



(21)申請案號：107138878 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 02 日

(51)Int. Cl. : C07C41/01 (2006.01) C07C43/243 (2006.01)
C08F212/14 (2006.01) C08F212/08 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/01 美國 15/828972

(71)申請人：美商羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC (US)
美國

(72)發明人：海斯 柯林 HAYES, COLIN (US)；加拉格爾 麥克 K GALLAGHER, MICHAEL K. (US)；黎納爾 米歇爾 RIENER, MICHELLE (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

用改良之固化動力學製備穩定且可熱聚合之乙烯基、胺基或低聚苯氧基苯并環丁烯單體的方法
METHODS OF MAKING STABLE AND THERMALLY POLYMERIZABLE VINYL, AMINO OR OLIGOMERIC PHENOXY BENZOCYCLOBUTENE MONOMERS WITH IMPROVED CURING KINETICS

(57)摘要

本發明提供製備低能可聚合單體和樹脂之方法，該等單體和樹脂用於製備介電材料。該方法包括將含有有機鹼可裂解保護基之可加成聚合的含胺芳族單體或含有有機鹼可裂解保護基（諸如 C₂ 至 C₉ 烷醯基、較佳醯基）之低聚芳族酚醛樹脂脫保護或去醯化，其藉由在含有過量的鹼金屬 C₁ 至 C₇ 醇鹽之極性溶劑中、在有機鹼中水解以移除該保護基且形成羥基官能單體或樹脂來實現；隨後藉由親核取代使所得羥基官能單體或樹脂與含有 α-鹵素（α-鹵素）或強酸共軛離去基之芳基環丁烯化合物在極性溶劑中反應，得到含有芳基環丁烯之可加成聚合的芳族單體、或具有自該環丁烯環至該可加成聚合的芳族單體之芳族基團之醚鍵之含胺芳族單體或低聚芳族酚醛樹脂、芳族胺或低聚芳族酚產物。

The present invention provides methods of making low energy polymerizable monomers and resins for use in making dielectric materials. The methods comprise deprotecting or deacylating an organic alkali cleavable protecting group containing addition polymerizable, amine containing aromatic monomer or oligoaromatic phenol resin containing an organic alkali cleavable protecting group, such as a C₂ to C₉alkanoyl group, preferably, an acyl group, by hydrolyzing to remove the protecting group in organic alkali in a polar solvent containing an excess of alkali C₁ to C₇alkoxide and form a hydroxyl functional monomer or resin, followed by; reacting via nucleophilic substitution the resulting hydroxyl functional monomer or resin with an alpha-halide (α-halide) or strong acid conjugate leaving group containing arylcyclobutene compound in a polar solvent, to yield a product an arylcyclobutene-containing addition polymerizable or amine containing aromatic monomer or oligoaromatic phenol resin having an ether linkage from the

cyclobutene ring to an aromatic group of the addition polymerizable aromatic monomer, aromatic amine or oligoaromatic phenol.

【發明說明書】

【中文發明名稱】用改良之固化動力學製備穩定且可熱聚合之乙烯基、胺基或低聚苯氧基苯并環丁烯單體的方法

【英文發明名稱】METHODS OF MAKING STABLE AND THERMALLY POLYMERIZABLE VINYL, AMINO OR OLIGOMERIC PHENOXY BENZOCYCLOBUTENE MONOMERS WITH IMPROVED CURING KINETICS

【技術領域】

【0001】本發明大體上涉及製備單體材料之方法，且更具體地，涉及製備具有一或多個芳氧基（諸如苯氧基）或低聚酚基之含有可加成聚合的芳族胺或低聚芳族酚芳基環丁烯之單體或樹脂的方法，該方法包括使含有 α -鹵素（ α -鹵素）或強酸共軛離去基（諸如磺酸酯離去基，例如鄰甲苯磺醯基或三氟甲磺酸酯離去基）之芳基環丁烯化合物（諸如 1-溴苯并環丁烯（ α -Br BCB））與含有可加成聚合基團、含有胺基之羥基官能芳族單體或低聚芳族樹脂或含有一或多個酚環或酚羥基之低聚芳族樹脂反應。羥基官能芳族單體或低聚芳族樹脂藉由在有機鹼和極性溶劑中脫保護以自含有保護基之芳族單體或低聚芳族樹脂中移除有機鹼可裂解之保護基而形成。

