

公 告 本

申請日期：88.5.11

案號：

88107603

類別：  
(081) 2564

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

444043

一、 發明名稱	中 文	電路基板用樹脂組成物
	英 文	Resin Compositions for Electric Circuit Boards
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 蔡獻逸 2. 陳英茂 3. 郭文法
	姓 名 (英文)	1. Hsien-Yin Tsai 2. In-Mau Chen 3. Wen-Faa Kuo
	國 稷	1. 中華民國 2. 中華民國 3. 中華民國
住、居所		1. 新竹市光復路二段321號
		2. 新竹市光復路二段321號
		3. 新竹市光復路二段321號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	姓 名 (名稱) (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國 稷	1. 中華民國
	住、居所 (事務所)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 孫震
代表人 姓 名 (英文)	1.	



## 五、發明說明 (1)

## 【發明領域】

本發明是有關於電路基板用樹脂之組成物，且特別是有關於一種可降低介電常數和提昇剝離強度之電路基板組成物。

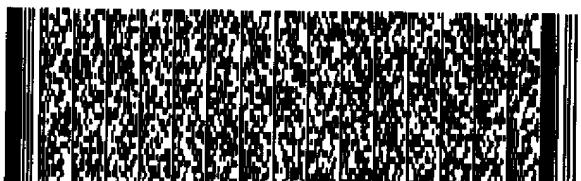
## 【發明背景】

對位性聚苯乙烯(syndiotactic polystyrene；sPS)擁有耐水解性、低比重、高熔點之優異電氣性質；由於原料苯乙烯單體價格低廉，頗具市場競爭力，加上其電氣性質( $D_k=2.7$  at 1 MHz)與聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene；PTFE)系樹脂的工程塑膠相當，且比一般現有之環氧系與氰酸酯系(cyanates)樹脂更佳，因此具有發展高頻電路基板之潛力。但由於PTFE價錢昂貴(>US\$ 20/kg)，加工製程不易且與銅箔接著性極差，因此本發明的構想是以sPS來取代PTFE。但sPS與銅箔的接著性仍不佳，所以如何增加基板材與銅箔的接著性且維持其介電性質，即為本發明之目的。

## 【先前技藝】

在既有之技術中皆需加入氨基矽烷偶合劑處理纖維補強基材和銅箔，以提昇其纖維潤濕效果及基板材與銅箔的剝離強度(請參照日本專利公告第09012746A2號)，此種方式雖然會提昇其基板材與銅箔的剝離強度，但卻會犧牲其電氣性質。

## 【發明之目的與詳細說明】



## 五、發明說明 (2)

有鑑於此，本發明主要目的就是提供一種電路基板用樹脂組成物和高溫膠，以降低基材之介電常數並同時提昇與銅箔的剝離強度。

為達上述目的，本發明係利用摻合具微發泡功能的官能化對位性聚苯乙烯(f-sPS)共聚物和極性苯乙烯共聚物於sPS電路基板中，以提昇預浸材與銅箔的剝離強度並降低電路基板的介電常數。

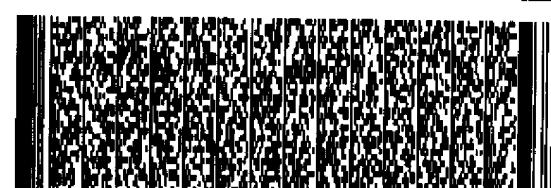
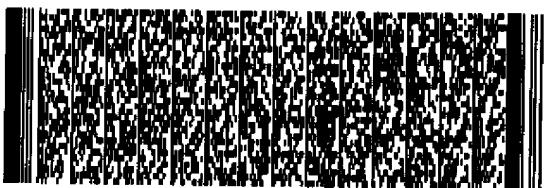
本發明之電路基板用樹脂組成物包括下列成分：

(a) 20~100重量份之對位性聚苯乙烯聚合物；(b) 1~40重量份具微發泡功能之官能化對位聚苯乙烯共聚合物；(c) 1~40重量份之環氧基化合物-苯乙烯共聚合物；以及(d) 0~40重量份之填充劑。

