

# 台灣日邦樹脂股份有限公司

## 環保型磷化 Benzoxazine 系無鹵難燃環氧樹脂開發

### 公司小檔案

- 成立日期：75年5月
- 負責人：張世華
- 資本額：新台幣 8,100 萬元
- 員工人數：80 人
- 經營理念：  
開發各類接著劑，廣泛應用於相關產業，服務業界，厚植國力。



### 計畫緣起

國內電子業極度發達，近年來均為我國年收入之主要來源。電子器材必須使用電路板，以作為各種線路設計之基板，使器材充分發揮功能。但迄至目前為止，我國電路基板之製造仍存在著相當程度之不穩定性，因在基板製作完成後線路設計製造時，以鋼製鑽頭鑽孔極易發生“爆板”現象，導致組成基板之玻璃纖維與環氧樹脂構成之複合材料（FRP）層片間破裂，究其原因，除層板製作不良之外，最大因素為所採用之環氧樹脂耐熱性能不足，在鑽頭高速磨擦下受熱裂解，導致基板製造製程時遺潛在相當大比率之不良率。

基於以上原因，本公司規劃開發能針對上述缺點之環氧樹脂，以解決爆版問題，提升生產良率為目的，同時，特別著重成品中無鹵之要求

### 新產品簡介

1. 合成高純度、高產率之可自身硬化含磷雙〈醚〉胺 Benzoxazines 單體，以核磁共振光譜、質譜儀及 IR 光譜分析、鑑定單體結構與純度。
2. 環保型磷化 Benzoxazine 與環氧樹脂及酚醛三相系統進行互穿網絡交聯反應，所得之含磷環氧樹脂利用 DSC, DMA, TMA, TGA 等儀器量測其熱機械性質。
3. 以 UL-94 量測所得之含磷環氧樹脂的難燃性。
4. 完成之產品不含鹵素，避免毒害，而具相當之難燃性，熱安定性，低吸潮性，屬 UL94V0，能廣泛應用於複合材料、接著劑、注模成品、塗料、電子封裝、印刷電路板製作等各相關產業。本計劃之 Benzoxazine 製程簡易，原料容易獲得且價格廉宜，因而極具市場競爭力。



玻纖布含浸試片

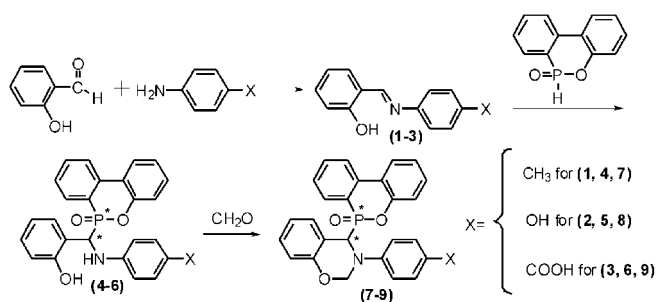
### 計畫創新重點

1. 開發內容：環氧樹脂須添加有機或無機難燃劑，以增加成品之耐燃性，其中有機添加劑多為鹵素化合物，具環保危害性。環氧樹脂之工業應用廣泛，隨工業升級，各類產品對材質特性要求不斷提升，近年更要求耐燃性加強，以往工業上以添加溴化物或氯化物以提升膠材之耐燃性，但是在燃燒時生成 HBr 及 HCl 引致高污染及高腐蝕之問題；因環保意識抬頭，業界強力要求避免因使用該等系原料。另無機性之 Al(OH)<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 等填料之比重大、價格昂貴且耐燃效果不彰，尤其大量添加耐燃填料時，影響膠材之最終物性，所致物性之改變（為易碎、延伸率降低、韌性降低等），為無法迴避的缺失。因此本計畫於分子結構中導入含磷基團 DOPO，合成出新型態的難燃型 Benzoxazine 單體。
2. 創新之重點：
  - (1) Benzoxazine 是近年來新發展出的熱固型樹脂，其最大特點是升溫後可自行開環交聯。目前市場上常見到的 Benzoxazine 單體是以雙酚為起始物，與甲醛及單官能的胺類反應而得；若使用雙胺為起始物則無法順利得到最終產物。因此本計畫使用中科院化學所與中興大學化學工程系林慶炫教授所發展的新合成方法，利用分子

