



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201431950 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102142984

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L71/12 (2006.01)

C08G65/48 (2006.01)

C08F290/06 (2006.01)

C08J3/09 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

B05D1/18 (2006.01)

B05D7/14 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

H01K1/02 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/27 中國大陸

201210492434.9

(71)申請人：廣東生益科技股份有限公司 (中國大陸) (CN)

中國大陸

(72)發明人：陳廣兵 (CN)；曾憲平 (CN)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

一種樹脂組合物及其用途

(57)摘要

本發明公開了一種樹脂組合物，所述樹脂組合物包括：改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物。本發明還公開了採用如上所述的樹脂組合物製備高頻電路基板的製備方法以及由該方法製備得到的高頻電路基板。本發明所述高頻電路基板具有高的玻璃化轉變溫度，高的熱分解溫度，高的層間黏合力，低介電常數及低介質損耗正切，非常適合作為高頻電子設備的電路基板。

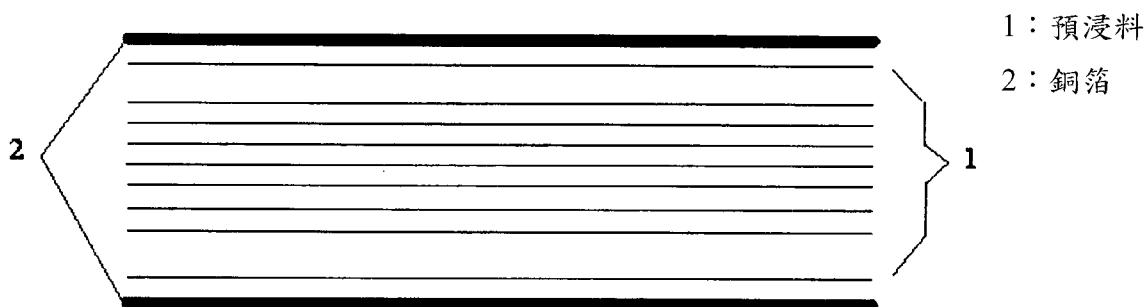


圖 1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201431950 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102142984

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C08L71/12 (2006.01)

C08G65/48 (2006.01)

C08F290/06 (2006.01)

C08J3/09 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

B05D1/18 (2006.01)

B05D7/14 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

H01K1/02 (2006.01)

(30)優先權：2012/11/27 中國大陸

201210492434.9

(71)申請人：廣東生益科技股份有限公司 (中國大陸) (CN)

中國大陸

(72)發明人：陳廣兵 (CN)；曾憲平 (CN)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 37 頁

(54)名稱

一種樹脂組合物及其用途

(57)摘要

本發明公開了一種樹脂組合物，所述樹脂組合物包括：改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物。本發明還公開了採用如上所述的樹脂組合物製備高頻電路基板的製備方法以及由該方法製備得到的高頻電路基板。本發明所述高頻電路基板具有高的玻璃化轉變溫度，高的熱分解溫度，高的層間黏合力，低介電常數及低介質損耗正切，非常適合作為高頻電子設備的電路基板。

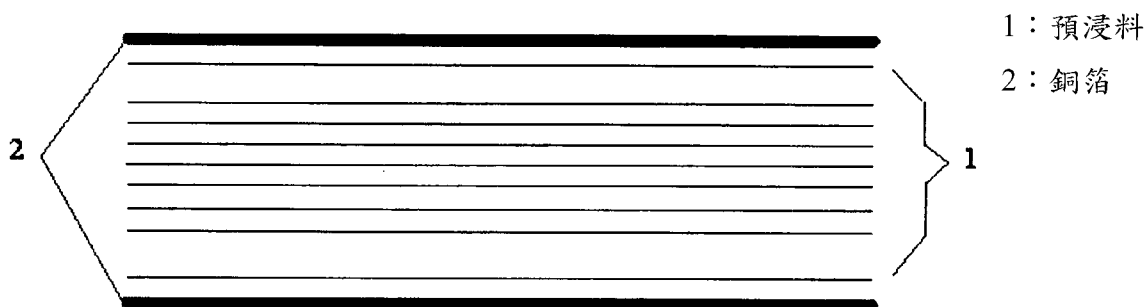


圖 1

發明摘要

C08L71/12(2006.01)
C08G65/48(2006.01)
C08F290/06(2006.01)
C08J3/09(2006.01)
C08J5/24(2006.01)
B05D1/18(2006.01)
B05D7/14(2006.01)
H05K1/03(2006.01)
H05K1/02(2006.01)

※ 申請案號：102142984

※ 申請日：102.11.26

※IPC 分類：

【發明名稱】一種樹脂組合物及其用途

【中文】

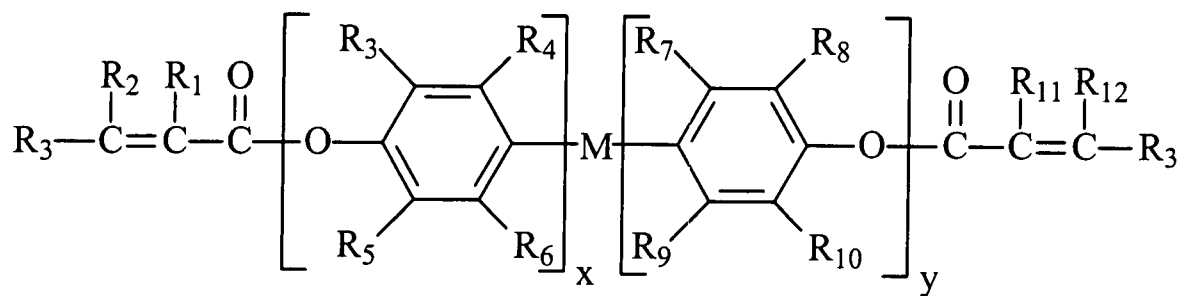
本發明公開了一種樹脂組合物，所述樹脂組合物包括：改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物。本發明還公開了採用如上所述的樹脂組合物製備高頻電路基板的製備方法以及由該方法製備得到的高頻電路基板。本發明所述高頻電路基板具有高的玻璃化轉變溫度，高的熱分解溫度，高的層間黏合力，低介電常數及低介質損耗正切，非常適合作為高頻電子設備的電路基板。

【英文】

【本代表圖之符號簡單說明】：

2.....銅箔

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(R1~R12、x、y 及 M 的定義如說明書所述)

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】 一種樹脂組合物及其用途

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種樹脂組合物，具體地，本發明涉及一種樹脂組合物及其在高頻電路基板中的應用。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著電子資訊技術的發展，電子設備安裝的小型化、高密度化，資訊的大容量化、高頻化，對電路基板的耐熱性、吸水性、耐化學性、機械性能、尺寸穩定性、介電性能等綜合性能提出了更高的要求。

【0003】 就介電性能而言，在高頻電路中，信號的傳輸速率與絕緣材料介質常數 D_k 的關係為：絕緣材料介質常數 D_k 越低，信號傳輸速率越快。因此要實現信號傳輸速率的高速化，必須開發低介電常數的基板。隨著信號頻率的高頻化，基板中信號的損耗不能再忽略不計。信號損耗與頻率、介電常數 D_k 、介質損耗因數 D_f 的關係為：基板介電常數 D_k 越小、介質損耗因數 D_f 越小，信號損失就越小。因此開發具有低的介質常數 D_k 及低的介質損耗因數 D_f ，且耐熱性能良好的高頻電路基板，成為 CCL 廠家共同關注的研發方向。