為進一步瞭解本發明之內容，以下將針對樹脂組成物之各成分逐一加以說明：

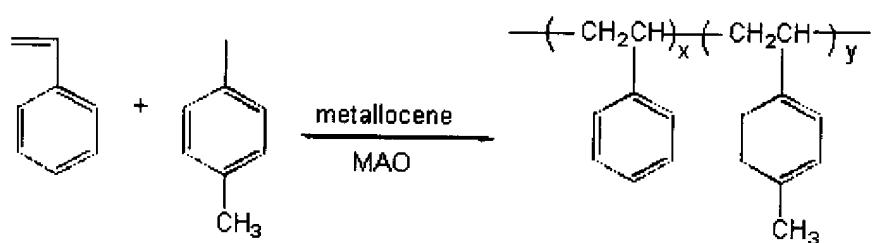
依照本發明，成分(a)之對位性聚苯乙烯聚合物可為經茂金屬(metallocene)催化的高對位性聚苯乙烯(對位性>90%)，且其重量平均分子量( $M_w$ )在 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 之間較佳。

本發明中所使用之官能化對位性聚苯乙烯共聚合物(b)為具微發泡功能之官能基化對位苯乙烯/對-烷基苯乙烯共聚物。舉例而言，例如是對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物之氧化物、鹵化物、羧基化物、金屬化物、胺基化物、或矽烷化物等。此共聚合物之重量平均分子量最好在 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 之間，其製備方法如下：



## 五、發明說明 (3)

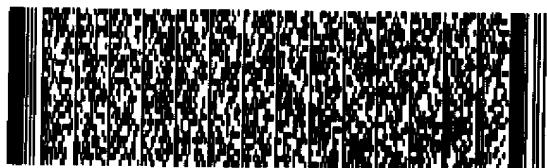
以苯乙烯和對-甲基苯乙烯單體之反應為例。首先，使用茂金屬化合物(metallocene)作為觸媒，將這兩種單體共聚合。觸媒系統亦可包括活化助觸媒(activating cocatalyst)，如甲基鋁氧烷(methyl aluminoxane)。



其中每個x和y是相對應之單體的莫耳分率(%)，  
 $x+y=100$ 。

適合的茂金屬觸媒具有非定域(delocalized)之p鍵結部分，而有受限制的立體結構。此類的觸媒在美國專利第4,542,199; 4,530,914; 4,665,047; 4,752,597; 5,026,798; 及5,272,236號中有所敘述。較佳的觸媒錯合物包括鋯之配位化合物和鈦之配位化合物，可以有一個或兩個環戊二烯基衍生物。

適用的活化助觸媒可為甲基鋁氧烷(MAO)，三烷基鋁(trialkyl aluminum)，二烷基鋁(dialkyl aluminum)，惰性且非配位性陰離子之鹽類，或其混合物。三烷基鋁可為三甲基鋁，三乙基鋁，三丙基鋁，三異丙基鋁等。惰性



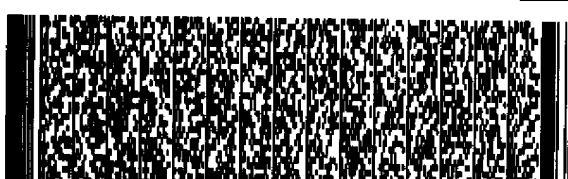
## 五、發明說明 (4)

且非配位性陰離子之鹽類可為硼酸鹽，例如三苯基陽碳肆(五氟苯基)硼酸鹽[triphenyl carbenium tetrakis(pentafluoro-phenyl) borate]，二甲基二茂鐵肆(五氟苯基)硼酸鹽[dimethyl ferrocenium tetrakis(pentafluorophenyl) borate]，肆(五氟苯基)硼酸銀[silver tetrakis (pentafluorophenyl) borate]等。活化之助觸媒較佳者為甲基鋁氧烷，或者是三烷基鋁和硼酸鹽之混合物。

