、酚基 (phenolic hydroxyl group)、以及醚基 (ether group), 以杂乱的次序排列而成。因木质素的酚基可取代酚醛树脂作为环氧树脂的硬化剂, 所制作出的柔性环氧树脂粘合剂比传统柔性环氧树脂粘合剂的玻璃态转变温度高出 50%, 具有更优异的挠曲性质, 及较低的成本。

[0011] 在本发明一实施方式中, 粘合剂组合物的配方以 100 重量份的木质素作基准, 含有 150 至 400 重量份的环氧树脂与 7.5 至 200 重量份的柔软剂。若环氧树脂的比例过高, 则粘合剂的挠曲性不佳。若环氧树脂的比例过低, 则粘合剂的耐热性不佳。另一方面, 若柔软剂的比例过高, 则粘合剂的耐热性不好。若柔软剂的比例过低, 则粘合剂的挠曲性不好。柔软剂可为末端羧基聚丁二烯丙烯腈 (CTBN, Carboxyl-Terminated Polybutadiene Acrylonitrile)、末端羟基聚丁二烯丙烯腈 (HTBN, Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Acrylonitrile)、末端环氧基聚丁二烯丙烯腈 (ETBN, Epoxy-Terminated Polybutadiene Acrylonitrile)、末端胺基聚丁二烯丙烯腈 (ATBN, Amino-Terminated Polybutadiene Acrylonitrile)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SBS, Styrene-Butadiene-Styrene copolymer)、苯乙烯-酯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (SEBS,

Styrene-Ester-Butadiene-Styrene copolymer)、聚酰胺 (polyamide)、聚酰胺酰亚胺 (polyamideimide)、聚丙烯酸酯 (polyacrylate)、或上述的组合。柔软剂的重量平均分子量约介于 1000 至 150000 之间。若柔软剂的重量平均分子量过低,则粘合剂的挠曲性不好。若柔软剂的重量平均分子量过高,则粘合剂的耐热性不好。

[0012] 在本发明另一实施方式中,粘合剂组合物可进一步包含小于或等于 40 重量份的催化剂。催化剂可增加粘合剂硬化后的 Tg 与可挠曲性,但过高比例的催化剂会造成粘合剂挠曲性不好。催化剂可为咪唑类如 2-甲基咪唑 (2MZ)、1-腈基乙基-2-甲基咪唑 (2MZ-CN)、2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ)、1-腈基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ-CN)、2-苯基咪唑 (2PZ)、1-腈基乙基-2-苯基咪唑 (2PZ-CN)、或上述的组合。

[0013] 在本发明一实施方式中,木质素可先与柔软剂进行预反应,使柔软剂键结至木质素以形成改质木质素。上述预反应可为酯化反应。接着将柔软剂改质的木质素与环氧树脂混合,形成的粘合剂具有较高的 Tg 与挠曲性。

[0014] 采用木质素这种生物质材料取代石油基硬化剂,将其导入环氧树脂配方中进行开环交联反应,并将环氧树脂配方涂布在绝缘薄膜上,经过预烤后与金属箔贴合,再进行完全硬烤步骤所得的柔性金属积层板,为含有生物质材料的绿色柔性金属积层板。此柔性积层板具有高于 150°C 的玻璃态转变温度、更优异的挠曲性质,以及大于 5lb/in 的粘合强度。

[0015] 为了让本发明的上述和其他目的、特征、和优点能更明显易懂,下文特列举多个实施例,作详细说明如下:

[0016] 【实施例】

[0017] 柔性印刷电路积层板的制作条件

[0018] 将环氧树脂配方涂布在 25 μm 的聚酰亚胺 (购自 Kaneka 的 NPI) 薄膜上,以预烘烤 (120°C /15 分钟, B-阶段) 除去配方中的溶剂后,可得 18 μm 厚的粘合剂层。将上述粘合剂层与 18 μm 的 ED 铜箔 (F2-WS, 购自台日古河铜箔股份有限公司 (FCFTaiwan)) 以 100°C 贴合后,再于真空烘箱内进行后烘烤 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr 或 220°C /1.75hr, C-阶段),即可得三层式柔性印刷电路积层板。

[0019] 材料特性评估方式

[0020] 玻璃态转变温度 (glass transition temperature, Tg)

