



(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 I617594 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：103138232

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl. : C08G73/06 (2006.01)

C08L79/04 (2006.01)

C08J3/28 (2006.01)

H01L21/76 (2006.01)

H05K3/46 (2006.01)

(30)優先權：2013/11/04 美國

13/998,482

(71)申請人：諾沃賽特有限責任公司(美國) NOVOSSET, LLC (US)

美國

(72)發明人：達斯 撒札爾 DAS, SAJAL (US)；續普曼 派屈克 SHIPMAN, PATRICK (CA)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 100478378C

CN 101824157A

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

超低耗損之介電性熱固型樹脂組合物及由其製造的高性能層壓板

ULTRA LOW LOSS DIELECTRIC THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS AND HIGH PERFORMANCE LAMINATES MANUFACTURED THEREFROM

(57)摘要

本發明係關於一種超低耗損介電性熱固型樹脂組合物，其具有至少一種氰酸酯組分(A)及至少一種能夠與該組分(A)共聚合之反應性中間組分(B)。本發明為一種以下形式之氰酸酯樹脂： $T_n-[W-(Z)_f(H)_{1-f}-W]_{n-1}-[W-(Z)_f(H)_{1-f}(OCN)_f(R)_{1-f}]_{n+2}$ ，其中 T 為 1,3,5-經取代之三嗪部分(C_3N_3)；W 為三嗪與組分 A 或組分 B 之間的鍵聯原子；Z 為組分(A)；H 為組分(B)；OCN 為氰酸酯端基；R 為組分 B 之反應性端基；n 為大於或等於 1 之整數；及 f 為組分 A 之重量或莫耳分率。該組合物展現極好介電特性且產生用於高層數之多層印刷電路板(PCB)、預浸材、經樹脂塗佈之銅(RCC)、膜黏著劑、高頻天線罩、射頻(RF)層壓板及各種複合物中之高性能層壓板。

A ultra low loss dielectric thermosetting resin composition has at least one cyanate ester component (A) and at least one reactive intermediate component (B) that is capable of copolymerization with said component (A). The invention is a cyanate ester resin of the form: $T_n-[W-(Z)_f(H)_{1-f}-W]_{n-1}-[W-(Z)_f(H)_{1-f}(OCN)_f(R)_{1-f}]_{n+2}$, wherein T is a 1, 3, 5-substituted-triazine moiety (C_3N_3); W is a linking atom between triazine and either component A or component B; Z is component (A); H is component (B); OCN is a cyanate ester end group; R is a reactive end group of component B; n is an integer greater than or equal to 1; and f is a weight or mole fraction of component A. The composition exhibits excellent dielectric properties and yields a high performance laminate for use in high layer count, multilayer printed circuit board (PCB), prepregs, resin coated copper (RCC), film adhesives, high frequency radomes, radio frequency (RF) laminates and various composites.

特徵化學式：

$$T_n-[W-(Z)_f/(H)_{1-f}-W]_{n-1}-[W-(Z)_f/(H)_{1-f}-(OCN)_f/(R)_{1-f}]_{n+2}$$

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】

超低耗損之介電性熱固型樹脂組合物及由其製造的高性能層壓板
ULTRA LOW LOSS DIELECTRIC THERMOSETTING RESIN
COMPOSITIONS AND HIGH PERFORMANCE LAMINATES
MANUFACTURED THEREFROM

【技術領域】

本發明係關於熱固型樹脂組合物，其適用作高性能及高層數之多層印刷電路板(PCB)、預浸材、經樹脂塗佈之銅(RCC)、膜黏著劑、高頻天線罩、射頻(RF)層壓板及由樹脂組合物製成的各種其他複合物。

【先前技術】

電子裝置之進展繼續接近印刷電路板(PCB)技術之極限。對於複合及層壓板材料之性能需求變得更迫切。在例如「雲端計算」、智慧型電話行業及無線通信(4G及進階式4G LET)中，高速高頻電路需要具有難以實現的電學特性之基板，諸如超低介電耗損及低介電常數。當前複合材料無法滿足大部分重要需求中之一些，諸如高速通信中之介電耗損。隨著頻率增加，至基板之信號耗損量變得較顯著。因此，需要給予PCB快速傳輸具有信號完整性之高頻信號所需之電學特性，同時維持PCB所需之熱、物理及機械特性的材料。

所採用之各種複合材料包括聚四氟乙烯(PTFE)。雖然PTFE為優良低介電材料，但其遭受顯著加工問題，諸如因高熔化溫度及黏度而缺乏流動性；不能形成多層板(高層數)及低玻璃轉移溫度(Tg)。此等加工問題限制了PTFE在射頻(RF)應用及有限多層數位基板應用中之

使用。PTFE亦為高價格材料，此進一步阻礙了其在消費型電子裝置之大批量製造中之使用。

另一方面，由於低成本及良好加工條件，環氧樹脂為PCB製造之工業標準。然而，不良電特性及低玻璃轉移(T_g)限制環氧樹脂用作適合於平板電腦及其他計算行業之高速通信及高溫積體電路(IC)基板。最常見的大批量製造環氧樹脂層壓板為FR-4、FR-5及各種加強型環氧樹脂。

所採用之另一複合材料包括氰酸酯(CE)，其已知用於產生具有中間範圍介電常數及介電耗損特性之熱固型材料。CE被視為適用於高性能基板應用。此等材料之益處包括類似於環氧樹脂層壓板(FR-4)之加工能力及在乾燥條件下之良好熱特性。

然而，氰酸酯樹脂在若干態樣為不利的。典型的先前技術氰酸酯樹脂包括：

摻合CE與熱塑性塑膠及彈性體以形成樹脂。不利地，已發現此摻合物產生半互穿網狀物而非均勻樹脂，且常常導致氰酸酯與改質劑域之間的相分離。已發現在藉由混合/摻合兩種材料且直接將其固化來改質CE中使用經基化聚丁二烯(HPBD)產生具有顯著相分離之材料，其導致不良耐熱性。已進一步確定液態HPBD與多數CE不相容，且需要使用共聚物來組合及摻合材料。

各種經彈性體改質之氰酸酯展現低 T_g 及高黏性，且不適用於多層板。例如：

Gaku等人之美國專利第4,780,507號揭示一種包含熱固型氰酸酯樹脂組合物(A)及基於丁二烯之共聚物(B)(i)或基於經環氧樹脂改質之丁二烯的共聚物(B)(ii)之熱固型樹脂組合物，其中組分(B)(i)或(B)(ii)用於改質組分(A)。首先，將組分預聚合為樹脂，且隨後藉由控制不同組分之間的反應時間及溫度形成非黏性樹脂材料。揭示使用固體聚