對於單體、觸媒成份、和聚合反應之較佳的稀釋劑，可為一般的脂肪族和芳香族的碳氫化合物，可以單獨使用也可混合使用，例如丙烷，丁烷，戊烷，環戊烷，己烷，甲苯，庚烷，異辛烷等等。

一般說來，上述聚合反應可將苯乙烯和對-甲基苯乙烯在觸媒的存在下，於共聚合反應器中混合均勻，反應溫度大約為0 °C至100 °C之間。聚合反應是在惰性氣體氣氛中，以及實質上無水氣的狀況下進行。

上述共聚物中，在對-甲基苯乙烯單元上的苄基質子可以在溫和的反應狀態下很容易地轉換為各種官能基，例如-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl, -Br, -M, COOM (M為金屬，如Li, Na, K, Ca等)。大部份有機化合物之苄基質子可以進行的官能化反應，對於在此之對-甲基苯乙烯上之苄基質子也可以適用。在苄基位置上的官能基X在美國專利第5,543,484號(Chung, et al.)；第5,548,029號(Powers, et al.)；及第5,162,445號(Powers, et al.)中亦有詳細



## 五、發明說明 (5)

的揭示。

本發明中所使用之環氧化合物-苯乙烯共聚合物(c)，例如是甲基丙烯酸環氧丙酯(glycidyl methacrylate；GMA)/苯乙烯共聚物，其莫耳比在1/99~50/50之間，融熔指數(condition G)範圍較佳為0.01~30。

本發明中所使用之添加劑(d)可為阻燃劑、輔助阻燃劑、結晶劑或結晶助劑。

在本發明的實施例中係將(i)sPS複合材，此複合材包含sPS彈性體、聚合官能化sPS和環氧化合物-苯乙烯共聚合物(ii)以聚合官能化sPS或環氧化合物-苯乙烯共聚合物處理的玻璃布，此預浸材再和(iii)塗佈有聚合官能化sPS或環氧化合物-苯乙烯共聚合物的銅箔，三者疊層於熱壓機上，加熱於230 °C~320 °C之間，疊壓而成印刷電路基板。

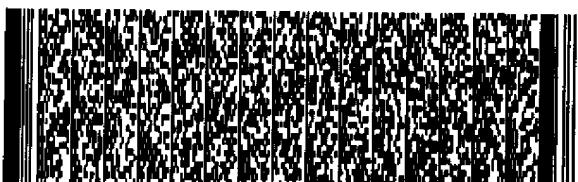
根據本發明，以改質sPS複合材與以官能化sPS或環氧化合物-苯乙烯共聚合物處理的銅箔，其剝離強度大幅改善，可達5.7 lb/in。改質sPS是添加高溫官能化sPS和環氧化合物-苯乙烯共聚合物，藉官能化sPS的微發泡，使基材的介電常數於1GHz下，可低至2.6。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，作詳細說明如下。

## 【準備例】

對位聚(苯乙烯-共-對-甲基苯乙烯)的合成

於氮氣下將純化過的對-甲基苯乙烯單體(以下簡稱為



## 五、發明說明 (6)

pMS)35ml 與苯乙烯單體(以下簡稱為SM)315ml 裝入1L之金屬反應容器中，再將6.2ml 之10wt% 鋁氧化烷(MAO)溶液裝入反應器內。反應容器加熱到70 °C 後，接著加入五甲基環戊二烯基二甲氧基鈦(III)[Cp\*Ti(OMe)<sub>2</sub>]觸媒0.0384mmol，反應進行60分鐘，以氫氧化鈉/甲醇溶液終止反應後，再利用索氏萃取法(Soxhlet extraction)，以甲醇為溶劑萃取24小時後，得產物86g。在共聚物的物性分析上，經NMR分析，其中pMS含量為17莫耳百分率；DSC分析後熔點為232 °C。