[0021] Tg 的测量方式是将硬化后得到的厚度为 18 μm 的纯树脂薄膜,利用购自 TA Analysis 的 Q-400 进行热机械分析 (Thermomechanical Analysis, TMA) 测试 (升温速率 10°C /min),求出线性状态与软化状态 2 线段的切线交叉点。

[0022] 铜箔剥离强度 (peel strength)

[0023] 根据 IPC-TM-650 (2.4.9) 测试方法测量柔性印刷电路积层板的铜箔剥离强度。

[0024] 挠曲测试 (Flexural Endurance)

[0025] 根据 JIS-C-6471 (测试条件: R = 0.8mm, 载荷 (load) = 0.5Kg) 测试其挠曲次数 (MIT test); 线宽均为 1.5mm。

[0026] 反应试剂:

[0027] 木质素: 制备方法可参考 KADLA 等人发表于 J. Agric. Food Chem. 2006, 54, 5806-5813 的方法。

[0028] 柔软剂: 实验 1-6、13-15、及 22-24、比较例 1-3 采用购自 B. F. Goodrich Chemical

Co. 的 CTBN (Hycar® 1072-CG)。实验 7-12、16-21 以及比较例 4 采用购自 B. F. Goodrich Chemical Co. 的 CTBN (Hycar®, 1300*13)。实验 25 采用购自淄博齐龙化工有限公司的 HTBN。实验 26 采用购自德沃特化工科技有限公司的 ETBN (CHX100)。实验 27 采用购自 B. F. Goodrich Chemical Co. 的 ATBN。实验 28 采用购自 Kraton Performance Polymers Inc. 的 SBS (Kraton® D1116 E)。实验 29 采用购自 Kraton Performance Polymers Inc. 的 SEBS (Kraton® G1633 E)。实验 30 采用购自三和合成股份有限公司的聚酰胺 (KINGMIDE 300)。实验 31 采用购自 Modern Plastics Inc. 的聚酰胺酰亚胺 (TORLON® 4203)。实验 32 采用购自 Lucite International, Inc. 的聚丙烯酸酯 (ELVACITE® 20444)。

[0029] 环氧树脂:购自 Shell 公司的 EPON™ 828。

[0030] 催化剂:1- 胍基乙基 -2- 乙基 -4- 甲基咪唑 (简称 2E4MZ-CN, 购自 Aldrich)。

[0031] 制备例 1 (木质素与柔软剂 CTBN 进行预反应)

[0032] 木质素与柔软剂 CTBN (Hycar® 1300*13) 以重量比为 95 : 5 (木质素 95 克, CTBN 5 克) 的比例分别溶于 GBL 溶剂中。将木质素溶液置入三颈反应瓶中, 加入催化剂三苯膦 (Triphenylphosphine, TPP) (0.5wt%), 反应温度为 110°C, 然后将柔软剂 CTBN 溶液加入反应瓶内, 反应 3 小时后, 即可得固含量 25% 的柔软剂改质木质素。

[0033] 制备例 2 (木质素与柔软剂 CTBN 进行预反应)

[0034] 木质素与柔软剂 CTBN (Hycar® 1300*13) 以重量比为 90 : 10 (木质素 90 克, CTBN 10 克) 的比例分别溶于 GBL 溶剂中, 将木质素溶液置入于三颈反应瓶中, 加入催化剂三苯膦 (Triphenylphosphine, TPP) (0.5wt%), 反应温度为 110°C, 然后将柔软剂 CTBN 溶液加入反应瓶内, 反应 3 小时后, 即可得固含量 25% 的柔软剂改质木质素。

[0035] 实验 1

[0036] 取 70g 环氧树脂、37.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C / 15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C / 20min、130°C / 30min、150°C / 30min、180°C / 4hr、及 220°C / 1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 165°C; 挠曲次数为 225 次; 且铜箔剥离强度 > 5.5lb/in。

[0037] 实验 2

[0038] 取 70g 环氧树脂、37.7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C / 15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C / 20min、130°C / 30min、150°C / 30min、180°C / 4hr、及 220°C / 1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 167°C; 挠曲次数为 236 次; 且铜箔剥离强度 > 5.5lb/in。与实验 1 相比, 先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0039] 实验 3