【0004】 聚苯醚樹脂分子結構中含有大量的苯環結構，

且無強極性基團，賦予了聚苯醚樹脂優異的性能，如玻璃化轉變溫度高、尺寸穩定性好、線性膨脹係數小、吸水率低，尤其是出色的低介電常數、低介電損耗。但聚苯醚作為熱塑性的樹脂，存在樹脂熔點高，加工性能欠佳，耐溶劑性能差等缺點。聚苯醚出色的物理性能、耐熱性能、化學性能及電性能等吸引著世界各大公司等對其進行改質，並取得了一定的成果。如在聚苯醚分子鏈端或側鏈引入活性基團，使之成為熱固性樹脂。該樹脂熱固化後具有優異的耐熱、介電等綜合性能，成為製備高頻電路基板理想材料。

【0005】 分子鏈末端或側鏈帶有活性基團可固化的改質聚苯醚樹脂，在高頻電路基板中的應用方式一般為與交聯劑配合組成樹脂組合物。交聯劑帶有可與改質聚苯醚反應的活性基團。根據文獻調研，對於帶有 $C=C$ 雙鍵的改質聚苯醚，通常採用的交聯劑有聚丁二烯、丁二烯苯乙烯共聚物等。

【0006】 CN 101370866A 採用聚苯醚、丁二烯及雙馬來醯亞胺樹脂組合物，製備高頻電路基板。雖然板材的介電等綜合性能優秀，但丁二烯會降低板材的耐熱性能。

【0007】 CN 102161823 採用改質聚苯醚、改質的帶有極性基團的聚丁二烯或改質的帶有極性基團的丁二烯與苯乙烯共聚物樹脂組合物，製備高頻電路基板。雖然板材的綜合性能優秀，但聚丁二烯或丁二烯與苯乙烯共聚物降低了板材的耐熱性能及層間黏結力。而且，其分子鏈上帶有極

性基團，導致基板存在吸水率增大、介電性能惡化的問題。

【發明內容】

【0008】 針對現有技術中存在的問題，本發明的目的之一在於提供一種樹脂組合物，該熱固性樹脂組合物具有低的介質常數 D_k 及低的介質損耗因數 D_f ，耐熱性能、吸濕性能優異等，滿足了高頻電路基板對介電性能、耐熱性能以及層間黏合力等性能的要求，可用於製備高頻電路基板。

【0009】 爲了達到上述目的，本發明採用了如下技術方案：

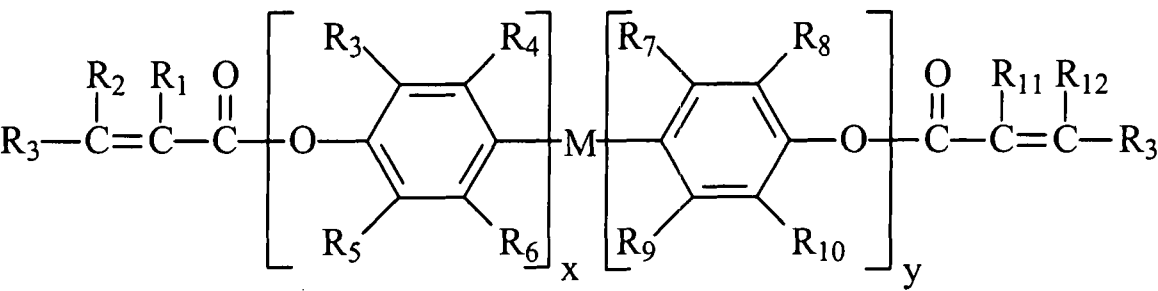
【0010】 一種樹脂組合物，包括改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物。

【0011】 所述改質聚苯醚樹脂，在室溫狀態下爲粉末狀的固體熱固性樹脂，其兩端帶有活性的不飽和雙鍵，在固化引發劑存在條件下，可進行自由基聚合固化，得到耐熱性、尺寸穩定性、低吸水率和介電性能等綜合性能均十分優異的熱固性樹脂。

【0012】 採用含有不飽和雙鍵的有機矽化合物作爲改質聚苯醚的交聯劑，樹脂組合物固化後交聯密度大，可提供高頻電路基板的高玻璃化轉變溫度。而且，含有不飽和雙鍵的有機矽化合物不含極性基團，可保證高頻電路基板低的吸水率及優異的介電性能。有機矽化合物耐熱性好，可提供高頻電路基板優異的耐熱性能，並且，所製備得到的高頻電路基板層間黏合力高，可提高基板的可靠性。

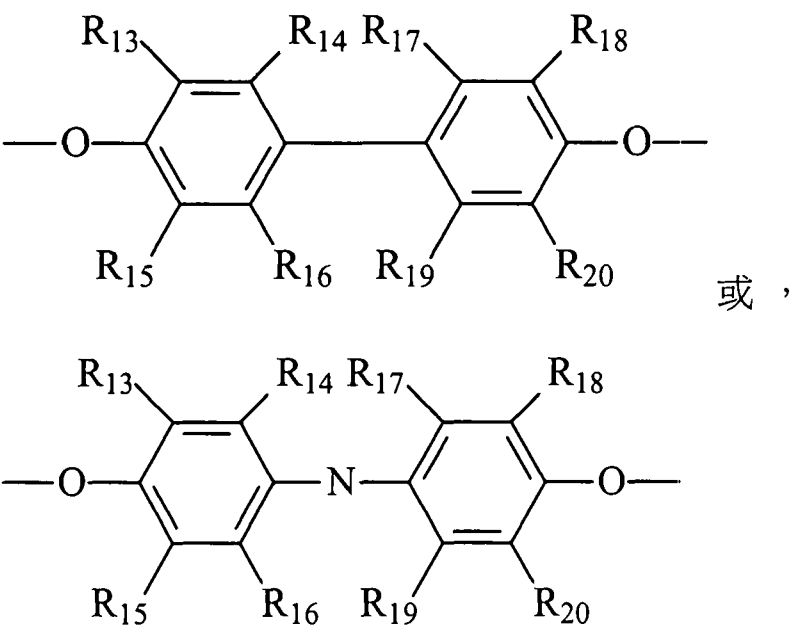
【0013】 改質聚苯醚樹脂具有優異的低介電常數及低介質損耗正切等性能，採用含有不飽和雙鍵的有機矽化合物作為改質聚苯醚樹脂的交聯劑，所製備的高頻電路基板介電性能、吸水性、PCT 性能等綜合性能良好。與聚丁二烯、丁苯共聚物作為交聯劑相比，基板有更高的耐熱性且基板有更高的層間黏合力。

【0014】 優選地，所述改質聚苯醚樹脂具有如下結構：



【0015】 其中， $0 \leq x \leq 100$ ， $0 \leq y \leq 100$ ， $2 \leq x+y \leq 100$ ，且 x 和 y 不同時為 0。示例性的有 $15 < x+y < 30$ ， $25 < x+y < 40$ ， $30 < x+y < 55$ ， $60 < x+y < 85$ ， $80 < x+y < 98$ 等。

