

軟性印刷電路板用無鹵素材料 簡介

The Introduction to Halogen-Free Material for FPC

洪啓盛 Geli Hung
台虹科技研發處 R&D Taiflex Scientific Co., Ltd.

摘 要

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，材料的無鉛、無鹵化成為目前各廠家的重點開發項目。尤其是軟性印刷電路板材料，無鹵素材料的開發更是如火如荼的展開。本文介紹軟性印刷電路板用無鹵素材料應達到的特性及 FPC 的材料要求。

Abstract

Printed circuit board is the foundation of all electronic products, and to meet the global trend of environmental protection, lead-free and halogen-free raw materials is on top of every company's list; particularly, the development of halogen-free material for the flexible printed circuits (FPC) industry is ever more fierce. In this summary, we introduce the requirements and performance of halogen-free material for the FPC industry.

關鍵詞/Key words

軟性印刷電路板(Flexible Printed Circuit; FPC)、軟性銅箔基板(Flexible Copper Claded Laminates; FCCL)、覆蓋膜(亦可稱表護膜, Coverlayer or Coverlay; CL)、無鹵素(Halogen-Free)、三層結構材料(3-Layer Material, 在 FPC 材料中為“有膠材料”的泛稱)、二層結構材料(2-Layer Material, 在 FPC 材料中為“無膠材料”的泛稱)

前言

應用於高功能軟性印刷電路板上材

料的要求特性，其中最基本也最重要的是須具有難燃的性能(UL 94 防火測試需達 V0 的規定)。然而近年來全球環保

意識的抬頭，導致電子材料正面臨綠色革命的變化與考驗，直接衝擊所有電子產品不可或缺的印刷電路板，尤其是無鉛及無鹵素的要求。所以軟性印刷電路板材料的無鹵化是趨勢更是使命。

各國法規及要求

目前各項法規最為人所熟知與影響最為深遠的莫過於廢電子電機設備指令 (Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE)(如表一) 及危害物質限用指令 (Restriction of the use of Certain Hazardous Substance in Electrical and Electronic Equipment; RoHS)(如表二) 等兩項歐盟環保指令。

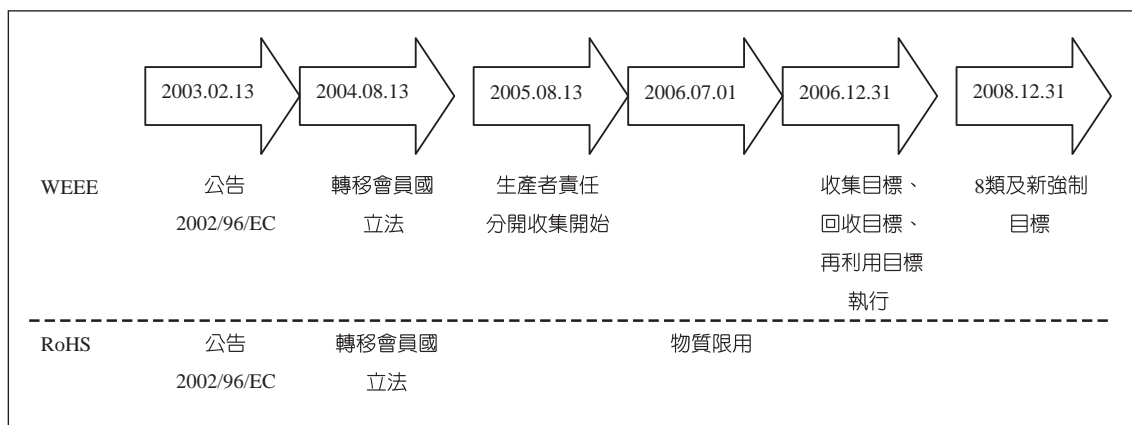
以上兩項指令的主要時程如圖一。

雖然 RoHS 中並未規範到所有的鹵素耐燃劑 (如 TPPA)，但各國立法或各相關組織的規範中，已直接以鹵素含量作為管制 (如表三)，所以相關材料的無鹵化，已成現階段及未來各廠商的開發重點。