【先前技術】

【0002】乙烯基苯并環丁烯（乙烯基 BCB）苯乙烯共聚物以顯著降低之成本提供了已知之含有 BCB 電介質的許多介電益處。然而，未取代之 BCB 單體需要 250°C 之溫度 1 小時才能固化，這使得它們不適合與許多聚合物或塑膠材料一起使用。BCB 環之取代可以降低固化溫度，但通常需要幾個額外之合成步驟，

具有 2 至 20 個、或較佳 2 至 6 個芳族環或酚環之烯丙基低聚酚；具有 2 至 20 個、或較佳 2 至 6 個芳族環或酚環之炔基低聚酚。

【0009】 根據製備本發明第一態樣之單體或樹脂組合物之方法，其中當藉由脫保護或去醯化形成之羥基官能可加成聚合的芳族單體、羥基官能芳族胺或羥基官能低聚芳族酚包括具有 2 至 10 個芳族環或酚環之乙烯基低聚酚、胺基酚、胺基低聚酚或任何低聚芳族酚時，其基本上不含醛。

【0010】 較佳地，藉由脫保護或去醯化形成之羥基官能可加成聚合的芳族單體、含有羥基官能芳族胺之單體或羥基官能低聚芳族化合物包括以下任何式 (1) 至 (9) 或 (D) 之化合物：

基、氰基、芳基、烷芳基、S、N、P、O 或 Si 雜原子之芳基、羰基、羧基 (ate)、醛、二酮、羥基、胺、亞胺、偶氮基、磷或硫之基團作為取代基或組分之任何此類基團。

【0031】如本文所用，術語「固化」意指藉由使用製備或使用根據本發明之組合物之方法增加聚合物材料或組合物之分子量之任何方法，例如加成交聯或縮合。「可固化」係指能夠在某些條件下固化之任何聚合物材料。

【0032】如本文所用，術語「ASTM」係指賓夕法尼亞州西康舍霍肯 ASTM 國際性組織 (ASTM International, West Conshohocken, PA) 之出版物。

【0033】如本文所用，術語「DSC」或「差示掃描量熱法」係指使用 Q2000™ DSC 儀器(特拉華州紐卡斯爾之 TA Instruments(TA Instruments, New Castle, DE)) 量測聚合物固化曲線或放熱之方法。使用置於密封之 Tzero™ 鋁密封樣品盤 (TA instruments) 中之分離的未固化聚合物樣品 (<5 mg) 進行 DSC。接著將樣品盤與對照盤一起放入 DSC 池中，且隨後以 10°C/分鐘之速率將 DSC 自 RT 加熱至 300°C。

【0034】如本文所用，術語「化學式量」係指代表式描繪給定材料之分子量。

【0035】如本文所用，當提及有機基團時，術語「雜」或「雜原子」係指 O、P、N、S 或 Si 原子。

【0036】如本文所用，術語「NMR」係指核磁共振為藉由將 5 至 100 mg 之樣品材料溶解 0.7 ml 氘化氯仿 (Acros Organics, 賽默飛世爾科技(Thermo Fisher Scientific)，匹茲堡 (Pittsburg)，PA 之一部分) 中來判定，然後在 600 MHz 儀器(Bruker BioSpin Corporation, Billerica, MA)或 500 MHz 儀器(Varian, Inc, Palo Alto, CA) 上獲得光譜。