丁二烯-共聚-芳乙烯聚合物來改質CE。然而，此等材料具有低於215°C之玻璃轉移溫度。

美國專利申請公開案2013/0245161 A1揭示併有環氧樹脂、氰酸酯及聚丁二烯-苯乙烯-二乙烯苯三元共聚物之樹脂，然而此等樹脂遭受介於100°C與135°C之間的極低T_g及> 0.005之高耗散因子。

Baixing等人之CN101824157揭示一種藉由羥基封端的聚丁二烯改質氰酸酯樹脂之方法，其包含以下步驟：以5 wt%至30 wt%之添加數量將羥基封端的聚丁二烯橡膠添加至氰酸酯樹脂中；加熱且熔化待均勻混合之混合物；將混合物加熱至120°C +/-15°C 持續10 min至60 min用於預聚合；進行澆注及固化；在130°C至200°C下均勻加熱7 h至10 h用於固化；及獲得經改質之氰酸酯樹脂。然而，已發現此等CE具有低TG及高黏性，且因此在多層PCB技術中缺乏有用性。

CE樹脂之顯著缺點為其遭受水分吸收。水分在高頻應用失效中起顯著作用。水有助於高Dk (80)且具有高極性；因此即使少量水仍可對於基板材料之物理及電學特性具有不利影響。若水與樹脂系統反應，則其可在熱性能期間造成分層。由於與改質樹脂反應，本發明之樹脂具有減少的水分吸收。此外，由於緊密網狀結構，商用CE為脆性的，且因此由CE製成的較薄基板對於智慧型手機及其他攜帶型裝置之跌落試驗為易碎的。

實例參見：

Yu等人之美國專利第8,404,764號揭示一種包含(A) 100重量份氰酸酯樹脂；(B) 5至25重量份含氮及氧雜環化合物；(C) 5至75重量份聚苯醚樹脂；及(D) 5至100重量份苯基甲烷順丁烯二醯亞胺之寡聚物的樹脂組合物。藉由以特定比例使用特定組分，教示樹脂組合物提供低介電常數及低耗散因子之特徵，且其可製成可用於印刷電路板之預浸材。其中已提供展示聚苯醚/氰酸酯樹脂之報導，該聚苯醚/氰酸酯

樹脂展現接近0.0055之耗散因子且顯示低於185℃之T_g。

Mori等人之美國專利申請案第20070203308A1號及Yeager等人之美國專利第6,245,841號揭示一種用於電路板、結構複合物、密封樹脂及其類似物中之可固化組合物，其包含至少一種選自由以下各者組成之群之化合物：氰酸酯及氰酸酯預聚物、實質上可溶於甲苯且在固化狀態中實質上不含羥基殘基之阻燃劑及固化催化劑。雖然解決了水分特性之問題，但歸因於高熔體黏度，使用習知程序之加工此產物為困難的。此外，熱塑性塑膠(聚苯醚、烯丙基或液晶聚合物(LCD))僅可溶於外來溶劑(甲苯、二甲苯等)。

Lawrence St.等人之美國專利第5,571,609號揭示一種電基板材料，其包含25體積%至50體積%量之熱固型基質，該熱固型基質包括聚丁二烯或聚異戊二烯樹脂及含不飽和丁二烯或異戊二烯之聚合物；10體積%至40體積%量之玻璃織物；5體積%至60體積%量之粒子填充劑，較佳陶瓷填充劑；阻燃劑及過氧化物固化引發劑。較佳組合物具有18%編織玻璃、41%粒子填充劑及30%熱固型基質。前述組分比率及尤其粒子填充劑之相對高範圍為此發明之重要特徵，因為此填充複合材料產生具有極小黏性之預浸材且可因此容易由操作員處理。不利地，由於缺乏烴之黏著性，此產物不適合於高層數板。

美國專利第7,425,371號揭示一種指定適用於製造高性能預浸材、層壓板及複合材料之熱固型樹脂系統，以及由熱固型樹脂組合物製成的預浸材、層壓板及複合物。參考文獻揭示用SMA改質CE，但此組合物缺乏用於4G及除此之外的其他應用之電學性能，且未給出實例以說明來源於用SMA改質CE的任何益處。大部分電學特性藉由摻合熔融二氧化矽與環氧樹脂、酯、彈性體(諸如SMA)及阻燃劑達成。此外，組合物主張化學摻合產物，而非反應中間體。

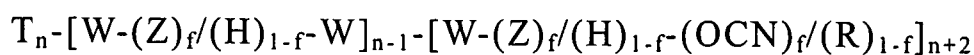
因此，此項技術中仍需要用於高性能層壓板之超低耗損介電性

熱固型樹脂組合物。此項技術中尤其需要超低耗損介電性熱固型樹脂組合物，其用於高性能及高層數之多層印刷電路板(PCB)、預浸材、經樹脂塗佈之銅(RCC)、膜黏著劑、高頻天線罩、射頻(RF)層壓板及由樹脂組合物製成的各種其他複合物中。此項技術中進一步需要適用於但不限於4G及第三代合作夥伴項目(3GPP)的展現極好介電特性之熱固型樹脂組合物。

【發明內容】

本發明提供用於高性能層壓板之超低耗損介電性熱固型樹脂組合物。提供用於高性能及高層數之多層印刷電路板(PCB)、預浸材、經樹脂塗佈之銅(RCC)、膜黏著劑、高頻天線罩、射頻(RF)層壓板及由樹脂組合物製成的各種其他複合物中之超低耗損介電性熱固型樹脂組合物。進一步提供適用於但不限於4G及第三代合作夥伴計劃(3GPP)的展現極好介電特性之熱固型樹脂組合物。