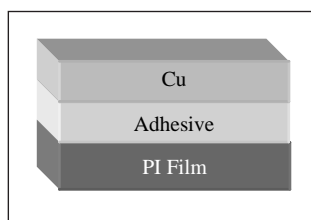
軟性印刷電路板材料的分類

目前軟性印刷電路板依結構分類，可分為三層結構軟板材料 (如圖二) 及二層結構軟板材料 (如圖三)。

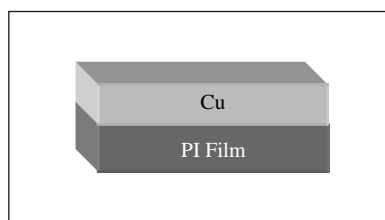
若依使用分類，可分為軟性銅箔基板 (FCCL，圖四、圖五)、覆蓋膜



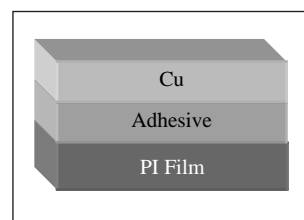
▲圖一 WEEE 及 RoHS 指令的執行時程



▲圖二 三層結構軟板材料(3-Layer)



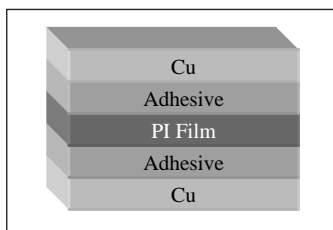
▲圖三 二層結構軟板材料(2-Layer)



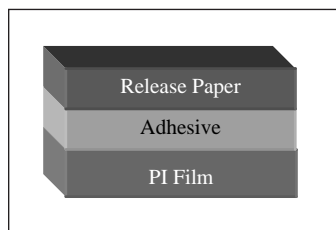
▲圖四 FCCL 單面板

表一 WEEE 指令之十大類電子電機設備及其細分項目

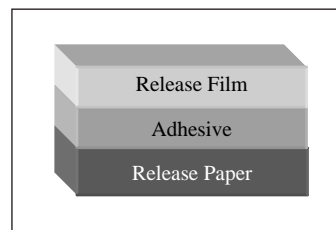
電子電機設備之分類	產品詳細列表
第 1 類：大型家用設備	大型冷卻、冷凍、冷藏及其他為維持食物保存及冷藏的電器設備。洗衣機、乾衣機、洗碗機、烹調設備、電烤箱、電熱盤、微波爐及其他烹調食物所使用的電器設備、電暖器及其他溫暖室內傢俱、床俱的電器設備、電風扇、空調設備及其他抽風設備
第 2 類：小型家用設備	吸塵器、掃毯器及其他具清理功能的電器設備、提供縫紉編織的設備、電熨斗、烤麵包機、油炸鍋、剪髮器、吹風機、電動牙刷、電動刮鬍刀、電動按摩器、時鐘、手錶及其他可供量測、預測登記時間的電子設備
第 3 類：資訊與通訊設備	中央資訊處理設備、大型電腦主機、小型電腦列印設備、個人電腦設備、個人電腦（包括 CPU 滑鼠螢幕及鍵盤）膝上型電腦（包括 CPU 滑鼠螢幕及鍵盤）筆記型電腦、印表機、影印設備、電子打字機、口袋及桌上型計算機、使用者終端系統、傳真機、電傳設備、電話、公共電話、無線電話、行動電話、答錄系統及其他傳送聲音影像或資訊的通訊系統
第 4 類：消費設備	收音機、電視機、攝影機、錄影機、高畫質錄影機、音響設備
第 5 類：照明設備	螢光燈（家用除外）、直線型螢光燈、小型螢光燈、高強度放電燈包含高壓鈉燈管及金屬鹵素燈管、低壓鈉燈管及其他照明設備（鎢絲電燈泡除外）
第 6 類：電子電機工具 （大型固定的工業機具除外）	電鑽、電鋸、裁縫機、鑽孔、研磨、旋轉、彎曲、切鋸等功能的機具組裝、或拆卸錨釘、螺絲功能的機具、焊接焊錫功能的機具、除草或其他園藝用的機具
第 7 類： 玩具休閒與運動設備	電動火車或賽車系列、掌上型電動玩具、電視遊樂器、含電子組件的運動設備、貨幣兌換機（吃角子老虎）
第 8 類：醫療裝置 （直入與感染性產品除外）	放射治療設備、心臟儀器透析、肺臟呼吸設備、核子醫學分析設備、冷凍器設備、其他偵測監控治療、緩和疾病或症狀的電子設備
第 9 類：監控儀器	煙霧偵測器、溫度調節器、恆溫控制器及量測調節設備（家用或實驗用）
第 10 類：自動販賣機	熱飲自動販賣機、冷或熱瓶裝飲料的自動販賣機、固體食物的自動販賣機、兌換金錢的自動設備、其他可自動販賣各種產品的機器