[0040] 取 70g 环氧树脂、37.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶

剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 170°C; 挠曲次数为 245 次; 且铜箔剥离强度 > 5.5lb/in。与实验 2 相比, 制备例 2 中含有较多柔软剂的改质木质素可进一步提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0041] 实验 4

[0042] 取 70g 环氧树脂、37.7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1.75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 163°C; 挠曲次数为 228 次; 且铜箔剥离强度 > 5.5lb/in。与实验 2 相比, 若是配方中不含催化剂, 将增加后烘烤时间, 并降低成品中的粘合剂 Tg 与挠曲性。

[0043] 实验 5

[0044] 取 70g 环氧树脂、37.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1.75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 165°C; 挠曲次数为 239 次; 且铜箔剥离强度 > 5.5lb/in。与实验 3 相比, 若是配方中不含催化剂, 将增加后烘烤时间, 并降低成品中的粘合剂 Tg 与挠曲性。与实验 4 相比, 制备例 2 中含有较多柔软剂的改质木质素可进一步提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0045] 实验 6

[0046] 取 70g 环氧树脂、37.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1.75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 158°C; 挠曲次数为 241 次; 且铜箔剥离强度 > 5.5lb/in。

[0047] 实验 7

[0048] 取 70g 环氧树脂、37.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制

程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 170°C ; 挠曲次数为 185 次 ; 且铜箔剥离强度 > 5. 2lb/in。与采用 1072-CG 作为柔软剂的实验 1 相比, 采用 1300*13 作为柔软剂会增加成品中粘合剂的 Tg, 但会降低其挠曲性及铜箔剥离强度。

[0049] 实验 8

[0050] 取 70g 环氧树脂、37. 7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0. 7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 172°C ; 挠曲次数为 189 次 ; 且铜箔剥离强度 > 5. 2lb/in。与实验 7 相比, 先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0051] 实验 9

[0052] 取 70g 环氧树脂、37. 7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0. 7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 175°C ; 挠曲次数为 195 次 ; 且铜箔剥离强度 > 5. 2lb/in。与实验 8 相比, 制备例 2 中含有较多柔软剂的改质木质素可进一步提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0053] 实验 10

[0054] 取 70g 环氧树脂、37. 7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1. 75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 164°C ; 挠曲次数为 190 次 ; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 9 相比, 不含催化剂的配方其成品具有较低的 Tg 及较多的挠曲次数。

[0055] 实验 11

[0056] 取 70g 环氧树脂、37. 7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1. 75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 167°C ; 挠曲次数为 193 次 ; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 10 相比, 先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0057] 实验 12

[0058] 取 70g 环氧树脂、37.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 GBL）混合均匀后，均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤（120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（110°C / 20min、130°C / 30min、150°C / 30min、180°C / 4hr、及 220°C / 1.75hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 169°C；挠曲次数为 199 次；且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 9 相比，不含催化剂的配方其成品具有较低的 Tg 及较多的挠曲次数。

[0059] 实验 13

[0060] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 GBL）混合均匀后，均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤（120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（110°C / 20min、130°C / 30min、150°C / 30min、180°C / 4hr、及 220°C / 1.75hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 170°C；挠曲次数为 229 次；且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与采用 1300*13 作为柔软剂的实验 12 相比，采用 1072-CG 作为柔软剂会降低成品中粘合剂的 Tg，但会增加其挠曲性。

[0061] 实验 14

[0062] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 GBL）混合均匀后，均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤（120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（110°C / 20min、130°C / 30min、150°C / 30min、180°C / 4hr、及 220°C / 1.75hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 165°C；挠曲次数为 217 次；且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 13 相比，未以柔软剂先改质的木质素会降低成品中粘合剂的 Tg 与挠曲次数。

[0063] 实验 15

[0064] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 GBL）混合均匀后，均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤（120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（110°C / 20min、130°C / 30min、150°C / 30min、180°C / 4hr、及 220°C / 1.75hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 168°C；挠曲次数为 225 次；且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 14 相比，先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0065] 实验 16

[0066] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、21g 柔软剂 CTBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 GBL）、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后，均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤（120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得