更具體而言，本發明提供一種具有以下形式之熱固型樹脂：

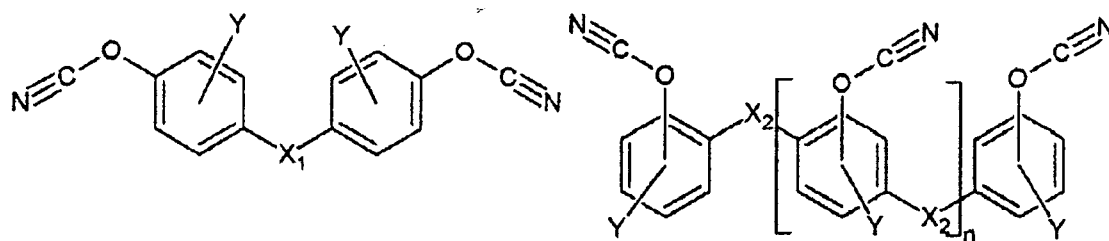


其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率。

本發明經由以下各者之化學連接提供一種熱固型樹脂組合物：

- a. 至少一種氰酸酯組分(A)；
- b. 至少一種反應性中間組分(B)，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；

組分(A)為選自由2,2-雙(4-氰酸基苯基)亞異丙基、雙酚F氰酸酯、Primaset PT樹脂、Primaset LECY及其混合物組成之群之一員。較佳地，組分(A)由下式表示：



其中 X_1 及 X_2 分別表示 R，且 R 為選自由 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、二環戊二烯(DCP)及官能化 DCP 組成之群之一員；n 為大於 1 之整數；及 Y 表示至少一個官能基。

組分 B 為選自由熱塑性塑膠、小有機分子、橡膠及無機/有機金屬聚合物組成之群之反應性改質劑。

【圖式簡單說明】

無

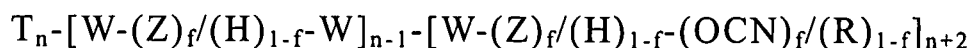
【實施方式】

本發明提供一種適用於但不限於 4G 及第三代合作夥伴項目 (3GPP) 的展現極好介電特性之熱固型樹脂組合物，其為長期演進 (LTE) 標準之主要加強版。進階式 4G-LTE 提供移動功能性之新浪潮，其未來將推進移動速度及品質提昇。相比於 4G-LTE 上之 300 Mbps，進階式 4G-LTE 提供 1 Gbps 波峰資料速率，及比其舊版快達 10 倍至 30 倍之下載速度。此速度僅經由組合新軟體及硬體及新超低 DK/Df 材料才有可能，該新超低 DK/Df 材料在維持信號完整性中其顯著作用。用於 4G LTE 基站之功率放大板及伺服器、網路工具及 Wi-Fi 中之後板需要具有低 Dk/Df 之基板以用於新通信技術。除電學特性以外，提供極好熱、機械及其他物理特性之組合物為此等新技術必要的。本發明提供此等新穎組合物以便解決此等新技術之電學特性。

在本發明中，提供包含至少一種氰酸酯(組分 A)、一或多種可與 CE (組分 A) 進行共聚合之反應性中間體(組分 B) 的熱固型樹脂組合物。此外，本發明之最終組合物可溶於常見有機溶劑。在選擇與 CE

反應以形成熱固型組合物之反應性中間體(組分B)中考慮較低介電性及良好機械特性以及視情況存在之阻燃性特性。當熱塑性塑膠或彈性體改質劑首先與氰酸酯反應而產生新聚合材料時，可獲得均質系統。

本發明之組合物包括：以下形式之氰酸酯樹脂：



其中：

T = 1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；

W = 三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；

Z = 表示本發明之組分A且包含如下文所描述之氰酸酯；

H = 表示本發明之組分B且包含如下文所描述之反應性熱塑性塑膠或其他添加物；

OCN = 氰酸酯端基；

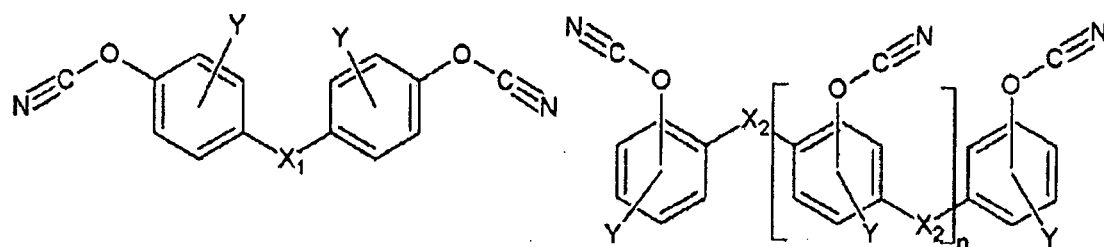
R = 表示組分B之反應性端基，且可包括(但不限於)諸如：OH、SH、NH₂、烯丙基、乙烯基、酚、酸酐及羧酸之基團；

n為大於或等於1之整數；

f為本發明樹脂中之組分A的重量或莫耳分率；

其中Z表示本發明之至少一種氰酸酯(組分A)。

可使用各種CE，包括(但不限於)2,2-雙(4-氰酸基苯基)亞異丙基(以商標名Primaset BADCY購自Lonza)、雙(4-氰酸基-3,5-二甲基苯基)甲烷、氰化酚-二環戊二烯、雙(4-氰酸基苯基)硫醚、雙(4-氰酸基苯基)醚、1,3雙(4-氰酸基苯基-1(1-甲基伸乙基)苯、間苯二酚二氰酸酯、諸如蔡及蒽醌之稠環氰酸酯單體、氟脂族二氰酸酯、雙酚F氰酸酯、Primaset PT樹脂、Primaset LECY及其混合物。



其中： X_1 及 X_2 分別表示至少R、Ar、 SO_2 、O或S。R係選自- $CH(CH_3)$ -、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、二環戊二烯(DCP)及官能化DCP；Ar係選自官能化或非官能化苯、聯苯、萘、酚醛、雙酚A、雙酚A酚醛、雙酚F及雙酚F酚醛； n 為大於1之整數；及Y表示包括(但不限於)氫、脂族基、芳族基或鹵素之官能基。氰酸酯可由任何熟習此項技術者藉由在TEA存在下在低溫下任何酚與氯化氰之反應產生。藉助於本發明經由廣泛實驗已出人意料及意外地發現，在組分B之反應中需要較大分率(50%或更大)之Z以達成樹脂組合物之熱性能。為了達成最佳介電特性，需要20%或更大之B。