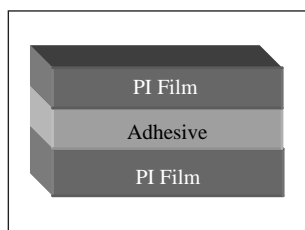
▲圖五 FCCL 雙面板



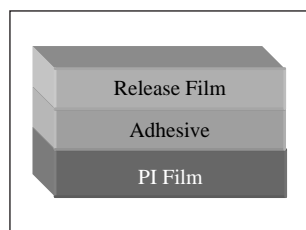
▲圖六 CL



▲圖七 Bonding Sheet



▲圖八 Composite PI



▲圖九 Stiffener

少數幾家，整體 PI Film 供給量不足，再加上厚 PI Film (3mil 以上) 製作效率及良率皆不如 FPC 較常用 1/2mil 及 1mil 的 PI Film，所以材料廠商才會因應市場需求，以 PI Film 堆疊成如圖八的結構，提供 FPC 應用厚 PI Film 的需求，算

(CL，圖六)、純膠 (Bonding Sheet，圖七)、複合板 (Composite PI，圖八) 及補強板 (Stiffener，圖九)。

其中以複合板較為特殊，目前品質可達到 FPC 要求的 PI Film 生產廠商只有 Dupont、Kaneka、UBE、Taimide 等

是 FPC 產業較為特殊的地方。

無鹵素軟性印刷電路板材料的定義

無鹵素材料的定義，在 JPCA-ES01-2003 (TEST METHOD FOR HALOGEN-

表二 RoHS 指令的限用物質列表

限用物質	最高濃度值	檢測	可能含有的組件及用料
鉛(Lead)	1000ppm	EDXRF、ICP-AES	顏料、包裝件、塗料、錫料、電池、墨水、染料、電子組件、燈管、陰極射線管.....
鎘(Cadmium)	100ppm	EDXRF、ICP-AES	顏料、包裝件、塗料、錫料、電池、墨水、染料、電子組件、保險絲、表面處理.....
汞(Mercury)	1000ppm	AAS	電池、包裝件、溫度計、電子組件
六價鉻(Hexavalent Chromium)	1000ppm	Diphenyl-Carbazide	顏料、包裝件、塗料、墨水、染料、電鍍表理、表面處理
聚溴聯苯(PBB)	1000ppm	IR、HPLC	印刷電路板、元件(如連接器)、塑膠件、與電線的耐燃劑.....
聚溴聯苯醚(PBDE)	1000ppm		

表三 The Policy for TCO

Requirement	TCO'01 Mobile Phones	TCO'03 Displays
Cd	≤5ppm	≤5ppm
Pb	≤10ppm	≤50ppm
Hg	≤2ppm	≤2ppm
As		
Cr ⁺⁶		
Brominated and Chlorinated Flame Retarding Agents	Cl≤0.05% Br≤0.05%	Cl≤0.05% Br≤0.05%
Brominated and Chlorinated Polymers	≥25g Plastic Parts Shall not Contain Cl or Br as a Part of Polymer	≥25g Plastic Parts Shall not Contain Cl or Br as a Part of Polymer

