



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I677467 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：107113914

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 24 日

(51)Int. Cl. : C01B21/064 (2006.01)

C08K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/29 中國大陸

201711471842.5

(71)申請人：大陸商廣東生益科技股份有限公司 (中國大陸) SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.
(CN)

中國大陸

(72)發明人：黃增彪 (CN)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

TW 201536715A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

一種氮化硼團聚體、包含其的熱固性樹脂組合物及其用途

(57)摘要

本發明關於一種氮化硼團聚體，其係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向藉由無機黏結劑連接排列而成的多級結構；本發明亦關於一種製備前述氮化硼團聚體的方法，其係藉由將薄片狀六方氮化硼一次顆粒與無機黏結劑混合，並控制無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的0.02%~20%，得到前述氮化硼團聚體；本發明所提供的氮化硼團聚體可添加到熱固性樹脂組合物中，利用其製得的樹脂片材、樹脂複合金屬箔、預浸料、層壓板、覆金屬箔層壓板及印刷線路板，均具有更高的氮化硼添加量、高熱導率及高剝離強度。

指定代表圖：

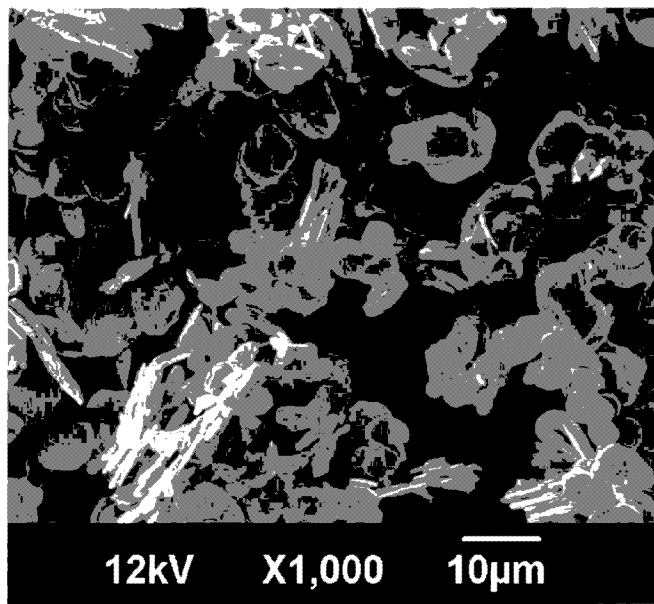


圖 3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文／英文)

一種氮化硼團聚體、包含其的熱固性樹脂組合物及其用途

【技術領域】

【0001】 本發明屬於高分子技術領域，尤其關於一種氮化硼團聚體、包含其的熱固性樹脂組合物及其用途。

【先前技術】

【0002】 近年來，樹脂組合物或複合材料為了獲得更高的材料熱導率，逐漸使用擁有更高導熱係數的填料氮化硼及氧化鋁填料，可使樹脂組合物或複合材料獲得更高的熱導率，並進一步提高材料的散熱能力。一般薄層狀氮化硼基本結構如圖 1 所示。然而，對於一般薄層片狀氮化硼而言，其在樹脂組合物中添加容易團聚，難以分散，此外亦會導致樹脂聚合物與其他金屬間的剝離強度降低。

【0003】 CN103249695A 中揭露一種氮化硼團聚體，其包含以一種擇優取向相互團聚的薄層狀六方氮化硼一次顆粒，前述團聚體成型為片狀，將該片狀團聚體用於聚合物的合適填料，用於製造聚合物-氮化硼複合物，以及用於氮化硼燒結體的熱壓；與圖 1 薄層狀 (flake-shaped) 氮化硼相對比，該薄層氮化硼團聚物堆積更具有方向性，會在一定程度上改善分散及增加添加量，提高熱導率，但是氮化硼團聚物相對會粒徑過大，團聚體粒徑難以控制，剝離強度提升有限。

【0004】 CN106255721A 中揭露一種導熱複合材料，其包含聚合物及氮化硼，其中前述氮化硼為奈米纖維、奈米管、奈米片或其組合的形式；或者，一種導熱複合材料，包含含有孔的氮化硼及位於氮化硼的孔中的聚合物；CN102197069A 中揭露一種導熱片材，其含有平均粒徑超過 $10\mu\text{m}$ 且為 $60\mu\text{m}$ 以下的板狀氮化硼粒子；該板狀氮化硼粒子以其長軸方向沿著片材的厚度方向的方式取向。儘管上述揭露的複合材料均具有較高的導熱性，然而其對剝離強度的改善仍不足。