表示本發明之組分B之H係選自反應性改質劑。此等添加物包括(但不限於)熱塑性塑膠、小有機分子、橡膠及無機/有機金屬聚合物。添加物上之反應性基團包括(但不限於)羟基、酚基、硫醇基、環氧基、順丁烯二醯亞胺、胺基、硫醇、硫酚及亞磷基。添加物亦可含有包括但限於烯丙基、乙烯基、丙烯酸酯、鹵素、乙氧基、甲氧基及乙炔之二級反應性基團。熱塑性添加物包括(但不限於)分子量在100 g/mol與10,000 g/mol之間的羟基化聚丁二烯(HPBD)，諸如來自Cray Valley之Krasol LBH 2000、Krasol LBH 3000、Krasol LBH-P 2000、Krasol LBH-P 3000、Poly bd R-45HTLO、Poly bd R-20LM；來自Nippon-Soda之G-1000、G-2000、G-3000；氫化羟基化聚丁二烯(HHPBD)，諸如來自Cray Valley之Krasol HLBH-P2000、Krasol HLBH-P3000，GI-1000、GI-2100、GI-3000，及環氧化聚丁二烯及環氧化羟基化聚丁二烯；分子量在100 g/mol至20,000 g/mol之間且包括

極高T_g。用於產生樹脂組合物之組分B具有低介電特性、低水分敏感性、低CTE及良好機械特性。當本發明之樹脂完全固化時，消除了氰酸酯之弱點。諸如烴彈性體之某一組分B可能需要阻燃劑材料以通過層壓板V0。組分B在約5%至50%，較佳約10%至35%，且最佳約20%至35%範圍內。存在的組分B較佳為20%且最佳30%。較佳地，樹脂中各組分之含量包含50 wt%至95 wt%組分A；5 wt%至50 wt%，較佳15 wt%至30 wt%之間的組分B，且可含有至多30 wt%阻燃劑。

本發明之樹脂組合物可經由以下程序製備：

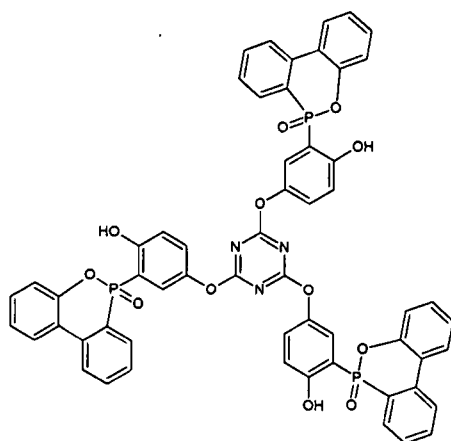
在135°C與200°C之間，較佳175°C與190°C之間加熱所選組分A持續1小時至5小時，較佳2小時至3小時。在下一步驟中，將組分B升溫至130°C且將其添加至組分A中。隨後，將反應混合物加熱至介於100°C與195°C之間，較佳110°C與135°C之間，且將其攪拌以使各組分一起反應。藉由監測樹脂在95°C下之黏度及折射率來追蹤反應進程。當樹脂在95°C下之黏度在100 cP與200,000 cP之間，較佳在2500 cP與90,000 cP時認為反應完成，冷卻該反應以終止反應，從而得到純淨樹脂。或者，一或多種溶劑可視情況併入本發明之新熱固型樹脂組合物中以使反應中止且控制樹脂黏度。

在添加溶劑時，應謹慎小心以確保無相分離且在溶解後獲得均質樹脂。可使用熟習此項技術者已知之適用於與樹脂組合物結合之任何溶劑。尤其適用溶劑包括甲基乙基酮(MEK)、二甲苯、甲苯、DMF及其混合物。MEK為用於本發明之最佳溶劑。若使用，則溶劑以10重量%至60重量%，較佳15重量%至30重量%，且最佳20重量%至25重量%之量存在於熱固型樹脂中。樹脂溶液在室溫下之黏度應在50 cP至1000 cP之間，較佳200 cP至600 cP之間。

本發明之樹脂可在存在或不存在催化劑之情況下藉由加熱固化成固體材料。本發明之組分B不僅改良最終樹脂之物理及電學特性，而

且充當氰酸酯固化之催化劑。因此，本發明之樹脂之固化在相比於習知氰酸酯樹脂顯著降低之溫度下進行。將諸如Novocure-200 (購自Novoset, LLC, NJ)之ppm含量金屬錯合物鹽添加至本發明進一步降低固化溫度且縮短固化時間。

舉例而言，本發明中之樹脂可在120°C與190°C之間加熱30分鐘至240分鐘，較佳在150°C與175°C之間加熱60分鐘至180分鐘。隨後，本發明可在200°C與235°C之間加熱30分鐘至240分鐘，較佳在220°C與235°C之間加熱30分鐘至120分鐘。另外，主題樹脂可在245°C與260°C之間的溫度下進一步後固化30分鐘至180分鐘。當完全固化時，本發明之樹脂產生具有介於180°C與400°C之間的玻璃轉移溫度(T_g)及介於200°C與500°C之間的 $\tan \delta$ 之固體熱固型材料。本發明之熱固型樹脂組合物可與例如(但不限於)環氧樹脂、SMA、PPO、APPE填充劑、作為介電性填充劑之固化CE或新樹脂組合物、催化劑及一或多種阻燃劑一起調配。最常見商用阻燃劑將適用於新組合物。此外，由樹脂組合物製成的樹脂層壓板可在無鹵化阻燃劑之情況下，使用反應性磷阻燃劑(諸如Fyrol-PMP、DOPO、DOPO-HQ、Nofia或以下結構)以及非反應性亞磷阻燃劑製成Vo。



視情況將一或多種催化劑添加至本發明之熱固型樹脂組合物中以提高固化速率。所選催化劑可適用於CE固化，諸如乙醯基丙酮酸鈷或乙醯基丙酮酸銅、辛酸鈷或辛酸銅等或其混合物。視本發明樹脂

將100.1846 g BADCy (購自Lonza)加熱至190℃且攪拌2小時以降低結晶度。反應混合物冷卻至175℃且分兩次添加43.2751 g 2° HPBD。在添加第一20.3303 g之後，反應混合物之溫度下降至158℃，將混合物加熱至160℃至170℃，且添加第二22.3303 g 2° HPBD (使溫度下降至138℃)。將混合物加熱回至173℃，且在95℃下在600 cP時終止反應。

實例2

在室溫下組合8.8653 g BADCy與3.7820 g 2° HPBD，且緩慢升溫至130℃。在此溫度下攪拌反應混合物直至達到樹脂黏度在95℃下為720 cP。將樹脂倒入容器中且允許冷卻至室溫。使固體樹脂熔化且以250 psi在壓板之間壓製。在150℃下，用novoCure (150 ppm活性金屬)固化樹脂45分鐘，隨後在235℃下固化2小時，隨後在260℃下後固化2小時。Tg = 241℃