FREE MATERIALS)針對鹵素含量有明確的規定（表四）。

無鹵素軟性印刷電路板材料的性能要求

一、有膠材料(3-Layer)

3-Layer 材料不論是 FCCL 或是 CL、補強板等材料，皆屬於有膠材料，而其膠料必須要具有難燃或耐燃的特性，所以會加入耐燃劑以達到 UL 94-V0 的耐燃要求。耐燃劑的種類（如圖十）非常多樣化，但使用在印刷電路板上仍以鹵素系為大宗，耐燃功能性相當優良。

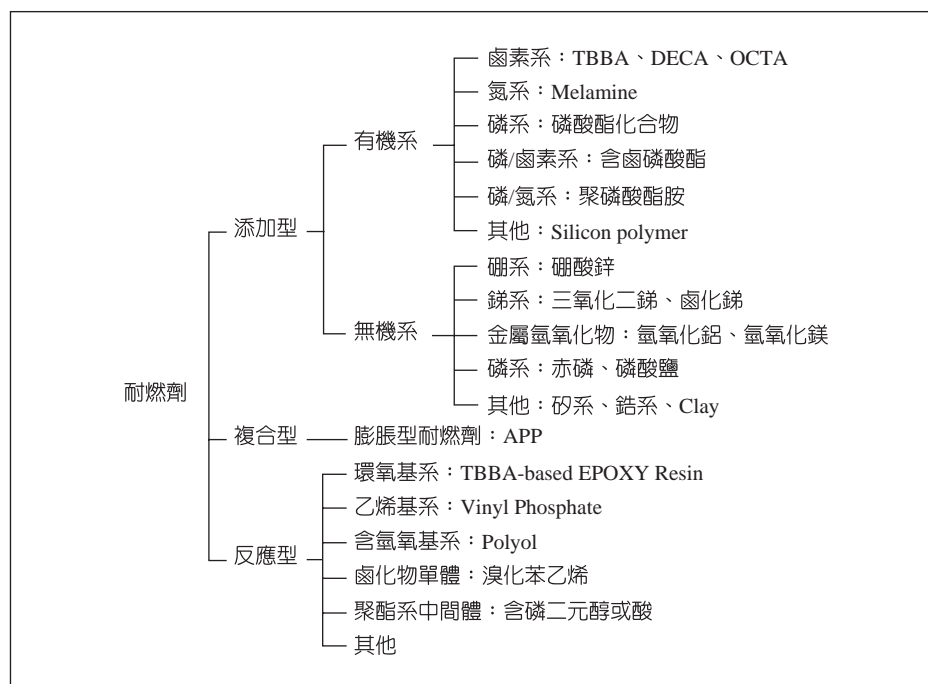
環氧樹脂基板材料可將耐（難）燃劑以物理摻合(Blending)方式，或是將耐燃性環氧化合物(Epoxy)或耐燃性硬化劑(Curing Agent)利用化學反應方式導入環氧樹脂材料結構體中製得。一般而言，

表四 無鹵素材料規定

鹵素種類	規格(ppm)
Br	≤900
Cl	≤900
Total	≤1,500

採用摻合型的耐燃劑，雖加工容易及成本較低，但其與基材間僅為物理作用力，要考慮相容性問題，且耐燃劑容易遷移後流失，所以需要較高的添加量，對材料本身性質的影響較大；而反應型耐燃劑與基材間為化學鍵結，具有較持久的耐燃性質及較佳的耐燃效果，雖製備成本較摻合型高，但所需添加量遠較摻合型為低。

目前大部分電路基板所採用的耐燃劑是溴含量甚高的溴化樹脂(Brominated Resin)，雖對阻燃具有相當的效果，但會產生腐蝕性和毒性的鹵化氫氣體，且



▲圖十 耐燃劑的分類

發煙量大，以及燃燒不完全時可能會產生戴奧辛的疑慮。此外，溴化樹脂的熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion; CTE)均比未溴化樹脂增加很多。因此積層板中溴含量較少時，其“Z - 軸穩定性”較佳，煙量也較少。