【0005】 為了達到更高的添加量、更高熱導率及更高剝離強度，目前需要開發一種具有氮化硼相當的熱導率又具有較高剝離強度的新型氮化硼團聚物。

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0006】 有鑑於先前技術存在的問題，本發明之目的在於提供一種氮化硼團聚體、包含其的熱固性樹脂組合物及其用途。將本發明所提供的氮化硼團聚體添加到熱固性樹脂組合物中，利用其製得之樹脂片材、樹脂複合金屬箔、預浸料、層壓板、覆金屬箔層壓板及印刷線路板，均具有更高的氮化硼添加量、高熱導率及高剝離強度。

【技術手段】

【0007】 為達此目的，本發明採用如下技術手段：

第一方面，本發明提供一種氮化硼團聚體，其係由薄片狀六方氮化硼

一次顆粒在三維方向藉由無機黏結劑連接排列而成的多級結構。

【0008】 理想地，前述氮化硼團聚體的三維方向主要由薄片狀六方氮化硼一次顆粒藉由面-面連接、面-端連接或端-端連接方式中的任意一種或至少兩種構成。

【0009】 理想地，前述多級結構的氮化硼團聚體，為二級結構及/或三級結構。其中，一級結構為薄片狀六方氮化硼一次顆粒，二級結構為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的花狀結構、樓梯結構或拱形結構，三級結構為由花狀結構、樓梯結構或拱形結構堆疊的宏觀團聚體。

【0010】 本發明中所記載之氮化硼團聚體中，二級結構為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的花狀結構、樓梯結構或拱形結構，該二級結構係由許多單獨的六方氮化硼（hBN）片晶藉由無機黏結相（Inorganic Binder）黏結而成。

【0011】 對於二級結構為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的花狀結構，其係指，以無機黏結相作為中心支柱，將六方氮化硼（hBN）片晶串起來，六方氮化硼（hBN）片晶彼此之間不相互接觸，亦不是平行排列，而是呈一定角度傾斜，例如六方氮化硼（hBN）片晶之間呈 5~170 度角，整體看來呈現「花狀結構」，該花狀結構主要係指薔薇科植物的花外形，例如月季花狀、玫瑰花狀等，其「花瓣」可為單層或多層，「花瓣」個數可為 2~6 之間。

【0012】 對於二級結構為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒構成的樓梯結構，其係指，將六方氮化硼（hBN）片晶分成「頭端」及「尾端」兩部

分，藉由無機黏結相將第一個六方氮化硼（hBN）片晶的尾端及第二個六方氮化硼（hBN）片晶的頭端重疊起來，再將第三個六方氮化硼（hBN）片晶的頭端重疊在第二個六方氮化硼（hBN）片晶的尾端，如此反覆，多次組合後形成樓梯狀結構。

【0013】 對於二級結構為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒構成的拱形結構，其係指，以無機黏結相作為中心支柱，將六方氮化硼（hBN）片晶串起來，六方氮化硼（hBN）片晶彼此之間不相互接觸，亦不是平行排列，而是呈一定角度傾斜，其開口向下，整體看來呈現「拱形」。

【0014】 本發明所記載之氮化硼團聚體區別於非團聚的薄層狀氮化硼一次顆粒，後者在英文文獻中被稱為「薄片狀的（flaky）氮化硼一次顆粒」；亦區別於先前技術中揭露的擇優取向相互團聚的薄層狀六方氮化硼一次顆粒或其長軸方向沿著片材的厚度方向的方式取向，其整體呈現為非片狀或層疊結構。

【0015】 理想地，前述多級結構的氮化硼團聚體為三級結構。

【0016】 理想地，前述薄片狀六方氮化硼一次顆粒的粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ ，例如 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $190\mu\text{m}$ 或 $200\mu\text{m}$ ，其中， $1\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 為佳， $3\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 更佳， $5\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 進一步更佳。

【0017】 理想地，前述無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02% ~ 20% ，例如 0.02% 、 0.05% 、 0.1% 、 0.5% 、 1% 、 2% 、 3% 、 4% 、 5% 、 8% 、 10% 、 12% 、 15% 、 16% 、 18% 或 20% 。

【0018】 理想地，前述無機黏結劑為介電常數 $Dk \leq 9.0$ 的無機填料，例如介電常數 Dk 為 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 等。

【0019】 理想地，前述無機填料為二氧化矽、硼矽酸鹽玻璃、三氧化二硼、氧化鋇、中空玻璃微球或陶瓷中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：二氧化矽及硼矽酸鹽玻璃；三氧化二硼及氧化鋇；中空玻璃微球及陶瓷。

【0020】 第二方面，本發明進一步提供如第一方面所記載之氮化硼團聚體的製備方法，其方法係：將薄片狀六方氮化硼一次顆粒與無機黏結劑混合，且無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02%~20%，得到前述多級結構的氮化硼團聚體。