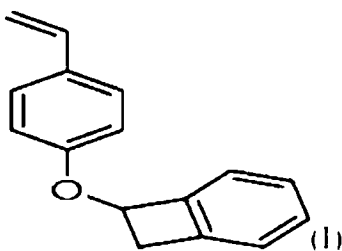
【0037】如本文所用，術語「低聚物」係指能夠進一步固化或聚合之相對

M 為選自 C₁ 至 C₆ 烷基取代或未取代之芳族基團、或 C₁ 至 C₆ 烷基取代或未取代之二價雜芳族基團之二價芳族基團；

L₁ 為共價鍵；且

R₁ 至 R₆ 各自獨立地選自一價基團，該一價基團選自氫、氘、鹵素、羥基、C₁ 至 C₆ 烷基、C₁ 至 C₆ 烷氧基、C₁ 至 C₆ 烷基取代之烴基、含有雜原子之烴基、C₁ 至 C₆ 烷基取代之雜烴基、氰基、或羥基，或較佳地，R₁、R₂ 和 R₃ 中之各者為氫，或更佳地，R₁ 至 R₆ 中之各者為氫。

【0051】較佳地，本發明之方法提供單體組合物，諸如包括乙烯基苯氧基 BCB 之單體組合物，其中可聚合的基團連接四元 BCB 環，如下式 I 中所示。單體為 7-((4-乙烯基苯甲基)氧基)雙環[4.2.0]八-1(6),2,4-三烯。本發明還能夠提供共聚物，諸如苯乙炔-共-乙烯基苯氧基 BCB。



【0052】根據本發明之單體組合物，具有一或多個芳氧基或低聚酚基之一種或多種可加成聚合的含有芳基環丁烯之單體 A、一種或多種芳族可加成聚合的第二單體、和（如若需要）一種或多種其他可加成聚合的單體之可加成聚合單體混合物選自含有可加成聚合的氮雜環之第三單體、可加成聚合的第四單體、或較佳一種或多種第三單體和一種或多種第四單體兩者。

【0053】單體組合物適用於藉由加成聚合形成聚合物，諸如在環境溫度至 140°C 之溫度下。所得聚合物可用於製備例如薄膜、塗層或體介電材料，其可在 60°C 至 140°C 下乾燥或軟烘烤，之後在 140°C 至 220°C 下開環固化。

【實施方式】

【0054】

實例：現將在以下非限制性實例中詳細描述本發明：

除非另外說明，否則所有溫度皆為室溫（21-23°C）且所有壓力皆為大氣壓（-760 mm Hg 或 101 kPa）。

【0055】 儘管下文公開了其他原材料，但在實例中使用以下原材料：

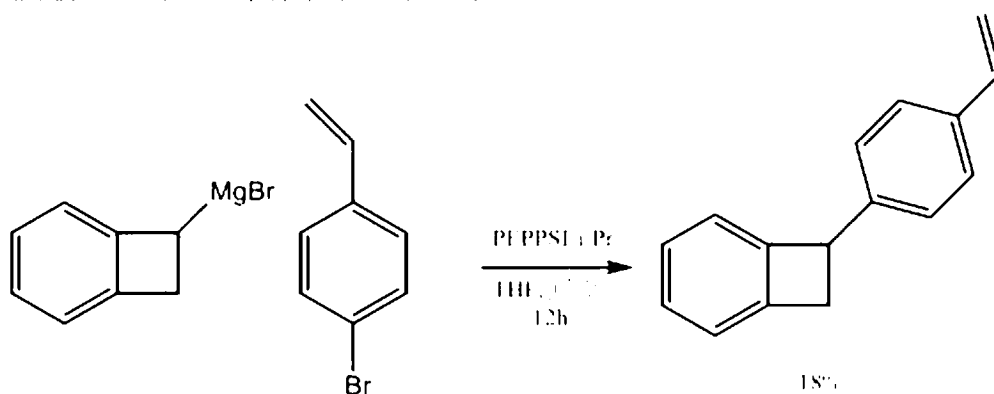
BCB：苯并環丁烯；

DMF：二甲基甲醯胺；

THF：四氫呋喃；和

V601：重氮自由基引發劑，2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯（CAS 號 2589-57-3，日本之瓦科化學（Wako Chemical, Japan）））。