實例3

在室溫下組合4.9072 g BADCy、6.0641 g METHYLCy (購自Lonza)及4.7156 g 2° HPBD以形成白色漿液。將漿液加熱至184℃以使氰酸酯熔化且引發反應。當樹脂黏度在95℃下達到1200 cP時，藉由冷卻至室溫終止反應。

實例4

在室溫下將7.928 g BADCy、0.2261 g SMA及3.2855 g 2° HPBD組合為漿液。使漿液升溫至150℃且攪拌直至SMA溶解。隨後，將反應混合物加熱至180℃且繼續反應直至達到黏度在95℃下為5000 cP。冷卻至室溫得到黏性最終產物。在150℃下固化純淨樹脂2小時，隨後在235℃下固化2小時，隨後在260℃下後固化2小時。Tg = 167℃。

實例5

在室溫下組合7.9728 g BADCy、1.10191 g SAM、2.0948 g 2°

在1 L反應鍋中將800 g BADCy加熱至130℃，此時在攪拌下添加200 g HPBD。將此混合物加熱至195℃並攪拌。當樹脂黏度在95℃下為6000時終止反應。在150℃下固化樹脂2小時，隨後在235℃下固化2小時，且在250℃下後固化2小時。T_g = 241℃

實例11

在1 L反應鍋中將800 g METHYLCy加熱至130℃，此時在攪拌下添加200 g 1° HPBD。將此混合物加熱至140℃且攪拌直至樹脂黏度在95℃下達到9281 cP。自加熱移除反應混合物且允許冷卻至室溫，得到澄清、橙色、黏性材料。

實例12

在1 L反應鍋中將800 g PT-30 (購自Lonza) 加熱至130℃，此時在攪拌下添加200 g HPBD。在120℃與195℃之間加熱此混合物且攪拌。當樹脂黏度在95℃下為12 000 cP時終止反應。

實例13

在1 L反應鍋中將800 g BADCy加熱至介於175℃與195℃之間持續2小時，此時冷卻該反應至130℃且在攪拌下添加200 g HPBD (升溫至130℃)。在120℃與135℃之間加熱此混合物且攪拌。當樹脂黏度在95℃下為介於12 000 cP時終止反應。用novocure-200 (150 ppm活性金屬)在150℃下固化樹脂2小時，隨後在235℃下固化2小時，且在250℃下後固化2小時。T_g = 280℃

實例14

在1 L反應鍋中將800 g BADCy加熱至130℃，此時在攪拌下添加200 g 聚矽氧烷。在120℃與155℃之間加熱此混合物且攪拌。當樹脂黏度在95℃下為介於5000 cP時終止反應。冷卻該反應至90℃，且添加MEK以產生固體含量為85%且樹脂黏度為110 cP之略微混濁黃色樹脂溶液。在150℃下固化樹脂2小時，隨後在235℃下固化2小時，且在

250°C 下後固化2小時。T_g = 234°C

實例15

在1 L反應鍋中將800 g METHYLCy加熱至130°C，此時在攪拌下添加200 g聚矽氧烷。在120°C與155°C之間加熱此混合物且攪拌。當樹脂黏度在95°C下在500 cP與30 000 cP之間時終止反應。在150°C下固化樹脂2小時，隨後在235°C下固化2小時，且在250°C下後固化2小時。T_g = 240°C

實例16

在1 L反應鍋中將800 g DT-4000加熱至130°C，此時在攪拌下添加200 g聚矽氧烷。在120°C與155°C之間加熱此混合物且攪拌。當樹脂黏度在95°C下為5425 cP時終止反應。冷卻該反應至95°C且添加MEK以產生澄清深色樹脂溶液。

實例17

在1 L反應鍋中將800 g BADCy加熱至155°C，此時在攪拌下添加200 g含氟聚合物。將此混合物加熱至155°C且攪拌。當樹脂黏度在95°C下為2500 cP時終止反應。在150°C下固化樹脂2小時，隨後在235°C下固化2小時，且在250°C下後固化2小時。T_g = 266°C。

實例18

在1 L反應鍋中將800 g METHYLCy加熱至155°C，此時在攪拌下添加200 g含氟聚合物。將此混合物加熱至165°C且攪拌。當樹脂黏度在95°C下為介於8000 cP時終止反應。在150°C下固化樹脂2小時，隨後在235°C下固化2小時，且在250°C下後固化2小時。T_g = 241°C。

實例19

在1 L反應鍋中組合700 g BADCy與300 g cardinol且在攪拌下加熱至110°C。當樹脂黏度在95°C下為7250 cP時終止反應。

實例20

在1 L反應鍋中組合800 g BADCy與200 g DHE且在攪拌下加熱至110℃。當樹脂黏度在95℃下為2125 cP時終止反應，且允許冷卻至95℃且添加MEK以得到澄清溶液。

因此，在十分充分詳細描述本發明之後，應理解不必絕對遵循此類細節，但熟習此項技術者可意識到其他變化及修飾，並且其均落在由附加申請專利範圍所界定的本發明之範疇內。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：103138232

※ 申請日：103/11/04

※IPC 分類：

C08G 73/06 (2006.01)

C08L 79/04 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

H01L 21/76 (2006.01)

H05K 3/46 (2006.01)

【發明名稱】

超低耗損之介電性熱固型樹脂組合物及其製造的高性能層壓板

ULTRA LOW LOSS DIELECTRIC THERMOSETTING RESIN

COMPOSITIONS AND HIGH PERFORMANCE LAMINATES

MANUFACTURED THEREFROM

【中文】

本發明係關於一種超低耗損介電性熱固型樹脂組合物，其具有至少一種氰酸酯組分(A)及至少一種能夠與該組分(A)共聚合之反應性中間組分(B)。本發明為一種以下形式之氰酸酯樹脂： $T_n-[W-(Z)_f(H)_{1-f}]_{n-1}-[W-(Z)_f(H)_{1-f}(OCN)_f(R)_{1-f}]_{n+2}$ ，其中T為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；W為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；Z為組分(A)；H為組分(B)；OCN為氰酸酯端基；R為組分B之反應性端基；n為大於或等於1之整數；及f為組分A之重量或莫耳分率。該組合物展現極好介電特性且產生用於高層數之多層印刷電路板(PCB)、預浸材、經樹脂塗佈之銅(RCC)、膜黏著劑、高頻天線罩、射頻(RF)層壓板及各種複合物中之高性能層壓板。