【0021】 本發明中，藉由控制無機黏結劑與薄片狀六方氮化硼一次顆粒的質量配比，即，無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02%~20%，從而獲得如第一方面所記載之氮化硼團聚體。

【0022】 本發明中，隨著無機黏結劑質量比的增加，多級結構中花狀結構逐漸減少，拱形及樓梯狀結構逐漸增多。

【0023】 當無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒的質量小於 0.02% 或大於 20% 時，其均無法獲得本發明的氮化硼團聚體結構。

【0024】 本發明中，前述無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02%~20%，例如 0.02%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、8%、10%、12%、15%、16%、18% 或 20%，其中，0.5%~10% 為佳，1%~5% 更佳。

【0025】 理想地，前述無機黏結劑為介電常數 $Dk \leq 9.0$ 之無機填

料，例如介電常數 Dk 為 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 等。

【0026】 本發明中，前述介電常數 Dk 可採用 1MHz 測試頻率，IPC-2.5.5.9 平板電容法進行測試得出。

【0027】 理想地，前述無機填料為二氧化矽、硼矽酸鹽玻璃、三氧化二硼、氧化鈹或中空玻璃微球中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：二氧化矽及硼矽酸鹽玻璃；三氧化二硼及氧化鈹；中空玻璃微球及二氧化矽。

【0028】 第三方面，本發明進一步提供一種熱固性樹脂組合物，其係包含：

(A) 熱固性樹脂；

(B) 第一方面所記載之氮化硼團聚體。

【0029】 理想地，前述熱固性樹脂為環氧樹脂、聚苯醚樹脂、聚丁二烯、聚苯乙烯-丁二烯嵌段聚合物、氰酸脂樹脂、雙馬來醯亞胺-三嗪樹脂、聚四氟乙烯、聚醯亞胺、多官能團環氧、液晶環氧或雙馬來醯亞胺中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：環氧樹脂及聚苯醚樹脂；聚丁二烯及聚苯乙烯-丁二烯嵌段聚合物；氰酸脂樹脂及雙馬來醯亞胺-三嗪樹脂。

【0030】 理想地，前述熱固性樹脂的質量佔熱固性樹脂組合物總質量的 5%~85%，例如 5%、8%、10%、12%、15%、20%、22%、25%、31%、38%、40%、42%、45%、50%、55%、60%、68%、70%、75%、80%、82%或 85%。

【0031】 理想地，前述氮化硼團聚體的質量佔熱固性樹脂組合物總

質量的 5%~90%，例如 5%、8%、10%、12%、15%、20%、22%、25%、31%、38%、40%、42%、45%、50%、55%、60%、68%、70%、75%、80%、82%、85%、88%或 90%，其中，30%~80%為佳，40%~70%更佳。

【0032】 理想地，前述熱固性樹脂組合物亦包含（C）固化劑。

【0033】 理想地，前述固化劑為脂肪族胺、脂環族胺、芳香胺、酚醛、羧酸、酚類、醚類、活性酯或酸酐中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：脂肪族胺及脂環族胺；芳香胺及酚醛；活性酯及酸酐；酚醛、羧酸及酚類。

【0034】 理想地，前述固化劑的質量佔熱固性樹脂組合物總質量的 0.5%~40%，例如 0.5%、1%、2%、5%、10%、12%、15%、20%、25%、30%、32%、35%或 40%。

【0035】 理想地，前述熱固性樹脂組合物亦包含（D）促進劑及/或（E）引發劑。

【0036】 理想地，前述引發劑為自由基引發劑。

【0037】 理想地，前述促進劑為咪唑、酚類、吡啶類、三苯基磷或有機金屬鹽中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：咪唑及酚類；吡啶類及三苯基磷；三苯基磷及有機金屬鹽。

【0038】 理想地，前述有機金屬鹽為辛酸錫、辛酸鋅、異辛酸鋅、異辛酸錫、二月桂酸二丁基錫或乙醯丙酮鋁配位化合物中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：辛酸錫及辛酸鋅；異辛酸鋅及異辛酸錫；異辛酸錫及二月桂酸二丁基錫。

【0039】 理想地，前述促進劑或引發劑的質量佔熱固性樹脂組合物

總質量的 0.01%~5%，例如 0.01%、0.02%、0.03%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%或 5%。

【0040】 理想地，前述熱固性樹脂組合物亦包含（F）其他填料。

【0041】 理想地，前述其他填料為二氧化矽、氣相二氧化矽、碳酸鈣、二氧化鈦、高嶺土、奈米氮化硼、氮化硼纖維、氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、滑石粉、氮化鋁、碳化矽、三氧化二硼、矽酸鹽或中空玻璃微球中的任意一種或至少兩種的混合物，其中典型但非限制性的混合物為：二氧化矽及氣相二氧化矽；氣相二氧化矽及碳酸鈣；氮化硼纖維及氧化鋁；氧化鎂及氫氧化鋁。