【0056】 比較實例 1：乙烯基苯基苯并環丁烯之製備：在下面的實例中，如下方程式所示，在格林納試劑（Grignard reagent）下面經歷催化劑介導之與鈰中間體之偶聯，以低產率形成乙烯基苯基 BCB。



【0057】 將鎂屑（210 mg）、氫化鈉（29 mg，60%油分散體）和磁力攪拌棒加入 100 ml rbf 中，蓋上橡膠隔膜且置於真空下且使其攪拌 4 小時。藉由注射器緩慢加入 BrBCB（750 mg）於 THF（20 ml）中溶液。溶液變為亮黃色且置於氮氣氛圍下。將溶液攪拌 30 分鐘，然後在氮氣下藉由注射器加入至含有攪拌棒、溴苯乙炔（1 g）、Pd PEPPSI-iPr（1,3-雙(2,6-二異丙基苯基)咪唑-2-亞基)(3-氯吡

啖基)二氧化鈣(II)，CAS 號：905459-27-0) 催化劑 (190 mg，5 莫耳%) 和 THF (15 ml) 之 100 ml rbf 中，且用橡膠隔膜蓋住。約 30 分鐘後混合物變黑，且在室溫下攪拌 12 h。將混合物加入至含有水 (100 ml) 之分液漏斗中，且用乙酸乙酯 (3 × 100 ml) 萃取。將合併之有機物用鹽水 (100 ml) 和硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中濃縮。將殘餘物在甲醇中再結晶，得到呈無色固體狀之所需產物 (203 mg，產率 18%)。¹H NMR (500 MHz, 氯仿-d) δ 7.49 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.44 - 7.26 (m, 6H), 6.84 (dd, J = 17.7, 10.8 Hz, 1H), 5.86 (d, J = 17.7 Hz, 1H), 5.35 (d, J = 10.8 Hz, 1H), 4.86 - 4.75 (m, 1H), 3.85 (dd, J = 13.9, 5.7 Hz, 1H), 3.22 (dd, J = 13.9, 2.7 Hz, 1H)。所得單體之 DSC 顯示放熱 (固化) 峰最大值為 165°C，掃描速率為 10 °C/min。

【0058】 上述反應之產率非常低。此外，反應沒有產生醚鍵。然而，單體之固化溫度為可接受的。

【0059】 實例 2：乙烯基苯氧基苯并環丁烯之製備：在配備有聚四氟乙烯 (Teflon™ 聚合物，威爾明頓杜邦 (Dupont, Wilmington), DE) 塗佈之磁力攪拌棒之 250 ml 三頸圓底燒瓶中，將氫氧化鉀 (1.38 g，1 eq) 溶解於水 (6.83 g) 中。然後，在室溫下逐滴加入 4-乙醯氧基苯乙烯 (4 g，1 eq)，且溶液自無色變為淺橙色。逐份加入碳酸鉀 (6.82 g，2 eq)，且將溶液攪拌 1 小時。燒瓶配備有回流冷凝器，然後將 1-溴苯并環丁烯 (4.06 g，1eq) 逐滴加入 DMF (41 ml) 中。然後將溶液加熱至 70°C 且使其回流過夜。向反應中加入水 (50 ml) 和乙酸乙酯 (50 ml)。將水性殘餘物用乙酸乙酯 (100 ml) 萃取四次。用碳酸氫鈉溶液 (1 × 100 ml)、氯化鋰水溶液 (1 × 100 ml) 和鹽水 (2 × 100 ml) 萃取合併之有機物。將有機物經硫酸鈉乾燥，過濾且在真空中濃縮，得到呈白色固體狀之產物 (3.36 g，產率 68%)。熔點 54-60°C。¹H NMR (600 MHz, 氯仿-d) δ 7.39 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.34 (td, J = 7.3, 1.5 Hz, 1H), 7.31 - 7.24 (m, 2H), 7.21 - 7.18 (m,