【英文】

A ultra low loss dielectric thermosetting resin composition has at least one cyanate ester component (A) and at least one reactive intermediate component (B) that is capable of copolymerization with said component (A). The invention is a cyanate ester resin of the form: $T_n-[W-(Z)_f(H)_{1-f}-W]_{n-1}-[W-(Z)_f(H)_{1-f}-(OCN)_f(R)_{1-f}]_{n+2}$, wherein T is a 1, 3, 5-substituted-triazine moiety (C_3N_3); W is a linking atom between triazine and either component A or component B; Z is component (A); H is component (B); OCN is a cyanate ester end group; R is a reactive end group of component B; n is an integer greater than or equal to 1; and f is a weight or mole fraction of component A. The composition exhibits excellent dielectric properties and yields a high performance laminate for use in high layer count, multilayer printed circuit board (PCB), prepregs, resin coated copper (RCC), film adhesives, high frequency radomes, radio frequency (RF) laminates and various composites.

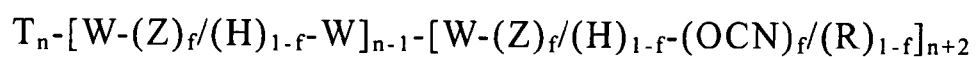
【代表圖】

【本案指定代表圖】：(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



100 g/mol至20,000 g/mol且每分子羥基或環氧基至少2個官能基之反應性聚二甲基矽氧烷(PDMS)，諸如Siltech之Silmer OH C50；OH J10；OH Di-10；OH Di-50；EP C50；EP J10；Di-50；EP Di-100；或含有3%至9%之間的OH官能基之聚甲基苯基矽氧烷，諸如Wacker之silres 604。反應性氟改質劑包括(但不限於)經氟化之熱塑性塑膠，諸如反應性聚偏二氟乙烯(PVDF)、經改質之氟乙烯乙烯基醚(FEVE) (諸如Lumiflon)及經氟化之烴(諸如(但不限於) $\text{HO}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{OH}$ ，其中 n 為 ≥ 1 之整數)。其他反應性改質劑包括Cardinol、酚封端的聚苯基磷酸酯(Fyrol-PMP，Nofia)、DOPO、Dantocol、DHE (來自Lonza)、矽氮烷及反應性聚磷氮烯(諸如經酚改質之聚仲苯基磷氮烯、 OCN-R-NCO 及其預聚物；PPO衍生物(諸如來自Sabir之SA-900及SA-9000、來自Lonza之Primaset™ PPI-600))。

此前所揭示及使用之組合物及方法已展示由於兩種物質之間的不相容性，液態羥基化聚丁二烯無法改質氰酸酯。如先前所描述，此導致樹脂中顯著相分離，及固化材料中降低之熱及電學特性。然而，藉助於本發明經由廣泛實驗已出人意料及意外地發現，在HPBD之恰當比率及結構下，可製備具有高 T_g 及低介電特性之均質樹脂及固化材料。在本發明中，當液態HPBD用作組分B時，其包含羥基官能度在2與3之間(較佳2)且分子量在500 Da與100,000 Da之間(較佳1000 Da與5000 Da之間)，並且多分散性在1與3之間(較佳1與2.5之間)之線性及分支液態HPBD(較佳線性HPBD)。此外，液態HPBD必須具有1°醇或2°醇端基，較佳1°醇與組分A反應。為達成最佳特性，液態HPBD當用作組分B時應具有10%至90%之間，較佳20%至75%之間的1,2乙烯基及3:1至1.8:1之間的1,4-反式基團與1,4-順式基團比率。

出人意料及意外地，所用組分B具有極低 T_g ，但意外地發現在恰當選擇之組分A與組分B之比率下，本發明之反應產物或組合物產生

組合物而定，其他視情況選用之催化劑可包括諸如過氧化二異丙苯之自由基催化劑，視所用催化劑而定，催化劑含量在ppm含量至小於3 wt%範圍內。

本發明之熱固型樹脂組合物亦提供具有或不具有黏性之預浸材。組合物尤其適用於製備不具相分離之具有超低介電常數及超低介電耗損之高T_g層壓板。此等電學特性幫助解決高速類比及數位電路應用碰到的信號速度及信號完整性問題。較佳者，該介電常數及介電耗損[DK/Df]視組分(A)與組分(B)之重量百分比比率而定。再者，較佳的是將預浸材/預浸漬複合纖維轉化成層壓板，其中一或多個預浸材層堆疊在導電箔片之一或多個薄片之間。於另一態樣中，該介電常數(DK)及介電耗損(Df)在3 GHz至10 GHz範圍內 $< 2.2/0.0008$ 且該組分(B)具有大於35%之重量百分比。

本發明之熱固型樹脂組合物適用於在存在或不存在溶劑之情況下在連續法中製造預浸材。本發明組合物之黏度可針對熱/熔化預浸材調節，且為預浸材生產節約大量成本。預浸材一般使用包括(但不限於)編織玻璃氈、碳、克維拉(Kevlar)、spectra、芳族醯胺或石英纖維之核心材料製造。熱固型樹脂組合物亦可直接塗佈至用於堆積PCB之任何聚合膜。其亦可使用槽模或用於經樹脂塗佈之銅(RCC)之其他相關塗佈技術直接塗佈至銅。

由本發明組合物製成的預浸材材料可轉化成層壓板。層壓製程通常遵循在導電箔片(諸如銅箔片)之一或多個薄片之間堆疊一或多個預浸材層。此製程常常描述為銅覆層層壓板(CCL)且一般為一般熟習此項技術者所熟知。施加於預浸材堆疊之壓力及溫度使得層壓板形成。由本發明製得之層壓板展現高T_g而無任何相分離。視當前發明之組合物而定，亦有可能製備具有可觀可撓性之中度T_g (> 150°C)之層壓板。可撓性層壓板極適用於各種可彎曲電子裝置。