【0042】 理想地，前述其他填料的質量佔熱固性樹脂組合物總質量的 0.5%~70%，例如 0.5%、0.8%、0.9%、1%、1.5%、2%、5%、10%、12%、15%、18%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%或 70%。

【0043】 理想地，前述熱固性樹脂組合物亦包含（G）阻燃劑。

【0044】 理想地，前述阻燃劑為添加型有機阻燃劑，前述有機阻燃劑理想為含磷及/或含鹵阻燃劑。

【0045】 理想地，前述阻燃劑的質量佔熱固性樹脂組合物總質量的 1%~40%，例如 1%、2%、5%、6%、8%、10%、11%、13%、15%、18%、20%、25%、30%、35%、38%或 40%。

【0046】 第四方面，本發明進一步提供一種預浸料，其係包含增強材料及藉由浸漬乾燥後附著在其上的如第三方面所記載之熱固性樹脂組合物。

【0047】 第五方面，本發明進一步提供一種層壓板，其係含有至少一張如第四方面所記載之預浸料。

【0048】 第六方面，本發明進一步提供一種高頻電路基板，其係含有至少一張如第四方面所記載之預浸料以及覆於疊合後的預浸料一側或兩側的金屬箔。

【發明之效果】

【0049】 與先前技術手段相比，本發明至少具有以下功效：

本發明提供一種具有高導熱、低介電常數、高剝離強度的鑽孔加工性優異的熱固性樹脂組合物，其解決傳統印刷電路基板低熱導率、高介電常數及低剝離強度的問題。

【圖式簡單說明】

【0050】

【圖 1】表示先前技術中的一般薄層狀氮化硼基本結構。

【圖 2】表示 CN103249695A 中揭露的氮化硼團聚體結構。

【圖 3】表示本發明一種實施方式製備得到的多級結構（花狀）氮化硼團聚體掃描電子顯微鏡（SEM）圖，放大倍率為 1,000。

【圖 4】表示本發明一種實施方式製備得到的多級結構（樓梯狀）氮化硼團聚體結構的示意圖。

【實施方式】

【0051】 以下對本發明進一步詳細說明。但下述的實例僅係本發明

的簡易例子，並不代表或限制本發明的專利保護範圍，本發明的保護範圍以申請專利範圍為準。

【0052】 以下結合圖式並藉由具體實施方式來進一步說明本發明的技術手段。

【0053】 為更佳地說明本發明，便於理解本發明的技術手段，本發明的典型但非限制性的實施例如下：

製備例 1

一種氮化硼團聚體的製備方法，包含如下步驟：

將薄片狀六方氮化硼一次顆粒與三氧化二硼混合，其中三氧化二硼質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 5%，薄片狀六方氮化硼一次顆粒的平均粒徑為 10 μ m，得到前述氮化硼團聚體 I。

【0054】 如圖 3（圖 3 為本實施例製得的氮化硼團聚體的 SEM 譜圖）所示，所得產物為氮化硼團聚體。

【0055】 所得產物的形貌如圖 3 可見，其係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以花狀為主的三維結構。

【0056】 製備例 2

與製備例 1 相比，將三氧化二硼質量控制在佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 1%，得到前述氮化硼團聚體 II。

【0057】 所得產物係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以花狀為主的三維結構。

【0058】 製備例 3

與製備例 1 相比，將三氧化二硼質量控制在佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 10%，薄片狀六方氮化硼一次顆粒的平均粒徑為 50 μm ，得到前述氮化硼團聚體 III。

【0059】 所得產物係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以樓梯狀為主的三維結構（如圖 4 所示）。

【0060】 製備例 4

與製備例 1 相比，將三氧化二硼質量控制在佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 15%，薄片狀六方氮化硼一次顆粒的平均粒徑為 5 μm ，得到前述氮化硼團聚體 IV。

【0061】 所得產物係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以拱形為主的三維結構。

【0062】 製備例 5

與製備例 1 相比，將三氧化二硼替換為二氧化矽及硼矽酸鹽玻璃的混合物，其中二氧化矽的質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 5%，硼矽酸鹽玻璃的質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 15%，得到前述氮化硼團聚體 V。

【0063】 所得產物係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以樓梯狀為主的三維結構。

【0064】 製備例 6

與製備例 1 相比，將三氧化二硼替換為二氧化矽，即控制二氧化矽的質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 5%，得到前述氮化硼團聚體 VI。

【0065】 所得產物係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以花狀為主的三維結構。

【0066】 製備例 7

與製備例 1 相比，將三氧化二硼替換為氧化鋇及中空玻璃微球，並控制氧化鋇的質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 3%，中空玻璃微球的質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 16%，得到前述氮化硼團聚體 VII。