無鹵素有膠材料，即是將原來帶鹵素（溴）的環氧樹脂以不含鹵素的環氧樹脂取代，以及導入不含鹵素的耐燃劑以達耐燃目的。

磷系難燃劑具有毒性較低、加工性佳、添加量少、發煙量低且與樹脂的相容性好等優點，但磷系耐燃劑亦存在容易析出、添加型有混合不均及板材易脆等影響物化性與信賴性等問題。

所以在無鹵素軟性印刷電路板材料的要求上，除了鹵素含量及 UL-94 V-0

的耐燃等級外，柔軟性及相關的物化特性與長期信賴性，通常容易被忽略但卻是非常重要。

表五即是目前市面上較為成熟的無鹵素 FCCL 的產品特性規格表。其中柔軟性測試其試片的殘銅面積會直接影響數據的多寡，所以對於測試片要有固定的殘銅面積要求。

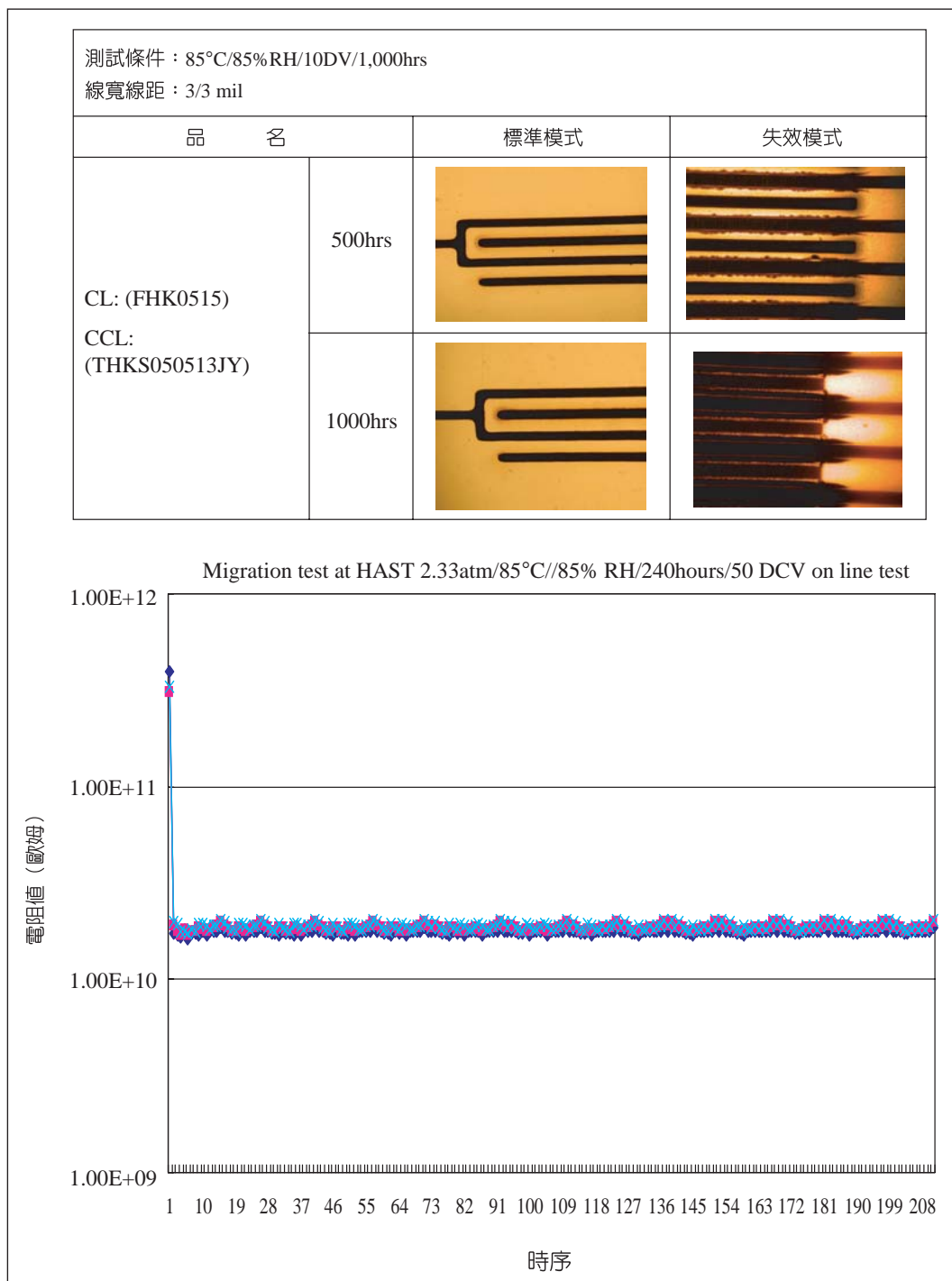
另外比較值得一提的是 Migration Test (圖十一)，此為針對 FCCL 的絕緣信賴性試驗。此試驗對於產品的長期信賴性具有絕對的影響，尤其在電子產品講求輕、薄、短、小且須兼具多功能性的今天，線路線距愈趨細小，此試驗亦更加重要。在日本，幾乎所有的軟板製品及材料評估，Migration 試驗是標準的測試項目。