【0016】 M 選自：



【0017】 N 選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-CS-、-SO₂-或

-C(CH₃)₂-中的任意一種。

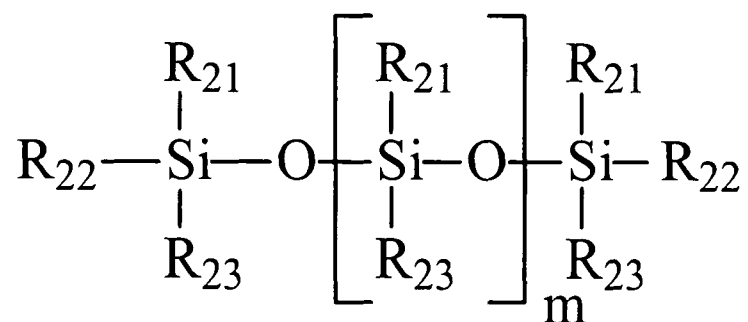
【0018】 R₃、R₅、R₈、R₁₀、R₁₃、R₁₅、R₁₈和R₂₀均獨立地選自取代或未取代的C1~C8直鏈烷基、取代或未取代的C1~C8支鏈烷基或取代或未取代的苯基中的任意一種。

【0019】 R₄、R₆、R₇、R₉、R₁₄、R₁₆、R₁₇和R₁₉均獨立地選自氫原子、取代或未取代的C1~C8直鏈烷基、取代或未取代的C1~C8支鏈烷基或取代或未取代的苯基中的任意一種。

【0020】 R₁、R₂、R₁₁、R₁₂均獨立地選自取代或未取代的C1~C8直鏈烷基、取代或未取代的C1~C8支鏈烷基的任意一種。

【0021】 優選地，所述改質聚苯醚樹脂的數均分子量為500~10000 g/mol，優選800~8000 g/mol，進一步優選1000~7000 g/mol。

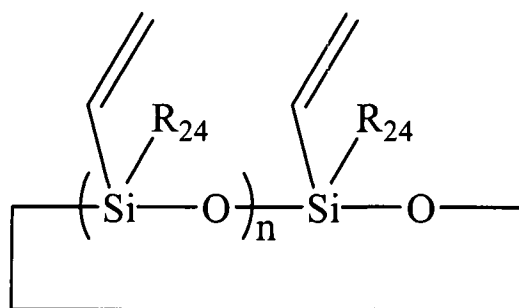
【0022】 所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物選自如下含有不飽和雙鍵的有機矽化合物結構中的任意一種：



【0023】 R₂₁、R₂₂和R₂₃均獨立的選自取代或未取代的C1~C8直鏈烷基、取代或未取代的C1~C8支鏈烷基或取代、取代或未取代的苯基或未取代的C2~C10含C=C的基團

；且 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 三者至少有一個為取代或未取代的 $C_2 \sim C_{10}$ 含 $C=C$ 的基團； $0 \leq m \leq 100$ ；

【0024】 或，



【0025】 R_{24} 選自取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 直鏈烷基或取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 支鏈烷基； $2 \leq n \leq 10$ ，且 n 為自然數。所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物為環狀結構，其中，環狀結構表示 Si 與 O 直接相連，Si 與 O 的中間並無其它基團。

【0026】 示例性的含有不飽和雙鍵的雙鍵有機矽化合物如 WD-V4（武大有機矽）。

【0027】 所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物，其不飽和雙鍵含量高，固化後可形成高密度交聯空間三維網路結構，具有高玻璃化轉變溫，且不含極性基團，具有優異的介電性能。所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物整個分子結構含有由 Si-O 鍵組成的環狀結構，耐熱性好，可提高樹脂混合體系固化物的耐熱性。

【0028】 優選地，本發明所述樹脂組合物還包括自由基引發劑。所述自由基引發劑起引發聚合交聯固化樹脂體系的作用。在加熱條件下，自由基引發劑發生分解產生自由基，引發樹脂體系中活性基團之間反應交聯，形成空間三

維結構的交聯網狀結構。

【0029】 優選地，所述自由基引發劑選自有機過氧化物引發劑，進一步優選自二第三丁基過氧化物、過氧化二月桂醯、過氧化二苯甲醯、過氧化新癸酸異丙苯酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化特戊酸特戊酯、過氧化特戊酸第三丁酯、第三丁基過氧化異丁酸酯、第三丁基過氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、過氧化乙酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、1,1-二第三丁基過氧化-3,5,5-三甲基環己烷、1,1-二第三丁基過氧化環己烷、2,2-二(第三丁基過氧化)丁烷、雙(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、過氧化二碳酸酯十六酯、過氧化二碳酸酯十四酯、二特戊己過氧化物、二異丙苯過氧化物、雙(第三丁基過氧化異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧化己烷、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧化己炔、二異丙苯過氧化氫、異丙苯過氧化氫、特戊基過氧化氫、第三丁基過氧化氫、第三丁基過氧化異丙苯、二異丙苯過氧化氫、過氧化碳酸酯-2-乙基己酸第三丁酯、第三丁基過氧化碳酸-2-乙基己酯、4,4-二(第三丁基過氧化)戊酸正丁酯、過氧化甲乙酮、過氧化環己烷中的任意一種或者至少兩種的混合物。

【0030】 優選地，本發明所述樹脂組合物還包括阻燃劑。優選地，本發明所述阻燃劑選自鹵系阻燃劑、磷系阻燃劑或氮系阻燃劑中的一種或者至少兩種的混合物，優選溴系阻燃劑、磷系阻燃劑或氮系阻燃劑中的一種或者至少兩種的混合物。

【0031】 優選地，所述溴系阻燃劑選自十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、六溴苯、伸乙基雙四溴鄰苯二甲醯亞胺中的任意一種或者至少兩種的混合物。所述混合物例如十溴二苯乙烷和六溴苯的混合物，十溴二苯醚和伸乙基雙四溴鄰苯二甲醯亞胺的混合物，十溴二苯乙烷、六溴苯和十溴二苯醚的混合物，伸乙基雙四溴鄰苯二甲醯亞胺、十溴二苯乙烷、六溴苯和十溴二苯醚的混合物。

【0032】 優選地，所述磷系阻燃劑選自三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯、10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物中的一種或者至少兩種的混合物。所述混合物例如 10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物和 2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯的混合物，10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物和三(2,6-二甲基苯基)膦的混合物，10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯和10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物的混合物，三(2,6-二甲基苯基)膦、10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物和 2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯的混合物。

【0033】 優選地，所述氮系阻燃劑選自三聚氰胺、三聚氰胺磷酸鹽、磷酸胍、碳酸胍或胺基磺酸胍中的一種或者至少兩種的混合物，所述混合物例如胺基磺酸胍和碳酸胍的混合物，磷酸胍和三聚氰胺磷酸鹽的混合物，三聚氰胺

和胺基磺酸胍的混合物，碳酸胍、磷酸胍和三聚氰胺的混合物，三聚氰胺磷酸鹽、胺基磺酸胍、三聚氰胺和磷酸胍的混合物，優選三聚氰胺或/和三聚氰胺磷酸鹽。

【0034】 優選地，本發明所述樹脂組合物還包括粉末填料。優選地，所述粉末填料選自結晶型二氧化矽、無定形二氧化矽、球形二氧化矽、熔融二氧化矽、二氧化鈦、碳化矽、玻璃纖維、氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、鈦酸鋇或鈦酸鋇的任意一種或至少兩種的混合物。所述混合物例如結晶型二氧化矽和無定形二氧化矽的混合物，球形二氧化矽和二氧化鈦的混合物，碳化矽和玻璃纖維的混合物，氧化鋁和氮化鋁的混合物，氮化硼和鈦酸鋇的混合物，鈦酸鋇和碳化矽的混合物，球形二氧化矽、結晶型二氧化矽和無定形二氧化矽的混合物。在本發明所述樹脂組合物中，粉末填料起著提高尺寸穩定性、降低熱膨脹係數、降低體系成本等作用。所述粉末填料的形狀和粒徑本發明對此不限定，通常使用的粒徑為 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ ，例如 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ ，例如，可選擇粒徑為 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 的球形二氧化矽。