【0067】 所得產物係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向排列而成，其中含有由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的以樓梯狀為主的三維結構。

【0068】 對比製備例 1

與製備例 1 相比，不添加黏結劑，得到的係片狀氮化硼。

【0069】 對比製備例 2

與製備例 1 相比，控制三氧化二硼質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.01%，其他與製備例 1 相同。

【0070】 所得產物為無規則的絮狀團聚體，形狀類似於圖 1 結構。

【0071】 對比製備例 3

與製備例 1 相比，控制三氧化二硼質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 21%，其他與製備例 1 相同。

【0072】 所得產物為以三氧化二硼為黏結劑支撐的層狀結構為主。

【0073】 對比製備例 4

與製備例 1 相比，將三氧化二硼替換為碳酸鈣，其他與製備例 1 相同。

【0074】 對比製備例 5

與製備例 1 相比，將三氧化二硼替換為二氧化鈦，其他與製備例 1 相同。

【0075】 所得產物形狀與製備例 1 相似，但因其 Dk 非常高，無法用於低介電領域。

【0076】 以下實施例及對比例為含有上述氮化硼團聚體的熱固性樹脂組合物。

【0077】 實施例 1

使用 21 份 SA9000 聚苯醚、5 份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、50 份製備例 1 製備的氮化硼團聚物 I、3 份二氧化矽、3 份過氧化二異丙苯、18 份十溴二苯乙烷，使用甲苯將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115℃烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 SA9000、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氮化硼團聚物、二氧化矽、過氧化二異丙苯及十溴二苯乙烷重量份數之和為 100 份。

【0078】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在

一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80°C~120°C 時，升溫速度控制在 0.5°C~4.0°C/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190°C，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0079】 實施例 2

使用 23 份 SA9000 聚苯醚、8 份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、45 份製備例 2 製備的氮化硼團聚物 II、3 份二氧化矽、3 份過氧化二異丙苯、18 份十溴二苯乙烷，使用甲苯將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115°C 烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54% 的 B-stage 預浸料試樣。前述 SA9000、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氮化硼團聚物、二氧化矽、過氧化二異丙苯及十溴二苯乙烷重量份數之和為 100 份。

【0080】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80°C~120°C 時，升溫速度控制在 0.5°C~4.0°C/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190°C，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0081】 實施例 3

使用 15 份 SA9000 聚苯醚、3 份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、53 份製備例 3 製備的氮化硼團聚物 III、3 份二氧化矽、3 份過氧化二異丙苯、23 份 SPB100，使用甲苯將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115°C 烘箱中，除去溶劑，獲得

樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 SA9000、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氮化硼團聚物、二氧化矽、過氧化二異丙苯及 SPB100 重量份數之和為 100 份。

【0082】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80℃~120℃時，升溫速度控制在 0.5℃~4.0℃/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190℃，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0083】 實施例 4

使用 40 份 EPIKOTE828EL、37.7 份製備例 4 製備的氮化硼團聚物 IV、3 份二氧化矽、4.26 份雙氰雙胺、0.04 份 2-甲基咪唑、15 份十溴二苯乙烷，使用 N,N-二甲基甲醯胺將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115℃烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 EPIKOTE828EL、氮化硼團聚物、二氧化矽、雙氰雙胺、2-甲基咪唑及十溴二苯乙烷重量份數之和為 100 份。

【0084】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80℃~120℃時，升溫速度控制在 0.5℃~4.0℃/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190℃，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0085】 對比例 1

使用 21 份 SA9000 聚苯醚、5 份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、50 份對比製備例 1 製備的片狀氮化硼、3 份二氧化矽、3 份過氧化二異丙苯、18 份十溴二苯乙烷，使用甲苯將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115℃烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 SA9000、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、片狀氮化硼團、二氧化矽、過氧化二異丙苯及十溴二苯乙烷重量份數之和為 100 份。

【0086】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80℃~120℃時，升溫速度控制在 0.5℃~4.0℃/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190℃，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0087】 對比例 2

使用 23 份 SA9000 聚苯醚、8 份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、45 份對比製備例 1 製備的片狀氮化硼、3 份二氧化矽、3 份過氧化二異丙苯、18 份十溴二苯乙烷，使用甲苯將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115℃烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 SA9000、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、片狀氮化硼團、二氧化矽、過氧化二異丙苯及十溴二苯乙烷重量份數之和為 100 份。

【0088】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、

料溫在 80℃~120℃時，升溫速度控制在 0.5℃~4.0℃/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190℃，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0089】 對比例 3