1H), 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.69 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 5.70 (dd, J = 4.3, 1.9 Hz, 1H), 5.64 (dd, J = 17.6, 0.9 Hz, 1H), 5.15 (dd, J = 10.9, 0.9 Hz, 1H), 3.73 (dd, J = 14.2, 4.3 Hz, 1H), 3.31 (d, J = 14.2 Hz, 1H)。¹³C NMR (151 MHz, 氯仿-d) σ 157.79, 144.62, 142.57, 136.20, 130.87, 129.93, 127.50, 127.43, 123.48, 123.04, 115.06, 111.80, 74.28, 39.45。上述實例之產率良好，且所得單體為穩定之固體，其具有 184°C 之理想之開環固化溫度。

【0060】 實例 3: 乙烯基苯氧基苯并環丁烯之製備: 向裝配有機械攪拌(300 rpm)、玻璃加料漏斗和熱電偶之 3L 三頸反應燒瓶中加入乙醯氧基苯乙烯和 DMF。將乙醯氧基苯乙烯用氮氣鼓泡 15 分鐘，然後將反應器浸沒在冰浴中，其中熱電偶讀數為 15°C。將甲醇鈉於甲醇中之溶液 (NaOMe/MeOH) 進料至玻璃加料漏斗中，經 60 分鐘逐份加入溶液，監測放熱 (最高 T 為 21°C)。當添加完成時，觀察到葡萄酒紅色溶液。將 1-BrBCB、DMF 和含有硝基氧之自由基聚合抑制劑 (TEMPO, 2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基, CAS 2564-83-2, 25 mg) 進料至反應器中且攪拌 30 分鐘。移除冰浴且施加加熱套。將混合物加熱至 70°C (設定點, 自未超過 70°C)。攪拌混合物且藉由 NMR (d6 DMSO 或 d6 丙酮) 追蹤，且在 18 h 後完成。溶液變暗且觀察到一些顆粒。使反應器冷卻至 35°C，然後加入 450 ml 水且攪拌 10 分鐘。

【0061】 將混合物轉移至大分液漏斗中，且在加入 6000 ml 庚烷混合物且攪拌一下後，將有機物溶解。排出底部水層且進行 NMR 以尋找未觀察到的剩餘有機材料。

【0062】 排出有機層且在真空中汽提，其中將產物置於 4 個玻璃瓶中，且在 RT 下經 3 天在真空中循環 10 次以乾燥。

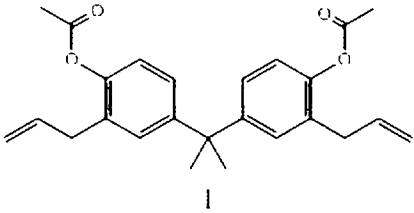
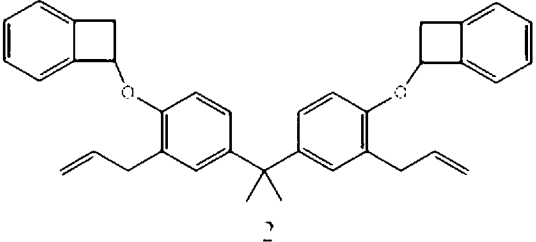
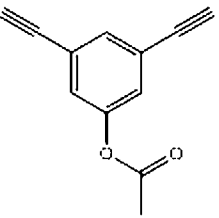
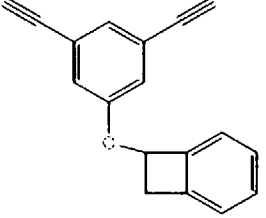
【0063】 乾燥產物為棕褐色固體 586.02 g，極佳產率為 96%，藉由 UPLC 之純度為 99%。所得單體 4-乙烯基苯氧基 BCB 之熔點和 NMR 光譜與上述實例