【0035】 所述樹脂組合物包括：

【0036】 以改質聚苯醚樹脂的重量為 100 重量份計算，含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的重量為 10~90 重量份，例如為 15 重量份、20 重量份、30 重量份、40 重量份、50 重量份、60 重量份、70 重量份、80 重量份。

【0037】 以改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽

化合物的重量和為 100 重量份計，所述自由基引發劑的重量為 1~3 重量份，阻燃劑的重量為 0~40 重量份。

【0038】 所述自由基引發劑的重量例如 1.2 重量份、1.4 重量份、1.6 重量份、1.8 重量份、2.0 重量份、2.2 重量份、2.4 重量份、2.6 重量份、2.8 重量份、2.9 重量份。選擇本發明所述的自由基引發劑的含量，可以在固化過程中得到適當的反應速度，在製造預浸料或者高頻電路基板的固化反應中，可以得到良好的固化性。

【0039】 所述阻燃劑的重量份例如 1 重量份、3 重量份、7 重量份、11 重量份、15 重量份、19 重量份、23 重量份、27 重量份、31 重量份、35 重量份、38 重量份、39 重量份。所述阻燃劑的重量為 0 重量份，意指，所述樹脂組合物中不含有阻燃劑。阻燃劑的含量太高，會導致耐熱性和層間黏合力的降低。

【0040】 以改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物和阻燃劑的重量和為 100 重量份計，所述粉末填料的重量為 0~150 重量份。

【0041】 所述粉末填料的重量例如 5 重量份、15 重量份、25 重量份、35 重量份、45 重量份、55 重量份、75 重量份、90 重量份、100 重量份、110 重量份、120 重量份、130 重量份、140 重量份、145 重量份。所述粉末填料的重量為 0 重量份，意指，所述樹脂組合物中不含有粉末填料。

【0042】 本發明所述的“包括”，意指其除所述組分外，還可以包括其他組分，這些其他組分賦予所述樹脂組合

物不同的特性。除此之外，本發明所述的“包括”，還可以替換為封閉式的“為”或“由……組成”。

【0043】 例如，本發明所述樹脂組合物可以添加配合的熱固性樹脂，作為具體例，可以舉出環氧樹脂、氰酸酯樹脂、酚醛樹脂、聚氨酯樹脂、蜜胺樹脂等，也可以添加這些熱固性樹脂的固化劑或者固化劑促進劑。

【0044】 另外，所述樹脂組合物還可以含有各種添加劑，作為具體例，可以舉出矽烷偶聯劑、鈦酸酯偶聯劑、抗氧劑、熱穩定劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、顏料、著色劑、潤滑劑等。這些熱固性樹脂以及各種添加劑可以單獨使用，也可以兩種或者兩種以上混合使用。

【0045】 作為本發明樹脂組合物之一的製備方法，可以通過公知的方法配合、攪拌、混合所述的改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物、自由基引發劑、阻燃劑、粉末填料，以及各種熱固性樹脂、各種添加劑，來製備。

【0046】 本發明的目的之二在於提供一種樹脂膠液，其是將如上所述的樹脂組合物溶解或分散在溶劑中得到。

【0047】 作為本發明中的溶劑，沒有特別限定，作為具體例，可以舉出甲醇、乙醇、丁醇等醇類，乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、乙二醇-甲醚、卡必醇、丁基卡必醇等醚類，丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基異丁基甲酮、環己酮等酮類，甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴類，乙氧基乙基乙酸酯、醋酸乙酯等酯類，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二

甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等含氮類溶劑。上述溶劑可以單獨使用一種，也可以兩種或者兩種以上混合使用，優選甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴類溶劑與丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基異丁基甲酮、環己酮等酮類溶劑混合使用。所述溶劑的使用量本領域技術人員可以根據自己的經驗來選擇，使得到的樹脂膠液達到適於使用的黏度即可。

【0048】 在如上所述的樹脂組合物溶解或分散在溶劑的過程中，可以添加乳化劑。通過乳化劑進行分散，可以使粉末填料等在膠液中分散均勻。

【0049】 本發明的目的之三在於提供一種預浸料，其是將玻璃纖維布浸潤如上所述的樹脂膠液後，乾燥得到。

【0050】 在本發明中，玻璃纖維布為增強材料，在複合材料中起著提高強度、提高尺寸穩定性、降低熱固性樹脂固化的收縮等作用。根據板材厚度等要求不同，可選用不同類型的玻璃纖維布。示例性的玻璃纖維布如：7628 玻纖布、2116 玻纖布。

【0051】 以改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物、阻燃劑和粉末填料的總重量為 100 重量份計，玻璃纖維布的重量為 50~230 重量份，例如 70 重量份、90 重量份、110 重量份、150 重量份、180 重量份、200 重量份、210 重量份、220 重量份。

【0052】 所述乾燥溫度為 80~220℃，例如 90℃、110℃、150℃、170℃、190℃、200℃。所述乾燥時間為 1~30min

，例如 5min、8min、13min、17min、21min、24min、28min。

【0053】 本發明的目的之四在於提供一種覆銅板，所述覆銅板含有至少一張如上所述的預浸料。覆銅板的製備為已有技術。

【0054】 本發明的目的之五在於提供一種絕緣板，所述絕緣板含有至少一張如上所述的預浸料。

【0055】 本發明的目的之六在於提供一種覆蓋膜，所述覆蓋膜由上所述的樹脂膠液製備。

【0056】 本發明的目的之七在於提供一種高頻電路基板，所述高頻電路基板含有至少一張如上所述的預浸料。

【0057】 所述高頻電路基板的製備方法為已有技術，本領域技術人員可以參考現有技術中所公開的高頻電路基板的製備方法進行製備。示例性的高頻電路基板的製備方法為：重疊至少一張如上所述的預浸料，在重疊預浸料的上下兩側放置銅箔，進行層壓成型製備得到。

【0058】 所述重疊優選採用自動堆疊操作，使工藝操作更加簡便。

【0059】 所述層壓成型優選真空層壓成型，真空層壓成型可以通過真空層壓機實現。所述層壓的時間為 70~120min，例如 75min、80min、85min、90min、95min、100min、105min、110min、115min。所述層壓的溫度為 180~220℃，例如 185℃、190℃、195℃、200℃、205℃、210℃、215℃。所述層壓的壓力為 40~60kg/cm²，例如 45kg/cm²、