18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 182 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 203 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 7 相比, 较多的木质素可增加成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性, 但会降低铜箔剥离强度。与实验 10 相比, 采用催化剂可减少后烘烤时间, 并可增加成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0067] 实验 17

[0068] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN, 混合均匀后均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 184 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 208 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 11 相比, 采用催化剂可减少后烘烤时间, 并增加成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。与实验 16 相比, 先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0069] 实验 18

[0070] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN, 混合均匀后均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 186 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 214 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 12 相比, 采用催化剂可减少后烘烤时间, 并增加成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。与实验 17 相比, 制备例 2 中含有较多柔软剂的改质木质素可进一步提升成品中粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0071] 实验 19

[0072] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1.75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 171 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 190 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 16 相比, 若是配方中不含催化剂, 将增加后烘烤时间, 并降低成品中的粘合剂的 Tg 与挠曲性。

[0073] 实验 20

[0074] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得

18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1.75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 172 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 192 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 19 相比, 先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 T_g 与挠曲性。

[0075] 实验 21

[0076] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、及 21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL) 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1.75hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 175 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 199 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 20 相比, 制备例 2 中含有较多柔软剂的改质木质素可进一步提升成品中粘合剂的 T_g 与挠曲性。

[0077] 实验 22

[0078] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 2 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 185 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 220 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 14 相比, 采用催化剂可减少后烘烤时间, 增加成品中粘合剂的 T_g 与挠曲性。

[0079] 实验 23

[0080] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 180 $^{\circ}\text{C}$; 挠曲次数为 210 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。与实验 22 相比, 未以柔软剂先改质的木质素会降低成品中粘合剂的 T_g 与挠曲次数。

[0081] 实验 24

[0082] 取 70g 环氧树脂、46.7g 制备例 1 的柔软剂改质木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120 $^{\circ}\text{C}$ /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110 $^{\circ}\text{C}$ /20min、130 $^{\circ}\text{C}$ /30min、150 $^{\circ}\text{C}$ /30min、180 $^{\circ}\text{C}$ /4hr、及 220 $^{\circ}\text{C}$ /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 182 $^{\circ}\text{C}$;

挠曲次数为 215 次；且铜箔剥离强度 $> 5\text{lb/in}$ 。与实验 23 相比，先以柔软剂改质木质素的配方可提升成品中粘合剂的 T_g 与挠曲性。

[0083] 实验 25

[0084] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、21g 柔软剂 HTBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 Toluene）、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后，均匀地涂布在 $25\ \mu\text{m}$ 的 NPI 薄膜上。预烘烤（ 120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 $18\ \mu\text{m}$ 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 $18\ \mu\text{m}$ 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（ 110°C / 20min、 130°C / 30min、 150°C / 30min、 180°C / 4hr、及 220°C / 1hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 174°C ；挠曲次数为 155 次；且铜箔剥离强度 $> 4\text{lb/in}$ 。

[0085] 实验 26

[0086] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、21g 柔软剂 ETBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 Toluene）、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后，均匀地涂布在 $25\ \mu\text{m}$ 的 NPI 薄膜上。预烘烤（ 120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 $18\ \mu\text{m}$ 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 $18\ \mu\text{m}$ 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（ 110°C / 20min、 130°C / 30min、 150°C / 30min、 180°C / 4hr、及 220°C / 1hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 175°C ；挠曲次数为 160 次；且铜箔剥离强度 $> 4\text{lb/in}$ 。

[0087] 实验 27

[0088] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、21g 柔软剂 ATBN 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 Toluene）、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后，均匀地涂布在 $25\ \mu\text{m}$ 的 NPI 薄膜上。预烘烤（ 120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 $18\ \mu\text{m}$ 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 $18\ \mu\text{m}$ 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（ 110°C / 20min、 130°C / 30min、 150°C / 30min、 180°C / 4hr、及 220°C / 1hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 176°C ；挠曲次数为 170 次；且铜箔剥离强度 $> 4\text{lb/in}$ 。