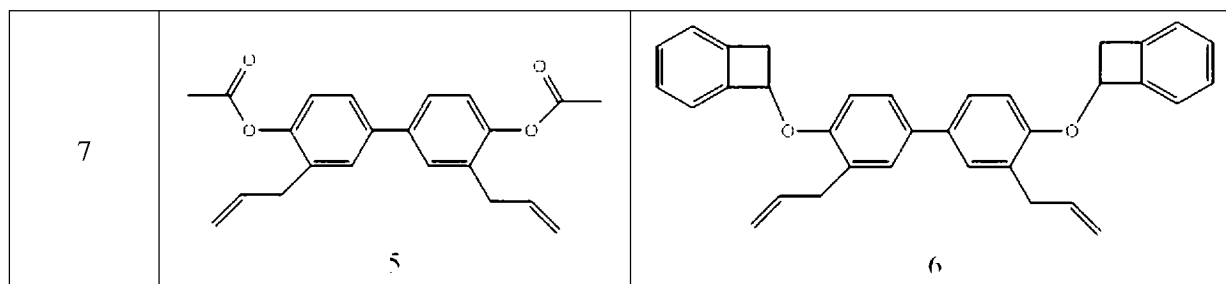
2 中分離之產物相匹配。

【0064】 比較實例 4:4-胺基苯氧基 BCB 之製備:在帶有磁力攪拌棒之 250 ml rbf 中加入胺基酚 (1 g, 1 eq)、THF (15ml) 和 KOtBu (1.23 g, 1.2 eq)。使混合物在室溫下攪拌 1 小時。將溴 BCB (1.68 g, 1 eq) 加入 THF (15 ml) 中。蓋上反應物且使其在室溫下攪拌 12 h。然後加入水 (100 ml)。使用乙酸乙酯 (3 × 100 ml) 自水相中萃取產物。將合併之有機物經硫酸鈉乾燥, 過濾且在真空中濃縮。使用庚烷和乙酸乙酯 (9:1) 作為溶離液使粗殘餘物經歷矽膠管柱, 得到呈深色油狀之產物 (892 mg, 46%)。

【0065】 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 氯仿-d) σ 7.32 (dt, $J = 6.6, 4.3$ Hz, 1 H), 7.28 - 7.23 (m, 2H), 7.18 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.86 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.69 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 5.59 (dd, $J = 4.3, 2.1$ Hz, 1 H), 3.66 (dd, $J = 14.1, 4.3$ Hz, 1 H), 3.46 (br s, 2H), 3.28 (d, $J = 14.1$ Hz, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, 氯仿-d) σ 151.04, 145.18, 142.64, 140.49, 129.73, 127.29, 123.47, 123.00, 116.48, 116.36, 74.89, 39.47。DSC 顯示放熱峰值溫度為 179°C, 掃描速率為 10°C/min。

【0066】 可以按照實例 2 中之程序由下表中所示之相應不飽和起始物質產生以下產物:

實例	含有有機鹼可裂解之保護基之單體	產物
5		
6		



【0067】 1.丙烷-2,2-二基雙(2-烯丙基)-4,1-亞苯基)二乙酸酯；2.7,7'-((丙烷-2,2-二基雙(2-烯丙基)-4,1-亞苯基))雙(氧基))雙(雙環[4.2.0]八-1,3,5-三烯)；3.乙酸 3,5-二乙炔基苯酯；4.7-(3,5-二乙炔基苯氧基)雙環[4.2.0]八-1(6),2,4-三烯；5.二乙酸 3,3'-二烯丙基-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二酯；6.7,7'-((3,3'-二烯丙基-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二基)雙(氧基))雙(雙環[4.2.0]八-1(6),2,4-三烯)。