50kg/cm²、55kg/cm²、58kg/cm²。

【0060】 所述銅箔優選高剝離反轉銅箔、低輪廓銅箔、超低輪廓銅箔。

【0061】 在實際應用中，採用的預浸料的張數、玻璃纖維布的種類、玻璃纖維布與樹脂組合物的重量份數比需根據實際應用的高頻電路基板的厚度等要求來決定。

【0062】 含有本發明所述預浸料的高頻電路基板具有優異的介電性能、耐熱性能，低的吸水率、高的層間黏結力。

【0063】 本發明典型但非限制性的高頻電路基板的製備方法如下：

【0064】 （1）按上述所述樹脂組合物配方，稱取各組分：以改質聚苯醚樹脂的重量為 100 重量份計算，含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的重量為 10~90 重量份；以改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的重量和為 100 重量份計，所述自由基引發劑的重量為 1~3 重量份，阻燃劑的重量為 0~40 重量份；以改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物和阻燃劑的重量和為 100 重量份計，所述粉末填料的重量為 0~150 重量份；

【0065】 （2）將改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物、自由基引發劑、粉料填料和阻燃劑混合，並加入適量溶劑，攪拌分散均勻，使粉料填料與阻燃劑均勻分散在樹脂膠液中。用製備的膠液浸潤玻璃纖維布，烘乾，除去溶劑，得到預浸料；

【0066】 (3) 重疊至少一張的預浸料，在預浸料的兩側放置銅箔，在真空層壓機中層壓固化，從而得到高頻電路基板。

【0067】 本發明所述“高頻”意指頻率大於 1MHz。

【0068】 與現有技術相比，本發明具有如下有益效果：

【0069】 (1) 採用含多官能不飽和雙鍵的有機矽化合物作為改質聚苯醚樹脂的交聯劑，樹脂組合物固化後交聯密度大，可提供高頻電路基板的高玻璃化轉變溫度；

【0070】 (2) 含多官能不飽和雙鍵的有機矽化合物不含極性基團，可保證高頻電路基板低的吸水率及優異的介電性能；

【0071】 (3) 含有不飽和雙鍵的有機矽化合物耐熱性好，可提供高頻電路基板優異的耐熱性能；

【0072】 (4) 採用含多官能不飽和雙鍵的有機矽化合物作為改質聚苯醚樹脂的交聯劑，所製備的高頻電路基板層間黏合力高，提高了基板的可靠性。

【0073】 總之，採用改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽樹脂化合物製備的高頻電路基板玻璃化轉變溫度高、耐熱性好、吸水率低、層間黏合力高、介電性能優異，非常適合製備高頻電子設備的電路基板。

【圖式簡單說明】

【0074】 本發明之其他的特徵及功效，將於參照圖式的實施方式中清楚地呈現，其中：

圖 1 是本發明所述高頻電路基板的示意圖。

【實施方式】

【0075】 本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

【0076】 如圖 1 所示為含有本發明所述預浸料 1 的高頻電路基板的示意圖。預浸料 1 的張數為 9 張，銅箔 2 優選高剝離反轉銅箔、低輪廓銅箔、超低輪廓銅箔。

【0077】 表 1 所示為實施例 1~3 所用原料。

【0078】 表 1

製造廠商	產品名稱或牌號	材料描述
Sabic	MX9000	改質聚苯醚樹脂
武大有機矽	WD-V4	含有不飽和雙鍵的有機矽化合物
上海高橋	DCP	過氧化二異丙苯
東莞芯威化工	BPO	過氧化二苯甲醯
Sibelco	525	熔融二氧化矽
蚌埠鑫源	SJS-0020	球形二氧化矽
美國雅寶	BT-93W	溴系阻燃劑
德國科萊恩	Exolit OP935	磷系阻燃劑
上海宏和	2116	玻璃纖維布

【0079】 實施例 1

【0080】 將 90 重量份的改質聚苯醚樹脂粉末 MX9000，10 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物 WD-V4，1.0 重量份的自由基引發劑過氧化二異丙苯（DCP），溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。用 2116 玻纖布浸潤樹脂膠

液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 預浸料。將 4 張 2116 預浸料重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 90min，固化壓力 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度 200°C ，製得高頻電路基板。物理性能如表 2 所示。

【0081】 實施例 2

【0082】 將 80 重量份的改質聚苯醚樹脂粉末 MX9000，20 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物 WD-V4，3.0 重量份的自由基引發劑 DCP，60 重量份的熔融二氧化矽 525，30 重量份的阻燃劑 BT-93W 混合，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。採用乳化劑進行乳化，使粉末填料和阻燃劑均勻分散在混合液中，製得樹脂膠液。用 2116 玻纖布浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 預浸料。將 4 張 2116 預浸料重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 90min，固化壓力 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度 200°C ，製得高頻電路基板。物理性能如表 2 所示。

【0083】 實施例 3

【0084】 將 60 重量份的改質聚苯醚樹脂粉末 MX9000，40 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物 WD-V4，1.0 重量份的自由基引發劑過氧化二異丙苯（DCP），2.0 重量份的自由基引發劑過氧化苯甲醯（BPO），170 重量份的球形二氧化矽 SJS-0020，15 重量份的阻燃劑 Exolit OP935 混合，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。採用乳化劑

進行乳化，使粉末填料和阻燃劑等均勻分散在混合液中，製得樹脂膠液。用 2116 玻纖布浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 預浸料。將 4 張 2116 預浸料重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 90min，固化壓力 50kg/cm²，固化溫度 200℃，製得高頻電路基板。物理性能如表 2 所示。

【0085】 比較例 1

【0086】 將實施例 2 中的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物 WD-V4 換為丁苯共聚物 Ricon 100，其餘與實施例 2 相同。

【0087】 比較例 2

【0088】 將實施例 3 中的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物 WD-V4 換為馬來酸酐改質的聚丁二烯 Ricon 131MA20，其餘與實施例 3 相同。

【0089】 如表 2 所示為實施例 1~3 和比較例 1~2 組成和性能測試結果。

【0090】 表 2

原料和性能	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
MX9000	90	80	60	80	60
WD-V4	10	20	40	0	0
Ricon 100	0	0	0	20	0
Ricon 131MA20	0	0	0	0	40



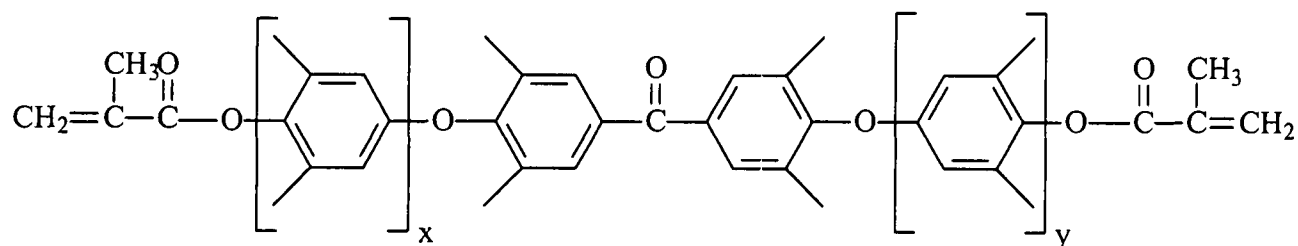
DCP	1	3	1.0	3	1.0
BPO	0	0	2.0	0	2.0
525	0	60	0	60	0
SJS-0020	0	0	170	0	170
BT-93W	0	30	0	30	0
Exolit OP935	0	0	15	0	15
2116	80	155	230	155	230
玻璃化轉變溫度(°C)	200.0	218.4	210.2	198.6	191.3
熱分解溫度(°C)	455.0	425.3	433.5	398.5	414.3
耐浸焊性 288°C(秒)	>300	>300	>300	>300	>300
吸水率	0.06	0.06	0.06	0.06	0.11
層間黏合力	1.56~2.96	1.86~2.76	1.53~2.79	0.44~0.61	0.8~1.1
介電常數(10GHz)	3.60	3.72	3.8	4.03	3.95
介質損耗正切(10GHz)	0.0078	0.0071	0.0060	0.0068	0.0075