[0089] 实验 28

[0090] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、21g 柔软剂 SBS 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 Toluene）、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后，均匀地涂布在 $25\ \mu\text{m}$ 的 NPI 薄膜上。预烘烤（ 120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 $18\ \mu\text{m}$ 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 $18\ \mu\text{m}$ 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制程（ 110°C / 20min、 130°C / 30min、 150°C / 30min、 180°C / 4hr、及 220°C / 1hr，C- 阶段），即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 T_g 为 100°C 及 197°C ；挠曲次数为 90 次；且铜箔剥离强度 $> 3\text{lb/in}$ 。

[0091] 实验 29

[0092] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液（固含量 = 25%，溶剂为 GBL）、21g 柔软剂 SEBS 溶液（固含量 = 20%，溶剂为 Toluene）、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后，均匀地涂布在 $25\ \mu\text{m}$ 的 NPI 薄膜上。预烘烤（ 120°C / 15 分钟，B- 阶段）上述混合物以去除溶剂，可得 $18\ \mu\text{m}$ 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 $18\ \mu\text{m}$ 的铜箔于 100°C 下进行层压，然后进行后烘烤制

程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 120°C 及 195°C ; 挠曲次数为 80 次; 且铜箔剥离强度 > 3lb/in。

[0093] 实验 30

[0094] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂聚酰胺溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 185°C ; 挠曲次数为 150 次; 且铜箔剥离强度 > 5lb/in。

[0095] 实验 31

[0096] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂聚酰胺亚胺溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 187°C ; 挠曲次数为 130 次; 且铜箔剥离强度 > 3.7lb/in。

[0097] 实验 32

[0098] 取 70g 环氧树脂、46.7g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂聚丙烯酸酯溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 175°C ; 挠曲次数为 110 次; 且铜箔剥离强度 > 4lb/in。

[0099] 比较例 1

[0100] 取 70g 环氧树脂、7.8g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后, 均匀地涂布在 25 μm 的 NPI 薄膜上。预烘烤 (120°C /15 分钟, B- 阶段) 上述混合物以去除溶剂, 可得 18 μm 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μm 的铜箔于 100°C 下进行层压, 然后进行后烘烤制程 (110°C /20min、130°C /30min、150°C /30min、180°C /4hr、及 220°C /1hr, C- 阶段), 即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 90°C ; 挠曲次数为 125 次; 且铜箔剥离强度 > 2lb/in。与实验 1 相比, 大幅减少木质素用量将大幅降低成品的 Tg、挠曲次数、与铜箔剥离强度。

[0101] 比较例 2

[0102] 取 70g 环氧树脂、70g 木质素溶液 (固含量 = 25%, 溶剂为 GBL)、21g 柔软剂 CTBN 溶液 (固含量 = 20%, 溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合时, 木质素会析出而无法

使用。与实验 1 相比,大幅增加木质素用量将无法应用于粘合剂中。

[0103] 比较例 3

[0104] 取 70g 环氧树脂、143.5g 的 4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐(4-Methylcyclohexane-1,2-dicarboxylic Anhydride)、60g 柔软剂 CTBN 溶液(固含量=20%,溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后,均匀地涂布在 25 μ m 的 NPI 薄膜上。预烘烤(100 $^{\circ}$ C /15 分钟, B-阶段)上述混合物以去除溶剂,可得 18 μ m 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μ m 的铜箔于 100 $^{\circ}$ C 下进行层压,然后进行后烘烤制程(110 $^{\circ}$ C /20min、130 $^{\circ}$ C /30min、150 $^{\circ}$ C /30min、180 $^{\circ}$ C /4hr, C-阶段),即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 85 $^{\circ}$ C;挠曲次数为 205 次;且铜箔剥离强度 > 5b/in。与实验 1 相比,将木质素替换为 4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐的作法将大幅降低其 Tg。

[0105] 比较例 4

[0106] 取 70g 环氧树脂、143.5g 的 4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐、60g 柔软剂 CTBN 溶液(固含量=20%,溶剂为 GBL)、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后,均匀地涂布在 25 μ m 的 NPI 薄膜上。预烘烤(100 $^{\circ}$ C /15 分钟, B-阶段)上述混合物以去除溶剂,可得 18 μ m 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μ m 的铜箔于 100 $^{\circ}$ C 下进行层压,然后进行后烘烤制程(110 $^{\circ}$ C /20min、130 $^{\circ}$ C /30min、150 $^{\circ}$ C /30min、180 $^{\circ}$ C /4hr, C-阶段),即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 96 $^{\circ}$ C;挠曲次数为 190 次;且铜箔剥离强度 > 4.7b/in。与实验 16 相比,将木质素替换为 4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐的作法将大幅降低其 Tg。