使用 15 份 SA9000 聚苯醚、3 份苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、53 份對比製備例 1 製備的片狀氮化硼、3 份二氧化矽、3 份過氧化二異丙苯、23 份 SPB100，使用甲苯將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115℃烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 SA9000、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、片狀氮化硼、二氧化矽、過氧化二異丙苯及 SPB100 重量份數之和為 100 份。

【0090】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80℃~120℃時，升溫速度控制在 0.5℃~4.0℃/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190℃，並保持 90 分鐘。

【0091】 對比例 4

使用 40 份 EPIKOTE828EL、37.7 份對比製備例 1 製備的片狀氮化硼、3 份二氧化矽、4.26 份雙氰雙胺、0.04 份 2-甲基咪唑、15 份十溴二苯乙烷，使用 N,N-二甲基甲醯胺將上述化合物溶解，並調製成合適黏度的膠液。使用此膠液浸潤 2116 型電子級玻璃布，並在 115℃烘箱中，除去溶劑，獲得樹脂含量為 54%的 B-stage 預浸料試樣。前述 EPIKOTE828EL、氮化硼團聚物、二氧化矽、雙氰雙胺、2-甲基咪唑及十溴二苯乙烷重量份

數之和為 100 份。

【0092】 將八片上述製備的預浸料及兩片一盎司的電解銅箔疊合在一起，藉由熱壓機進行層壓得到雙面覆銅箔層壓板。層壓條件如下：1、料溫在 80℃~120℃時，升溫速度控制在 0.5℃~4.0℃/分鐘；2、壓力設計為 20kg/cm²；3、固化溫度為 190℃，並保持 90 分鐘。將所得雙面覆銅箔層壓板進行性能測試，相應性能見表 1。

【0093】 對比例 5

與實施例 1 相比，將氮化硼團聚物 I 替換為對比製備例 2 製得的氮化硼團聚體。

【0094】 對比例 6

與實施例 1 相比，將氮化硼團聚物 I 替換為對比製備例 3 製得的氮化硼團聚體。

【0095】 對比例 7

與實施例 1 相比，將氮化硼團聚物 I 替換為對比製備例 4 製得的氮化硼團聚體。

【0096】 對比例 8

與實施例 1 相比，將氮化硼團聚物 I 替換為對比製備例 5 製得的氮化硼團聚體。

【0097】 對比例 9

與實施例 1 相比，將氮化硼團聚物 I 替換為 CN103249695A 中的氮化硼團聚體。

【0098】 對比例 10

與實施例 1 相比，將氮化硼團聚體 I 替換為 CN106255721A 中的氮化硼團聚體。

【0099】

【表 1】熱固性樹脂組合物所得覆銅箔層壓板的性能測試結果

	實施例	實施例	實施例	實施例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例	對比例
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
SA9000	21	23	15		21	23	15		21	21	21	21	21	21			
EPIKOTE828EL				40				40									
苯乙烯-丁二烯 嵌段共聚物	5	8	3		5	8	3		5	5	5	5	5	5			5
氮化硼團聚物 I	50																
氮化硼團聚物 II		45															
氮化硼團聚物 III			53														
氮化硼團聚物 IV				37.7													
片狀氮化硼 對比氮化硼 團聚物					50	45	53	37.7									
二氧化矽	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
過氧化二異丙苯 雙氰雙胺	3	3	3		3	3	3		3	3	3	3	3	3	3	3	3
				4.26				4.26									
2-甲基咪唑				0.04				0.04									
十溴二苯乙烷	18	18		15	18	18		15	18	18	18	18	18	18	18	18	18

【0100】 表中在「對比氮化硼團聚物」此行中使用的上標 2、3、4、5、6、7 分別表示對比例 5、6、7、8、9、10 製得的氮化硼團聚體。

【0101】 以上性能測試方法如下：

(1) 介電常數(Dk)、介電損耗(Df)：測試使用 IPC-TM-650 2.5.5.9 方法；

(2) 剝離強度：按照 IPC-TM-650 2.4.8 所規定的「熱應力後」處理條件進行測定。

(3) 絕緣層熱導率測試方法：按照 ASTM D5470 標準進行測試。

【0102】 由表 1 可看出以下幾點：

(1) 將實施例 1 與對比例 1 進行比較可看出，實施例 1 製得的層壓板的 Dk 值為 3.83，低於對比例 1 的 Dk 值 (3.92)，其絕緣層導熱率為 1.48w/(m.k)，高於對比例 1 的絕緣層導熱率 (1.03w/(m.k))，其剝離強度為 1.16N/mm，高於對比例 1 的剝離強度 (0.87N/mm)；將實施例 2~4 分別與對比例 2~4 進行比較可得出相同的結論。