【0091】 從表 2 資料可以看出，與丁苯共聚物相比，採用含有不飽和雙鍵的有機矽化合物作為交聯劑，得到的高頻電路基板有更高的玻璃化轉變溫度、更高的熱分解溫度、更高的層間黏合力，而介電性能表現也與丁苯共聚物相當。因此含有不飽和雙鍵的有機矽化合物是一種優異綜合性能之交聯劑，可用于高頻電路基板的製備。

【0092】 實施例 4

【0093】 將 70 重量份的改質聚苯醚樹脂，30 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物，2 重量份的自由基引發劑 4,4-二(第三丁基過氧化)戊酸正丁酯，98 重量份的碳化矽，40 重量份的阻燃劑三(2,6-二甲基苯基)膦，溶解于甲苯和丁酮的混合溶劑中，並調節至適合黏度，製得樹脂膠液。用 119 重量份的 7628 玻璃纖維布浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去溶劑，製得 7628 預浸料。將 4 張 7628 預浸料重疊，上下兩面配以 10Z 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 90min，固化壓力 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度 200°C ，製得高頻電路基板。

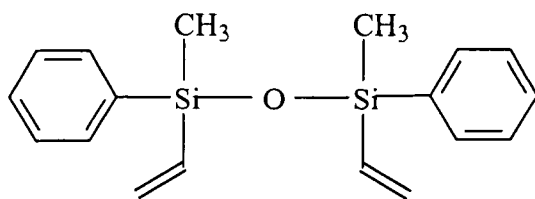
【0094】 所述改質聚苯醚的結構式為：



【0095】 其中， $0 \leq x \leq 100$ ， $0 \leq y \leq 100$ ， $2 \leq x+y \leq 100$ ，且 x 和 y 不同時為 0；

【0096】 本次所採用改質聚苯醚的分子量為 $10000\text{g}/\text{mol}$ 。

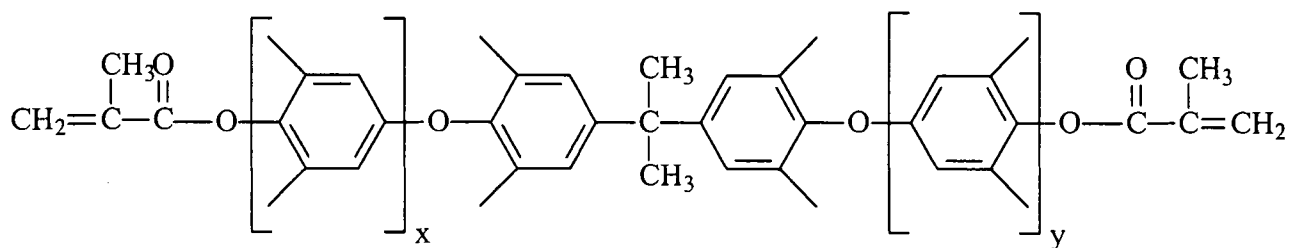
【0097】 所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的結構式為：



【0098】 實施例 5

【0099】 將 60 重量份的改質聚苯醚樹脂，40 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物，1.5 重量份的自由基引發劑過氧化二苯甲醯，125 重量份的氮化鋁，25 重量份的十溴二苯醚混合，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。採用乳化劑進行乳化，使粉末填和阻燃劑等均勻分散在混合液中，製得樹脂膠液。用 575 重量份的 2116 玻璃纖維布浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 預浸料。將 4 張 2116 預浸料重疊，上下兩面配以 10Z 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 90min，固化壓力 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度 200°C ，製得高頻電路基板。

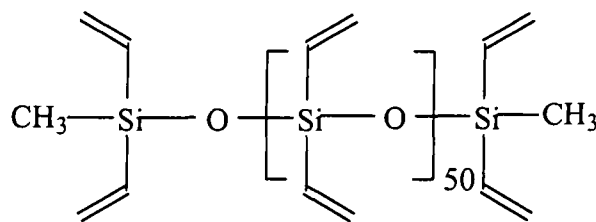
【0100】 所述改質聚苯醚的結構式為：



【0101】 其中， $0 \leq x \leq 100$ ， $0 \leq y \leq 100$ ， $2 \leq x+y \leq 100$ ，且 x 和 y 不同時為 0；

【0102】 本次所採用改質聚苯醚樹脂的分子量為 $8000\text{g}/\text{mol}$ ；

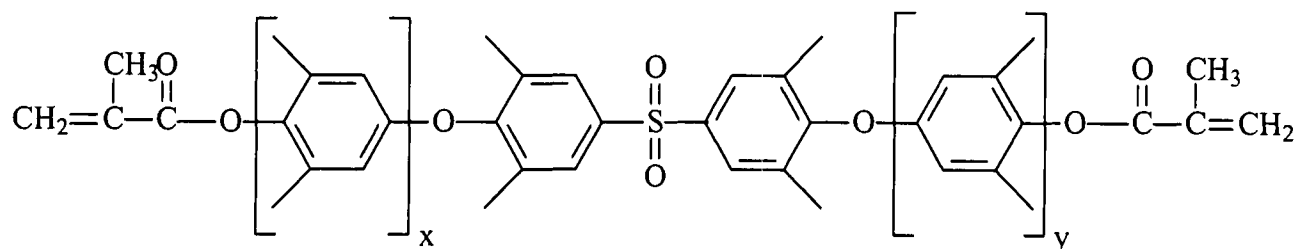
【0103】 所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的結構式為：



【0104】 實施例 6

【0105】 將 50 重量份的改質聚苯醚樹脂，50 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物，1 重量份的自由基引發劑過氧化二苯甲醯，100 重量份的氧化鋁，30 重量份的十溴二苯醚混合，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。採用乳化劑進行乳化，使粉末填料和阻燃劑均勻分散在混合液中，製得樹脂膠液。用 230 重量份的 2116 玻璃纖維布浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中烘片，除去甲苯溶劑，製得 2116 預浸料。將 4 張 2116 預浸料重疊，上下兩面配以 10Z 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度 180°C ，製得高頻電路基板。

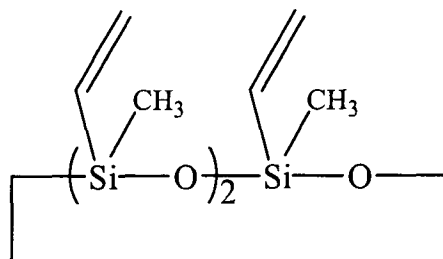
【0106】 所述改質聚苯醚樹脂的結構式為：



【0107】 其中， $0 \leq x \leq 100$ ， $0 \leq y \leq 100$ ， $2 \leq x+y \leq 100$ ，且 x 和 y 不同時為 0；