[0107] 比较例 5

[0108] 取 70g 环氧树脂、143.5g 的 4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐、及 0.7g 催化剂 2E4MZ-CN 混合均匀后,均匀地涂布在 25 μ m 的 NPI 薄膜上。预烘烤(100 $^{\circ}$ C /15 分钟, B-阶段)上述混合物以去除溶剂,可得 18 μ m 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μ m 的铜箔于 100 $^{\circ}$ C 下进行层压,然后进行后烘烤制程(110 $^{\circ}$ C /20min、130 $^{\circ}$ C /30min、150 $^{\circ}$ C /30min、180 $^{\circ}$ C /4hr, C-阶段),即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 165 $^{\circ}$ C;挠曲次数为 10 次;且铜箔剥离强度 > 4.5b/in。与比较例 4 相比,省略柔软剂的作法虽可增加成品中粘合剂的 Tg,但会大幅降低其挠曲性。

[0109] 比较例 6

[0110] 取 70g 环氧树脂及 143.5g 的 4-甲基环己烷-1,2-二甲酸酐混合均匀后,均匀地涂布在 25 μ m 的 NPI 薄膜上。预烘烤(100 $^{\circ}$ C /15 分钟, B-阶段)上述混合物以去除溶剂,可得 18 μ m 厚的粘合剂。接着将粘合剂与 18 μ m 的铜箔于 100 $^{\circ}$ C 下进行层压,然后进行后烘烤制程(110 $^{\circ}$ C /20min、130 $^{\circ}$ C /30min、150 $^{\circ}$ C /30min、180 $^{\circ}$ C /4hr, C-阶段),即得三层式柔性印刷电路积层板。成品中粘合剂层的 Tg 为 140 $^{\circ}$ C;挠曲次数为 12 次;且铜箔剥离强度 > 4.2b/in。与比较例 5 相比,省略催化剂的作法会进一步降低其 Tg。

[0111] 由实验 1-32 与比较例 1-6 的比较可知,本发明配方中适量的木质素可兼顾粘合剂在硬化后的 Tg 与挠曲性。上述实验及比较例的 Tg、挠曲性、及铜箔剥离强度的数据整理如表 1 所示。

[0112] 表 1

[0113]

实验编号	Tg(°C)	挠曲次数 (MIT)	剥离强度 (lb/in)
实验 1	165	225	> 5.5
实验 2	167	236	> 5.5
实验 3	170	245	> 5.5
实验 4	163	228	> 5.5
实验 5	165	239	> 5.5
实验 6	158	241	> 5.5
实验 7	170	185	> 5.2
实验 8	172	189	> 5.2
实验 9	175	195	> 5.2
实验 10	164	190	> 5.0
实验 11	167	193	> 5.0
实验 12	169	199	> 5.0
实验 13	170	229	> 5.0
实验 14	165	217	> 5.0
实验 15	168	225	> 5.0
实验 16	182	203	> 5.0
实验 17	184	208	> 5.0
实验 18	186	214	> 5.0
实验 19	171	190	> 5.0
实验 20	172	192	> 5.0
实验 21	175	199	> 5.0
实验 22	185	220	> 5.0
实验 23	180	210	> 5.0

实验 24	182	215	> 5.0
实验 25	174	155	> 4.0
实验 26	175	160	> 4.0
实验 27	176	170	> 4.0
实验 28	100, 197	90	> 3.0
实验 29	120, 195	80	> 3.0
实验 30	185	150	> 5.0
实验 31	187	130	> 3.7
实验 32	175	110	> 4.0
比较例 1	90	125	> 2
比较例 2	×	×	×
比较例 3	85	205	> 5
比较例 4	96	190	> 4.7
比较例 5	165	10	> 4.5
比较例 6	140	12	> 4.2

[0114] 虽然本发明已以多个优选实施例披露如上,然其并非用以限定本发明,任何本发明所属技术领域中的技术人员,在不脱离本发明的精神和范围内,应可作任意更改与润饰。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求书限定的范围为准。