【0103】 據此可得出，藉由使用含有本發明所製得的氮化硼團聚體的樹脂組合物，相比使用含未添加黏結劑的片狀氮化硼的樹脂組合物，其能使層壓板具有更優異的介電性能 (Dk 值更低)，更優的導熱性能 (絕緣層熱導率更高)，絕緣層與銅箔的剝離強度亦處於一個較高的水平。

【0104】 (2) 將實施例 1 與對比例 5 進行比較可看出，實施例 1 製得的層壓板的 Dk 值為 3.83，低於對比例 5 的 Dk 值 (3.87)，其絕緣層導熱率為 1.48w/(m.k)，高於對比例 5 的絕緣層導熱率 (1.12w/(m.k))，其剝離強度為 1.16N/mm，高於對比例 5 的剝離強度 (0.76N/mm)。

【0105】 將實施例 1 與對比例 6 進行比較可看出，儘管對比例 6 製得的層壓板具有更低的 Dk 值及更高的剝離強度，然而，其在絕緣層導熱率方面要遠低於實施例 1。

【0106】 據此可得出，藉由使用含有本發明所製得的氮化硼團聚體的樹脂組合物，相比使用黏結劑含量不在本發明範圍內製得的氮化硼團聚體的樹脂組合物，其能使層壓板具有更優異的綜合性能，包含更優異的介電性能（Dk 值更低），更優的導熱性能（絕緣層熱導率更高）以及更高的絕緣層與銅箔的剝離強度。

【0107】 （3）將實施例 1 與對比例 7 進行比較可看出，實施例 1 製得的層壓板的 Dk 值為 3.83，遠低於對比例 7 的 Dk 值（5.68），其絕緣層導熱率為 1.48w/(m.k)，高於對比例 7 的絕緣層導熱率（0.98w/(m.k)），其剝離強度為 1.16N/mm，高於對比例 7 的剝離強度（1.08N/mm）；將實施例 1 與對比例 8 進行比較可得出相同的結論。

【0108】 據此可看出，藉由使用含有本發明所製得的氮化硼團聚體的樹脂組合物，相比使用黏結劑種類不在本發明範圍內製得的氮化硼團聚體的樹脂組合物，其能使層壓板具有更優異的綜合性能，包含更優異的介電性能（Dk 值更低），更優的導熱性能（絕緣層熱導率更高）以及更高的絕緣層與銅箔的剝離強度。

【0109】 （4）將實施例 1 與對比例 9 進行比較可看出，儘管對比例 9 具有更低的 Dk 值，然而其在絕緣層導熱率及剝離強度方面均低於實施例 1；將實施例 1 與對比例 10 進行比較可得出相同的結論。

【0110】 據此可看出，藉由使用含有本發明所製得的氮化硼團聚體

的樹脂組合物，相比使用 CN103249695A 及 CN106255721A 製得的氮化硼團聚體的樹脂組合物，其能使層壓板具有更優異的綜合性能，尤其具有更優的導熱性能（絕緣層熱導率更高）以及更高的絕緣層與銅箔的剝離強度。

【0111】 從上表實施例及對比例的測試結果可得出，使用本發明所記載之含有氮化硼團聚體的樹脂組合物，能使層壓板具有更優異的介電性能（Dk 值更低），更優的導熱性能（絕緣層熱導率更高），絕緣層與銅箔的剝離強度亦處於一個較高的水平，對於客戶來說板材綜合性能相對優異。

【0112】 當然，以上所述之實施例，僅為本發明的較佳實例，並非用來限制本發明的實施範圍，故凡依本發明申請專利範圍所記載之構造、特徵及原理所做的均等變化或修飾，均包含於本發明申請專利範圍內。

【0113】 由於本發明提供的高導熱低介電常數的熱固性組合物亦可在溫和的條件下有效控制覆銅板層壓板的厚度，因而在生產及經濟效應方面具有重大意義。

【0114】 申請人聲明，本發明藉由上述實施例來說明本發明的詳細結構特徵，但本發明並不侷限於上述詳細結構特徵，即不意味著本發明必須依賴上述詳細結構特徵才能實施。所屬技術領域中具有通常知識者應該明瞭，對本發明的任何改進，對本發明所選用部件的均等替換以及輔助部件的增加、具體方式的選擇等，均落在本發明的保護範圍及公開範圍之內。

I677467

發明摘要

※ 申請案號：107113914

※ 申請日：107年4月24日

※IPC 分類：C01B 21/064 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)

【發明名稱】

一種氮化硼團聚體、包含其的熱固性樹脂組合物及其用途

【中文】

本發明關於一種氮化硼團聚體，其係由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向藉由無機黏結劑連接排列而成的多級結構；本發明亦關於一種製備前述氮化硼團聚體的方法，其係藉由將薄片狀六方氮化硼一次顆粒與無機黏結劑混合，並控制無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02%~20%，得到前述氮化硼團聚體；本發明所提供的氮化硼團聚體可添加到熱固性樹脂組合物中，利用其製得的樹脂片材、樹脂複合金屬箔、預浸料、層壓板、覆金屬箔層壓板及印刷線路板，均具有更高的氮化硼添加量、高熱導率及高剝離強度。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖3