實例1至實例20：

呈現以下實例以提供本發明之更完整理解。所闡述的說明本發明之原理及實踐的特定技術、條件、材料、比例及報告資料為例示性的且不應解釋為限制本發明之範疇。

實例1

HPBD，且加熱至174℃以在攪拌下溶解所有材料且引發反應。隨後，將溫度降低至137℃，且攪拌8.5小時以得到最終黏性半固體材料。

實例6

在室溫下組合8.6658 g DT4000 (購自Lonza)與5.8277 g 2° HPBD且加熱至160℃以將HPBD溶解至熔融DT4000中。隨後，在180℃與195℃之間加熱反應混合物且攪拌直至達到樹脂黏度在95℃下為700 cP。

實例7

在室溫下組合212.0447 g BADCy與53.1177 g 1° HPBD且加熱至150℃以使CE熔化且與HPBD組合。在此溫度下攪拌反應混合物8.5小時。當樹脂黏度在95℃下達到7658 cP時，允許冷卻樹脂至100℃，且添加MEK以產生黏度為400 cP、固體含量為75%之樹脂溶液。

實例8

在室溫下組合309.8981 g BADCy與77.8439 g 1° HPBD以形成漿液。隨後，將反應混合物加熱至182℃持續1.5小時。將溫度降低至153℃持續另外2.5小時。當樹脂黏度在95℃下達到4545 cP時，自加熱移除反應混合物，且允許冷卻至100℃且添加MEK以產生固體含量為80%且黏度在25℃下為450 cP之樹脂溶液。

實例9

在攪拌下將11.0493 g DT4000及78.5732 g 1° HPBD加熱至170℃以將HPBD溶解至DT4000中，產生澄清溶液。在溫度下攪拌反應直至樹脂黏度在95℃下達到2444.19，此時自加熱移除反應物且允許達到95℃。在冷卻後，樹脂開始混濁。添加MEK產生澄清深褐色溶液。在150℃下固化樹脂2小時，隨後在235℃下固化2小時，且在250℃下後固化2小時。T_g = 143℃

實例10

申請專利範圍

1. 一種熱固型樹脂組合物，其具有以下形式：

$$T_n-[W-(Z)_f/(H)_{1-f}-W]_{n-1}-[W-(Z)_f/(H)_{1-f}-(OCN)_f/(R)_{1-f}]_{n+2}$$

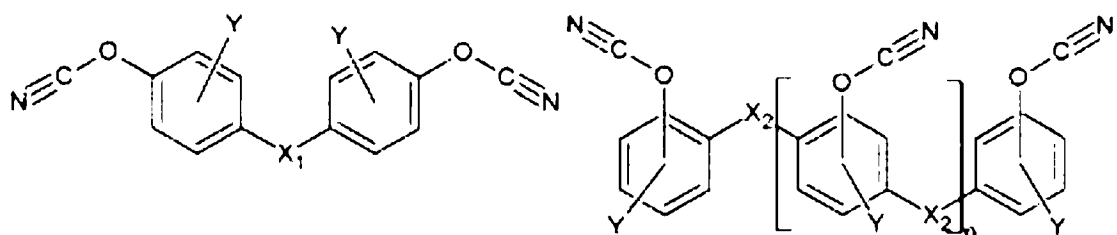
其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率；

其中該熱固型樹脂組合物藉由以下各者之間的化學反應而形成：

- a. 50 wt%至95 wt%之至少一種氰酸酯組分(A)；
 - b. 5 wt%至50 wt%之至少一種反應性中間組分(B)，其包含經基化聚丁二烯(HPBD)，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；
- 且

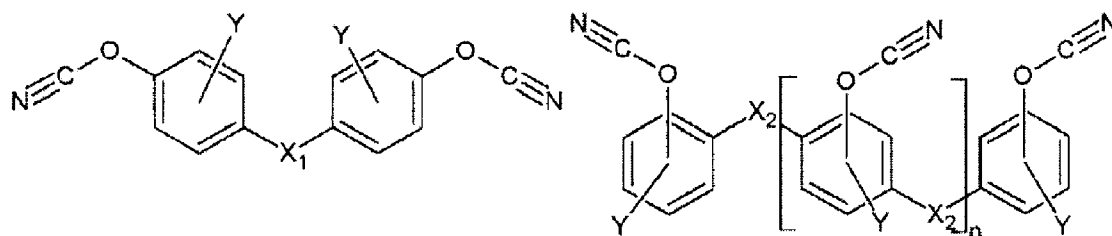
該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成。

2. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其中該組分(A)為選自由以下各者組成之群之一員：2,2-雙(4-氰酸基苯基)亞異丙基、雙酚F氰酸酯、雙酚E氰酸酯、雙酚M氰酸酯、氧基二酚之二氰酸酯、間苯二酚氰酸酯、氰化酚醛、氰化酚-二環戊二烯、二苯基氰酸酯、萘酚芳烷基氰酸酯及其混合物。
3. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其中該組分(A)由下式定義



其中 X_1 及 X_2 分別表示 R ，且 R 為選自由 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、二環戊二烯(DCP)及官能化DCP組成之群之一員； n 為大於1之整數；及 Y 表示至少一個官能基。

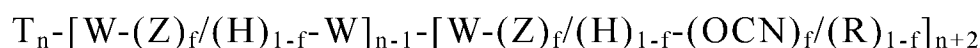
4. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其中該組分(A)由下式定義



其中 X_1 及 X_2 分別表示至少烷基團 R ，其選自由 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、二環戊二烯(DCP)及官能化DCP組成之群；芳香基團 Ar ，其選自由官能化或非官能化苯、聯苯、萘、酚醛、雙酚A、雙酚A酚醛、雙酚F及雙酚F酚醛組成之群； SO_2 ； O 或 S ； n 為大於1之整數；及 Y 表示至少一個官能基，其選自由氫、脂族基、芳族基及鹵素組成之群。

5. 如請求項4之熱固型樹脂組合物，其中該 X_2 為 R 、 Ar 、 SO_2 、 O 或 S 。
6. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其中該羥基化聚丁二烯(HPBD)具有在100 g/mol與10 000 g/mol之間的分子量。
7. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其中 R 為選自由 OH 、 SH 、 NH_2 、烯丙基、乙烯基、酚、酸酐、羧酸及乙炔組成之群之一員。
8. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其中組分B在約20 wt%至35 wt%範圍內。
9. 如請求項1之熱固型樹脂組合物，其進一步包含至多30 wt%阻燃劑。
10. 一種具有介電常數及低介電耗損之熱固型樹脂組合物，其用於