【0108】 本次所採用改質聚苯醚樹脂的分子量為 2000g/mol。

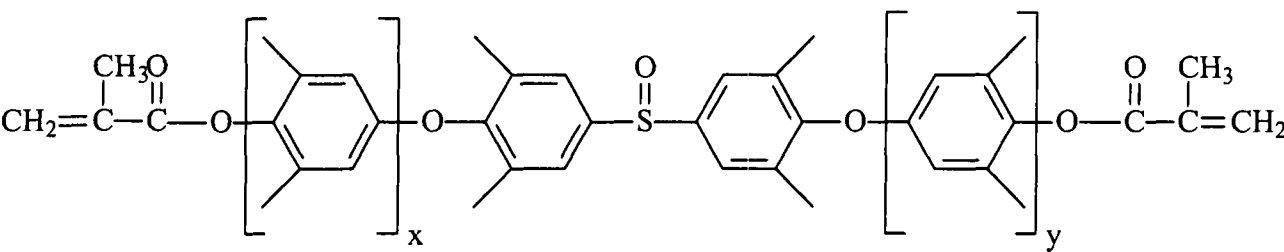
【0109】 所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的結構式為：



【0110】 實施例 7

【0111】 將 60 重量份的改質聚苯醚樹脂，40 重量份的含有不飽和雙鍵的有機矽化合物，1.5 重量份的自由基引發劑過氧化二苯甲醯，125 重量份的氮化硼，25 重量份的十溴二苯醚混合，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。採用乳化劑進行乳化，使粉末填料和乳化劑均勻分散在混合液中，製得樹脂膠液。用 450 重量份的 2116 玻璃纖維布浸潤樹脂，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中烘片，除去甲苯溶劑，製得 2116 預浸料。將 4 張 2116 預浸料重疊，上下兩面配以 10Z 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 70min，固化壓力 60kg/cm²，固化溫度 220℃，製得高頻電路基板。

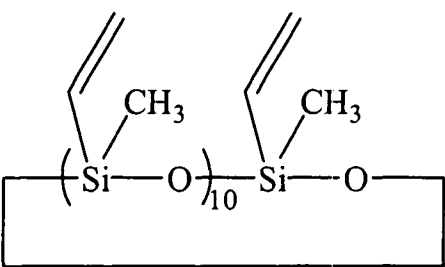
【0112】 所述改質聚苯醚樹脂的結構式為：



【0113】 其中， $0 \leq x \leq 100$ ， $0 \leq y \leq 100$ ， $2 \leq x+y \leq 100$ ，且 x 和 y 不同時為 0；

【0114】 本次所採用改質聚苯醚的分子量為 1000g/mol 。

【0115】 所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的結構式為：



【0116】 表 3 所示為實施例 4~7 高頻電路基板性能測試結果。

【0117】 表 3

性能	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
玻璃化轉變溫度(°C)	205.4	208.3	210.2	208.9
熱分解溫度(°C)	455.1	462.3	457.4	455.8
耐浸焊性 288°C(秒)	>300	>300	>300	>300

吸水率	0.06	0.06	0.06	0.06
層間黏合力	1.66~2.76	1.45~2.66	1.35~2.54	0.44~0.61
介電常數(10GHz)	3.85	3.72	4.07	3.60
介質損耗正切(10GHz)	0.0086	0.0071	0.0067	0.0068

【0118】 申請人聲明，本發明通過上述實施例來說明本發明的詳細方法，但本發明並不局限於上述詳細方法，即不意味著本發明必須依賴上述詳細方法才能實施。所屬技術領域的技術人員應該明瞭，對本發明的任何改進，對本發明產品各原料的等效替換及輔助成分的添加、具體方式的選擇等，均落在本發明的保護範圍和公開範圍之內。

【符號說明】

【0119】

1 預浸料

2 銅箔

【生物材料寄存】

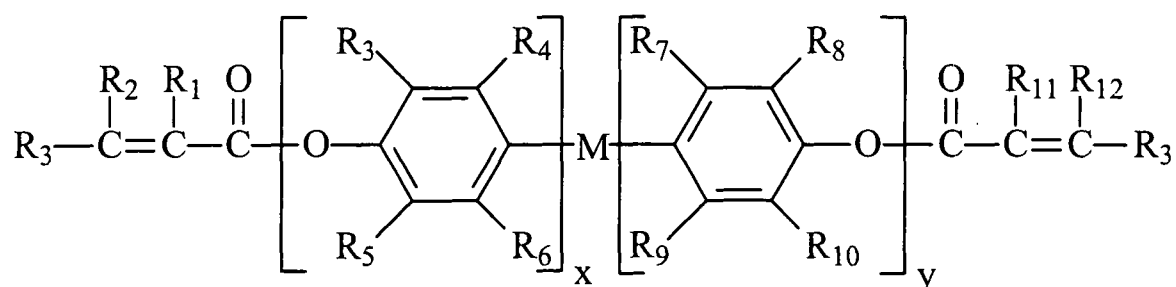
國內寄存資訊【請依：寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依：寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】 (請換頁單獨記載)

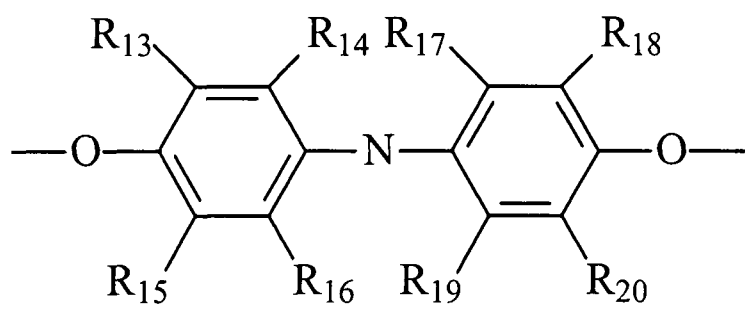
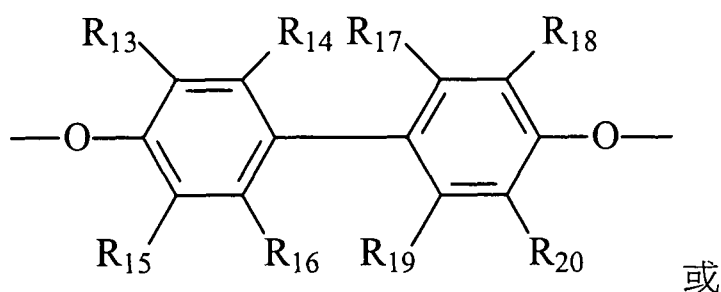
申請專利範圍

1. 一種樹脂組合物，其特徵在於，所述樹脂組合物包括改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物。
2. 如請求項 1 所述的樹脂組合物，其特徵在於，所述改質聚苯醚樹脂具有如下結構：



其中， $0 \leq x \leq 100$ ， $0 \leq y \leq 100$ ， $2 \leq x + y \leq 100$ ，且 x 和 y 不同時為 0；

M 選自：



N 選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-CS-、-SO₂- 或 -C(CH₃)₂- 中的任意一種；

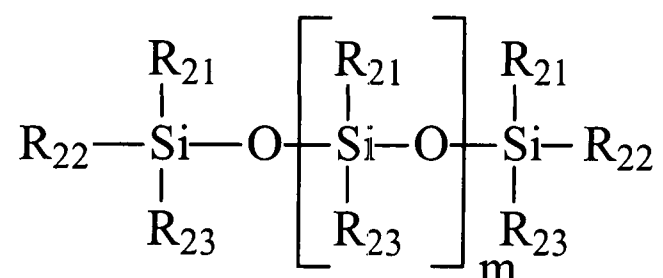
R₃、R₅、R₈、R₁₀、R₁₃、R₁₅、R₁₈ 和 R₂₀ 均獨立地選自取代或未取代的 C1~C8 直鏈烷基、取代或未取代的 C1~C8 支鏈烷基或取代或未取代的苯基中的任意一種；