【本代表圖之符號簡單說明】：無

申請專利範圍

1. 一種氮化硼團聚體，其特徵係，前述氮化硼團聚體為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒在三維方向藉由無機黏結劑連接排列而成的多級結構；
前述氮化硼團聚體的三維方向主要由薄片狀六方氮化硼一次顆粒藉由面-面連接、面-端連接或端-端連接方式中的任意一種或至少兩種構成；
前述多級結構的氮化硼團聚體，為二級結構及/或三級結構，二級結構為由薄片狀六方氮化硼一次顆粒從同一中心向外輻射構成的花狀結構、樓梯結構或拱形結構，三級結構為由花狀結構、樓梯結構或拱形結構堆疊的宏觀團聚體；
前述無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02%~20%；
前述無機黏結劑為介電常數 $Dk \leq 9.0$ 的無機填料。
2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氮化硼團聚體，其中，前述薄片狀六方氮化硼一次顆粒的粒徑為 $0.5\mu m \sim 200\mu m$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項所記載之氮化硼團聚體，其中，前述無機填料為二氧化矽、硼矽酸鹽玻璃、三氧化二硼、氧化鈹、中空玻璃微球或陶瓷中的任意一種或至少兩種的混合物。
4. 一種如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所記載之氮化硼團聚體的製備方法，其特徵係，前述方法為：將薄片狀六方氮化硼一次顆粒與無機黏結劑混合，且無機黏結劑質量佔薄片狀六方氮化硼一次顆粒質量的 0.02%~20%，前述無機黏結劑為介電常數 $Dk \leq 9.0$ 的無機填料，得到前述多級結構的氮化硼團聚體。

5. 一種熱固性樹脂組合物，其特徵係，前述熱固性樹脂組合物包含：
 - (A) 熱固性樹脂，前述熱固性樹脂的質量佔熱固性樹脂組合物總質量的 5%~85%；
 - (B) 申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所記載之氮化硼團聚體；前述氮化硼團聚體的質量佔熱固性樹脂組合物總質量的 5%~90%。
6. 如申請專利範圍第 5 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂為環氧樹脂、聚苯醚樹脂、聚丁二烯、聚苯乙烯-丁二烯嵌段聚合物、氰酸脂樹脂、雙馬來醯亞胺-三嗪樹脂、聚四氟乙烯、聚醯亞胺、多官能團環氧、液晶環氧或雙馬來醯亞胺中的任意一種或至少兩種的混合物。
7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂組合物進一步包含 (C) 固化劑。
8. 如申請專利範圍第 7 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述固化劑為脂肪族胺、脂環族胺、芳香胺、酚醛、羧酸、酚類、醚類、活性酯或酸酐中的任意一種或至少兩種的混合物。
9. 如申請專利範圍第 7 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂組合物進一步包含 (D) 促進劑及/或 (E) 引發劑。
10. 如申請專利範圍第 9 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述引發劑為自由基引發劑；
前述促進劑為咪唑、酚類、吡啶類、三苯基磷或有機金屬鹽中的任意一種或至少兩種的混合物。
11. 如申請專利範圍第 10 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述有機金屬鹽為辛酸錫、辛酸鋅、異辛酸鋅、異辛酸錫、二月桂酸二丁基錫或乙

醯丙酮鋁配位化合物中的任意一種或至少兩種的混合物。

- 12.如申請專利範圍第 7 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂組合物進一步包含（F）其他填料。
- 13.如申請專利範圍第 12 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述其他填料為二氧化矽、氣相二氧化矽、碳酸鈣、二氧化鈦、高嶺土、奈米氮化硼、氮化硼纖維、氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、滑石粉、氮化鋁、碳化矽、三氧化二硼、矽酸鹽或中空玻璃微球中的任意一種或至少兩種的混合物。
- 14.如申請專利範圍第 7 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂組合物進一步包含（G）阻燃劑；
前述阻燃劑為添加型有機阻燃劑。
- 15.一種預浸料，其特徵係，其包含增強材料及藉由浸漬乾燥後附著在其上的如申請專利範圍第 5 至 14 項中任一項所記載之熱固性樹脂組合物。
- 16.一種層壓板，其特徵係，前述層壓板含有至少一張如申請專利範圍第 15 項所記載之預浸料。
- 17.一種高頻電路基板，其特徵係，前述基板含有至少一張如申請專利範圍第 15 項所記載之預浸料以及覆於疊合後的預浸料一側或兩側的金屬箔。