表五 Halogen-Free FCCL 特性規格表

試驗項目		THKS050513JY 	THKS101020JY 
產品特性	單位		
剝離強度	kgf/cm	≥0.8	≥1.2
MIT(0.8×0.5kg)	次	≥800	≥150
尺寸安定性(%) (150°C×30min)	MD	≤±0.15	≤±0.15
	TD	≤±0.15	≤±0.15
耐焊性	300°C×10sec	Pass	Pass
絕緣電阻	R(Ω)	1.0E+11	1.0E+11
	Rs(Ω)	1.0E+13	1.0E+13
	Rv(Ω cm)	1.0E+15	1.0E+15
耐燃性	UL 94-V0	PASS	PASS
玻璃轉移點(Tg)	°C	80	80
耐化性	10% HCl	OK	OK
	10% NaOH	OK	OK
	Acton	OK	OK
	IPA	OK	OK
	二氯甲烷	OK	OK
	二氯乙烷	OK	OK
介質常數(Dk)	1 MHZ	3.8	3.8
散失因素(Df)	1 MHZ	0.38	0.38
柔軟性 (4/4mil線寬線距)	mN	2.5	
總鹵素含量	ppm	< 200	< 200
Migration Test (85°C 85%RH, 10V)	1000hrs	PASS	PASS
冷熱衝擊 (-45°C~135°C)	100 cycles	PASS	PASS

二、無膠材料(2-Layer)

無膠材料使用 PI Varnish 或是 PI Film 製作，本身就是一種無鹵無磷高 Tg 的



▲圖十一 Migration Test

軟板材料，目前市售的 2-Layer 材料，依其製作方式，可分為以下三種：

- a. 塗佈法(Casting)
- b. 濺鍍法(Sputtering)

表六 2-Layer 製程比較表

	塗佈法 Casting	濺鍍法 Sputtering	熱壓法 Lamination
原材料	Cu	PI	Cu、PI
銅厚	9~70 μm	0.2~35 μm	12~70 μm
製造廠商	Taiflex、新日鐵、 杜邦、新揚、佳勝	Toyo、3M、Sumitomo	宇部興產
線路製作能力	Fine	Ultra Fine	Fine
拉力強度	Excellent	Poor	Excellent
耐熱性	Excellent	Good	Excellent
耐撓曲性	Excellent	Poor	Fair
設備成本	較低	高	較低