R_4 、 R_6 、 R_7 、 R_9 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{19} 均獨立地選自氫原子、取代或未取代的 C1~C8 直鏈烷基、取代或未取代的 C1~C8 支鏈烷基或取代或未取代的苯基中的任意一種；

R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 均獨立地選自取代或未取代的 C1~C8 直鏈烷基、取代或未取代的 C1~C8 支鏈烷基的任意一種；

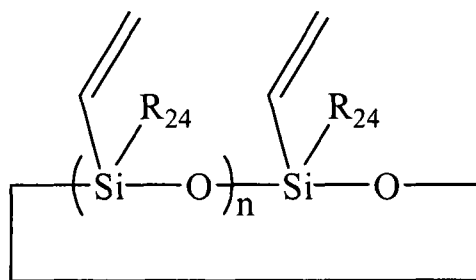
優選地，所述改質聚苯醚樹脂的數均分子量為 500~10000 g/mol，優選 800~8000 g/mol，進一步優選 1000~7000 g/mol；

優選地，所述含有不飽和雙鍵的有機矽化合物選自如下含有不飽和雙鍵的有機矽化合物結構中的任意一種：



R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 均獨立地選自取代或未取代的 C1~C8 直鏈烷基、取代或未取代的 C1~C8 支鏈烷基、取代或未取代的苯基或取代或未取代的 C2~C10 含 C=C 的基團；且 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 三者至少有一個為取代或未取代的 C2~C10 含 C=C 的基團； $0 \leq m \leq 100$ ；

或，



R_{24} 選自取代或未取代的 C1~C12 直鏈烷基或取代或未取代的 C1~C12 支鏈烷基； $2 \leq n \leq 10$ ，且 n 為自然數；

優選地，所述樹脂組合物還包括自由基引發劑；

優選地，所述自由基引發劑選自有機過氧化物引發劑，進一步優選自二第三丁基過氧化物、過氧化二月桂醯、過氧化二苯甲醯、過氧化新癸酸異丙苯酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化特戊酸特戊酯、過氧化特戊酸第三丁酯、第三丁基過氧化異丁酸酯、第三丁基過氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、過氧化乙酸第三丁酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、1,1-二第三丁基過氧化-3,5,5-三甲基環己烷、1,1-二第三丁基過氧化環己烷、2,2-二(第三丁基過氧化)丁烷、雙(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、過氧化二碳酸酯十六酯、過氧化二碳酸酯十四酯、二特戊己過氧化物、二異丙苯過氧化物、雙(第三丁基過氧化異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧化己烷、2,5-二甲基-2,5-二第三丁基過氧化己炔、二異丙苯過氧化氫、異丙苯過氧化氫、特戊基過氧化氫、第三丁基過氧化氫、第三丁基過氧化異丙苯、二異丙苯過氧化氫、過氧化碳酸酯-2-乙基己酸第三丁酯、第三丁基過氧化碳酸-2-乙基己酯、4,4-二(第三丁基過氧化)戊酸正丁酯、

過氧化甲乙酮、過氧化換己烷中的任意一種或者至少兩種的混合物；

優選地，所述樹脂組合物還包括阻燃劑；

優選地，所述阻燃劑選自鹵系阻燃劑、磷系阻燃劑或氮系阻燃劑中的一種或者至少兩種的混合物，優選溴系阻燃劑、磷系阻燃劑或氮系阻燃劑中的一種或者至少兩種的混合物；

優選地，所述溴系阻燃劑選自十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、六溴苯、仲乙基雙四溴鄰苯二甲醯亞胺中的任意一種或者至少兩種的混合物；

優選地，所述磷系阻燃劑選自三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯或10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物中的一種或者至少兩種的混合物；

優選地，所述氮系阻燃劑選自三聚氰胺、三聚氰胺磷酸鹽、磷酸胍、碳酸胍或胺基磺酸胍中的一種或者至少兩種的混合物；

優選地，所述樹脂組合物還包括粉末填料；

優選地，所述粉末填料選自結晶型二氧化矽、無定形二氧化矽、球形二氧化矽、熔融二氧化矽、二氧化鈦、碳化矽、玻璃纖維、氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、鈦酸鋇或鈦酸鋇的一種或至少兩種的混合物。

3. 如請求項2所述的樹脂組合物，其特徵在於，所述樹脂

組合物包括：

以改質聚苯醚樹脂的重量為 100 重量份計算，含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的重量為 10~90 重量份；

以改質聚苯醚樹脂和含有不飽和雙鍵的有機矽化合物的重量和為 100 重量份計，自由基引發劑的重量為 1~3 重量份，阻燃劑的重量為 0~40 重量份；及

以改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物和阻燃劑的重量和為 100 重量份計，粉末填料的重量為 0~150 重量份。

4. 一種樹脂膠液，其特徵在於，其是將如請求項 1~3 之一所述的樹脂組合物溶解或分散在溶劑中得到。
5. 一種預浸料，其特徵在於，其是將玻璃纖維布浸潤在如請求項 4 所述的樹脂膠液後，乾燥得到。
6. 如請求項 5 所述的預浸料，其特徵在於，以改質聚苯醚樹脂、含有不飽和雙鍵的有機矽化合物、阻燃劑和粉末填料的總重量為 100 重量份計，玻璃纖維布的重量為 50~230 重量份。
7. 一種覆銅板，其特徵在於，所述覆銅板含有至少一張如請求項 5 或 6 所述的預浸料。
8. 一種絕緣板，其特徵在於，所述絕緣板含有至少一張如請求項 5 或 6 所述的預浸料。
9. 一種覆蓋膜，其特徵在於，所述覆蓋膜由請求項 4 所述的樹脂膠液製備。
10. 一種高頻電路基板，其特徵在於，所述高頻電路基板含

201431950

有至少一張如請求項 5 或 6 所述的預浸料。

圖式

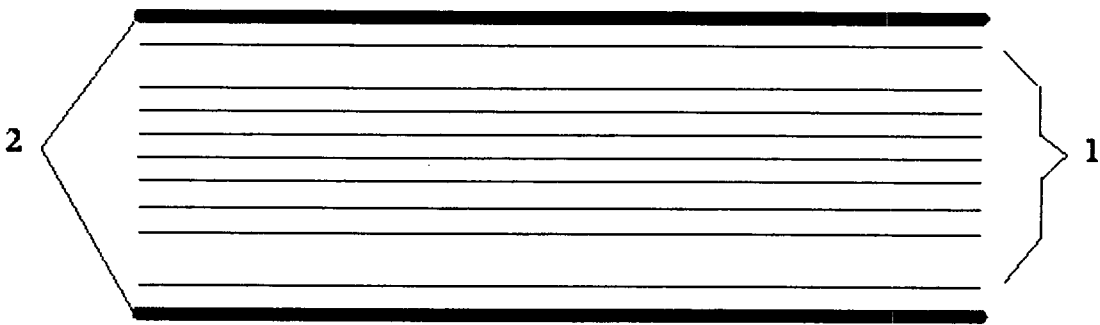


圖 1