【0068】 實例 8：乙烯基苯氧基苯并環丁烯共苯乙烯之共聚物之製備：將苯乙烯（4.77 g）和乙烯基苯氧基苯并環丁烯（1.13 g）在配備有頂置式攪拌和氮氣氛圍之 EZ Max™ 100 ml 夾套反應器（哥倫比亞之梅特勒-托利多（Mettler Toledo, Columbia），MD）中與 V601™ 引發劑（70 mg）一起溶解於 THF（3.98 g）中。將溶液用氮氣吹掃 30 分鐘，然後加熱至 60°C 之內部溫度過夜。將所得黏稠溶液用 THF（20 ml）稀釋，然後沈澱至甲醇（250 ml）中，過濾且在真空中乾燥過夜，得到共聚物（4.23 g，產率 72%）。Mn 36.6k，Mw 79.1k。藉由差示掃描量熱法（DSC，TA Instruments Q2000，特拉華州紐卡斯爾之 TA Instruments）以 2、5、10 和 20°C/min 之升溫速率評估聚合物固化動力學。Kissinger 方法用於判定 24.2 kcal/mol 之開環活化能。使用熱重量分析（TA Instruments Q5000）在氮氣氛圍下評價熱穩定性，其中將固體聚合物樣品置於 TGA 盤中且以 10°C/min 之速率進行至 400°C。

【0069】 所得共聚物之 TGA 在 300°C 下呈現出 5% 之重量損失值。



201925152

申請日：

IPC 分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】 用改良之固化動力學製備穩定且可熱聚合之乙烯基、胺基或低聚苯氧基苯并環丁烯單體的方法

【英文發明名稱】 METHODS OF MAKING STABLE AND THERMALLY POLYMERIZABLE VINYL, AMINO OR OLIGOMERIC PHENOXY BENZOCYCLOBUTENE MONOMERS WITH IMPROVED CURING KINETICS

【中文】

本發明提供製備低能可聚合單體和樹脂之方法，該等單體和樹脂用於製備介電材料。該方法包括將含有有機鹼可裂解保護基之可加成聚合的含胺芳族單體或含有有機鹼可裂解保護基（諸如 C₂ 至 C₉ 烷醯基、較佳醯基）之低聚芳族酚醛樹脂脫保護或去醯化，其藉由在含有過量的鹼金屬 C₁ 至 C₇ 醇鹽之極性溶劑中、在有機鹼中水解以移除該保護基且形成羥基官能單體或樹脂來實現；隨後藉由親核取代使所得羥基官能單體或樹脂與含有 α-鹵素（α-鹵素）或強酸共軛離去基之芳基環丁烯化合物在極性溶劑中反應，得到含有芳基環丁烯之可加成聚合的芳族單體、或具有自該環丁烯環至該可加成聚合的芳族單體之芳族基團之醚鍵之含胺芳族單體或低聚芳族酚醛樹脂、芳族胺或低聚芳族酚產物。

【英文】

The present invention provides methods of making low energy polymerizable monomers and resins for use in making dielectric materials. The methods comprise deprotecting or deacylating an organic alkali cleavable protecting group containing addition polymerizable, amine containing aromatic monomer or oligoaromatic phenol

resin containing an organic alkali cleavable protecting group, such as a C₂ to C₉ alkanoyl group, preferably, an acyl group, by hydrolyzing to remove the protecting group in organic alkali in a polar solvent containing an excess of alkali C₁ to C₇ alkoxide and form a hydroxyl functional monomer or resin, followed by; reacting via nucleophilic substitution the resulting hydroxyl functional monomer or resin with an alpha-halide (α-halide) or strong acid conjugate leaving group containing arylcyclobutene compound in a polar solvent, to yield a product an arylcyclobutene-containing addition polymerizable or amine containing aromatic monomer or oligoaromatic phenol resin having an ether linkage from the cyclobutene ring to an aromatic group of the addition polymerizable aromatic monomer, aromatic amine or oligoaromatic phenol.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