表七 3-Layer /2-Layer 材料特性比較表

		2-Layer	3-Layer
產品應用		HDI	傳統 FPC
剝離強度	初期	低	高
	長期	穩定	下降
耐撓曲性		Good	Excellent
尺寸安定性		Excellent	Good
玻璃轉移溫度(Tg)		較高	較低
厚度		較薄	較厚
耐化學性		Excellent	Good

c. 熱壓法(Lamination)

三種方法因著製程的差異性，所表現出的特性及應用也有所不同，表六列舉了以上三種製程的一般特性比較。

一般而言，無膠材料與有膠材料因本質上的差異，一些基本特性會比有膠材料優良，表七列舉了一些兩者間基本特性的差異。

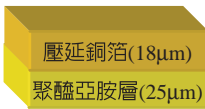
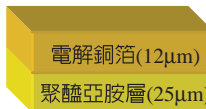
台虹已成功開發及量產無接著劑軟板，並具有下列的特性需求：

1. 由聚醯亞胺層和銅箔構成，具備良好無鹵無磷的耐燃特性。
2. 玻璃轉移點(Tg)高，且具備極佳之耐熱性，及優越的機械特性。
3. 加熱後之尺寸穩定性極佳。
4. 吸水率低，且具備極佳之耐濕熱性。
5. 具備極佳之介電特性。
6. ED 銅箔具高撓曲特性，及低粗糙度 (Low Profile) 結構組合產品。
7. UL 認定產品 (文檔編號：E 193078)；並取得 UL-746E DSR 的認證。
產品特性表如表八。

結語

環保型無鹵素材料是印刷電路基板材料的必然趨勢，但由於目前市售的無鹵耐燃劑可用於印刷電路板材料的仍屬少數，且大多屬於歐美日等國廠商的專利技術，所以會面臨成本提高的狀況。然而目前較為成熟且商品化的耐燃劑仍以磷系為主，而磷系耐燃劑尚有磷化合

表八 台虹科技產品特性

項目	條件	單位	2LPSR 1005	2LPSR 1003	試驗方法	
結構	—	—			—	
產品厚度	—	μm	43 (±10%)	37 (±10%)	測微計	
脫落剝離強度	A	Kgf/cm	>1.0	>1.0	JIS 6471 (180°方向)	
	E-240/150		>1.0	>1.0		
	C-240/85/85		>1.0	>1.0		
	100°C條件下		>1.0	>1.0		
尺寸變化率	MD	After Etching	<0.050		JIS 6471	
	TD		<0.050			
	MD	E-0.5/150	<0.100			
	TD		<0.100			
	MD	E-0.5/250	<0.100			
	TD		<0.100			
焊錫耐熱性	A	—	合格		JIS 6471 (300°C×1分)	
	C-72/85/85		合格		JIS 6471 (300°C×1分)	
耐彎折性	MD	A	次	>500	>5000	JIS 6471 (0.8R、4.9N)
	TD			>500	>5000	
相對介電常數 Dk	A	—	3.65		IPC Q儀表法	
介質正接Df	A	—	0.009			
絕緣電阻	A	Ω	>1.0×10 ¹⁴		JIS 6471	
	C-240/85/85		>1.0×10 ¹⁴			
吸水率	D-24/23	%	1.35		JIS 6471	
玻璃轉移點	A	°C	320		DMA	
線膨脹係數	100/200°C	ppm/°C	25		TMA	

物的穩定性，及有機磷會造成湖泊河川的優氧化等問題，所以未來必會朝無鹵無磷環保型材料的方向進行。

參考資料

1. 西澤 仁，難燃化技術，工業調查會(2003)。
2. JPCA-ES01-2003(TEST METHOD FOR HALOGEN-FREE MATERIALS), JPCA(2003).
3. 綠色法規下 PCB 對應之技術發展 ROADMAP，TPCA (2005)。
4. 邱國展，新世代無鹵無磷型銅箔基板材料技術開發，工業材料雜誌 200 期(2003)。
5. 朱家駿，無鹵基材之介紹與發展趨勢，電路板會刊 22 期(2003)。
6. 原田章治，無鹵素 FPC 材料，電子材料(2004)。
7. 廖如仕，環保型無鹵素材料概論。