高速類比及數位電路應用所用之多層印刷電路板中，該熱固型樹脂組合物包含：



其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率；

其中該熱固型樹脂組合物藉由以下各者之間的化學反應而形成：

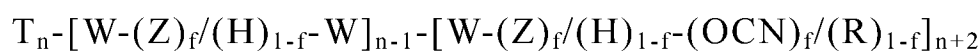
- a. 50 wt%至95 wt%之至少一種氰酸酯組分(A)；
- b. 5 wt%至50 wt%之至少一種反應性中間組分(B)，其包含經基化聚丁二烯(HPBD)，該組分B能夠與該組分(A)共聚合，且

該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成；

其中該介電常數(DK)及介電耗損(Df)視組分(A)與組分(B)之重量百分比比率而定。

11. 如請求項10之熱固型樹脂組合物，其中該熱固型樹脂組合物用於預浸材/預浸漬複合纖維及黏著劑。
12. 如請求項11之熱固型樹脂組合物，其中將該等預浸材/預浸漬複合纖維轉化成層壓板，其中一或多個預浸材層堆疊在導電箔片之一或多個薄片之間。
13. 如請求項10至12中任一項之熱固型樹脂組合物，其中該介電常數(DK)及介電耗損(Df)在3 GHz至10 GHz範圍內< 2.2/0.0008且該組分(B)具有大於35%之重量百分比。
14. 一種製造熱固型樹脂組合物之方法，其包含以下步驟：

- a. 選擇至少一種氰酸酯組分(A)；
- b. 將該組分(A)加熱至所給出溫度介於130°C與200°C之間持續1小時至5小時；
- c. 選擇至少一種反應性中間組分(B)，其包含經基化聚丁二烯(HPBD)，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；
- d. 將組分(B)添加至組分(A)中以形成反應混合物；
- e. 加熱該反應混合物至介於100°C與195°C之間之溫度且攪拌該反應混合物以使組分一起反應以形成樹脂；
- f. 藉由監測該樹脂在反應溫度下之黏度及折射率來監測該反應之進程，當該樹脂在該反應溫度下之該黏度在100 cP與200,000 cP之間時，該反應完成，其中冷卻該樹脂以終止該反應以產生以下形式之均質樹脂：



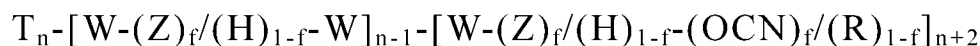
其中T為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；W為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；Z為組分(A)；H為組分(B)；OCN為氰酸酯端基；R為組分B之反應性端基；n為大於或等於1之整數；及f為組分A之重量或莫耳分率；

該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成。

15. 如請求項14之製造熱固型樹脂組合物之方法，其中在步驟d.中，該組分(B)於添加至組分(A)之前係先加熱至約130°C。
16. 如請求項14或15之製造熱固型樹脂組合物之方法，其中當該樹脂在95°C下之該黏度在100 cP與200,000 cP之間時，該樹脂完成。
17. 如請求項14或15之製造熱固型樹脂組合物之方法，其中當該樹

脂組合物溶解於溶劑以形成樹脂溶液時，該樹脂溶液在室溫下具有範圍在50 cP至1000 cP之間的黏度。

18. 一種熱固型樹脂組合物，其具有以下形式：



其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率；

其中該熱固型樹脂組合物藉由以下各者之間的化學反應而形成：

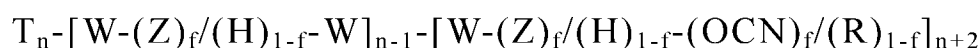
a. 50 wt%至95 wt%之至少一種氰酸酯組分(A)；

b. 5 wt%至50 wt%之至少一種反應性中間組分(B)，其包含反應性聚二甲基矽氧烷(PDMS)，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；且

該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成。

19. 如請求項18之熱固型樹脂組合物，其中該反應性聚二甲基矽氧烷(PDMS)具有100至20,000 g/mol的分子量，且每分子至少2個羥基或環氧基官能基。

20. 一種熱固型樹脂組合物，其具有以下形式：



其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率；

其中該熱固型樹脂組合物藉由以下各者之間的化學反應而形成

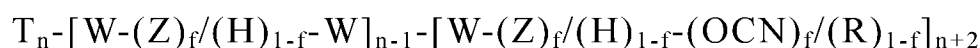
成：

a. 50 wt%至95 wt%之至少一種氰酸酯組分(A)；

b. 5 wt%至50 wt%之至少一種反應性中間組分(B)，其包含含有3%至9%的OH官能基之聚甲基苯基矽氧烷，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；且

該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成。

21. 一種熱固型樹脂組合物，其具有以下形式：



其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率；

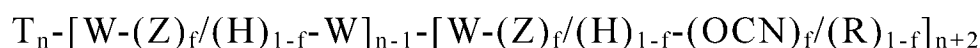
其中該熱固型樹脂組合物藉由以下各者之間的化學反應而形成：

a. 50 wt%至95 wt%之至少一種氰酸酯組分(A)；

b. 5 wt%至50 wt%之至少一種反應性中間組分(B)，其包含氫化羥基化聚丁二烯(HHPBD)，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；且

該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成。

22. 一種熱固型樹脂組合物，其具有以下形式：



其中「T」為1,3,5-經取代之三嗪部分(C₃N₃)；「W」為三嗪與組分A或組分B之間的鍵聯原子；「Z」為組分(A)；「H」為組分(B)；「OCN」為氰酸酯端基；「R」為組分B之反應性端基；「n」

為大於或等於1之整數；及「f」為組分A之重量或莫耳分率；

其中該熱固型樹脂組合物藉由以下各者之間的化學反應而形成：

a. 50 wt%至95 wt%之至少一種氰酸酯組分(A)；

b. 5 wt%至50 wt%之至少一種反應性中間組分(B)，其包含經氟化之熱塑性塑膠、經改質之氟乙烯乙烯基醚(FEVE)及經氟化之烴，該組分B能夠與該組分(A)共聚合；且

該熱固型樹脂組合物為純淨的均質樹脂，其實質上係由包含藉由三嗪部分結合之組分(A)及組分(B)的三嗪共聚物所組成。

23. 如請求項22之熱固型樹脂組合物，其中該經氟化之熱塑性塑膠包含反應性聚偏二氟乙烯(PVDF)；該經改質之氟乙烯乙烯基醚(FEVE)包含Lumiflon；及該經氟化之烴包含HO-(CF₂CF₂)_n-OH，其中n為≥1之整數。