設計的概念以雙胺為原料，於分子結構中導入含磷基團 DOPO，合成出新型態的難燃型 Benzoxazine 單體，經由升溫聚合後所得到的樹脂與環氧樹脂比較有許多優勢：Benzoxazine 單體在聚合時不需另外添加硬化劑即可自身開環聚合；此外樹脂本身結構即帶有難燃基團，不需再加難燃劑亦不用為了難燃劑對製程的影響而困擾，使得成本大幅下降。



合成裝置



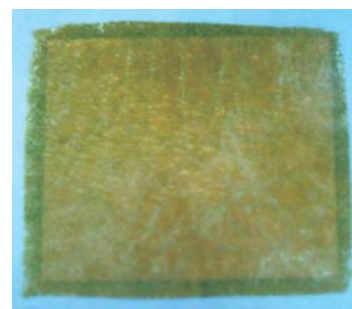
(2) 過量之 p-aminophenol 調整磷化 Benzoxazine (DOPO-BZ) 之合成步驟：酚醛樹脂的合成和固化過程完全遵循體型縮聚反應的規律。控制不同的合成條件（如酚和醛的比例，所用促進劑的類型等），可以得到不同的酚醛樹脂。為使 DOPO-BZ 更易於較低溫度與環氧樹脂進行硬化反應，且調節硬化物之特性，嘗試加入對水楊醛過量之 p-aminophenol，使其加成於 BZ 上。經反應試驗，更發現對水楊醛過量之 p-aminophenol 具有促進反應速率的效應，使加入 DOPO 後的合成反應時間，由原來的 16 小時，大幅縮減為 2~1.5 小時，對於工業製程的成本降低，有實際效益。

3. 新產品之競爭優勢：本計畫利用含磷雙胺所合成出的環保型磷化 Benzoxazine 單體與環氧樹脂及酚醛三相系統進行互穿網絡交聯反應，此方法所獲得之環氧樹脂結合了 Benzoxazine、酚醛樹脂與環氧樹脂的優點，相信在工業上可有更廣的應用。
4. 產品應用範疇  
磷化 Benzoxazine 系無鹵難燃環氧樹脂接著劑主要針對電子行業。

行業別	特性需求
印刷電路板	高玻璃轉移溫度 (T <sub>g</sub> )、高模數 (Modulus)、低吸濕率、較低反應溫度
電子封裝材	高玻璃轉移溫度 (T <sub>g</sub> )、高模數 (Modulus)、低吸濕率、較低反應溫度、低孔隙率 (low void)
導熱接著劑	高玻璃轉移溫度 (T <sub>g</sub> )、高模數 (Modulus)、低吸濕率、較低反應溫度、低孔隙率 (low void)、導熱性佳
太陽能業	高玻璃轉移溫度 (T <sub>g</sub> )、高模數 (Modulus)、低吸濕率、較低反應溫度、低孔隙率 (low void)、導熱性佳

### 研發成果及衍生效益

使用於電子包覆材、電路板製造、積層板之製造等，能有效改善產品的熱安定性和吸水性，避免爆板問題，提高產率，並延長使用壽命，大為提升產業的競爭力。預計產品上市後，足能與國、內外各廠家之產品相抗衡，更由於其高 T<sub>g</sub> 耐熱性、低吸潮率優於絕大多數現有產品，足具市場競爭之能力和優勢，相信可望帶動國內產業之良性競爭，且因為價格更有競爭力，產品符合世界各國積極推行之環保法規，將可連帶提升國內下游製造業之市場競爭力及佔有率，提升國內業界產值，且將來必可取代高價且極有環保顧慮之進口品，則需求量更會有倍數增長。



環保型磷化難燃銅箔積層板

### 專案執行重要心得

本案將磷化物之 DOPO 引入 Benzoxazine 與環氧樹脂及酚醛三相系統進行互穿網絡交聯反應，此方法結合了 Benzoxazine、酚醛樹脂與環氧樹脂的優點，本案著重在引入 DOPO 之 Benzoxazine 開環結構之中間體 (intermediate) 利用其結構上之 -OH 基和 -NH 基，使作為環氧樹脂之硬化劑，並以本公司豐富之環氧接著劑之經驗，適當修正配方，以控制膠材之熟化時間、溫度及成品硬度、韌性及其他相關物性，完成本案需求。

由本案之執行學習到操控 DOPO 接枝於 Benzoxazine 之操作要點，以及以含 DOPO 之 Benzoxazine 有機粉體與粉末狀環氧樹脂共應化之諸多技巧，同時也學習到 FRP 製程中溶劑/粉體濃度之控制、積層片壓製技術、銅模接著等技術，獲致寶貴經驗。



環保型磷化 Benzoxazine