對位聚(苯乙烯-共-對-甲基苯乙烯)(sPS-pMS)之氧化

取20g由實施例2所得之對位聚(苯乙烯-共-對-甲基苯乙烯)(syndiotactic poly(styrene-methylstyrene)；以下稱作sPS-pMS)(SM=83%:pMS=17%)置於2L的三頸圓底燒瓶並加入鄰二氯苯(ODCB; o-dichlorobenzene) 600ml作為溶劑，圓底瓶的三頸分別連接機械攪拌器、血清塞及冷凝管。先以120 °C 的油浴，攪拌至sPS-pMS完全溶解。徐徐加入冰醋酸300ml，並降溫維持反應溫度到100 °C，將相對於sPS-pMS中pMS含量的10 mole%濃度的氧化觸媒，醋酸鈷四水合物(cobalt acetate tetrahydrate)及40mole%的溴化鈉(sodium bromide)加入圓底瓶中，以1L/min的速度通入氧氣反應1.5小時。待冷卻後，將反應液倒入甲醇中，過濾收集沈澱之聚合物並以熱水/甲醇混合溶液清洗兩次，以甲醇清洗兩次，再以Soxhlet萃取器利用甲醇萃取20hr後抽乾。產物為同時含有羧基及醛基之對位性聚苯乙

### 五、發明說明 (7)

烯共聚物。由 $^1\text{H}$  NMR 光譜可觀察到-CHO 和-COOH 基之吸收。總氧化率(Total oxidation)；被氧化的官能基佔原來起始高分子的mole%為3.32。

#### 【實施例1~6】

##### sPS複合材的製備

將90重量份sPS、2重量份準聚合官能化sPS、6重量份環氧基-苯乙烯共聚物、2重量份填充劑，置於塑譜儀壓出機混練，其加工溫度為280°C、轉速60 rpm，擠壓出製成顆粒。在上述中，聚合官能化sPS之官能基含量3.3mole%；環氧基-苯乙烯共聚物為甲基丙烯酸環氧丙酯(GMA)/苯乙烯共聚物，其莫耳比為5/95；填充劑為結晶劑和結晶助劑。

##### 銅箔塗佈程序

分別將官能基含量3.3mole%、6.1mole%的聚合官能化sPS與環氧基-苯乙烯共聚物(GMA/styrene 莫耳比=15/85)溶於甲苯中，其溶液濃度介於0.1g/ml~0.05g/ml，作為銅箔之塗佈溶液。

##### 玻璃布處理程序

將官能化sPS或環氧基-苯乙烯共聚物溶於甲苯溶劑中，製備成0.3g/ml及0.1g/ml的溶液，然後將玻璃布完全浸於溶液5分鐘，再取出已浸潤的玻纖布，於溶液未乾前再用玻璃棒將其浸潤玻纖布平坦化。

##### 基層板壓合程序

將上述sPS複合材壓出成片狀，和已處理的玻璃布及



## 五、發明說明 (8)

已塗佈之銅箔模壓成印刷電路板，壓合程序如下：

(1). 模具：由三個金屬平面板疊合組成，上下層為厚度 $0.3\text{cm}$ 鋼板，中間層為厚度 $2\text{mm}$ 或 $1\text{mm}$ 鋼板鏤刻數個直徑 $4.5\text{cm}$ 圓形孔。

(2). 預浸材製作：秤取適量約 $3.5\sim 4\text{g}$ 原料與處理過的玻纖布，放入模具直徑 $4.5\text{cm}$ 厚度 $2\text{mm}$ 的圓形孔，將模具放入熱壓機以溫度 $270^\circ\text{C}$ 預熱6分鐘(壓力為零)後，施加壓力 $40\text{kg/cm}^2$ 於模具壓合2分鐘後，保持壓力 $40\text{kg/cm}^2$ 放冷卻水降溫使膠片定型，溫度約 $60^\circ\text{C}$ 時從熱壓機取出，冷卻4分鐘後將圓形膠片取出。

(3). 與銅箔壓合：將直徑 $4.5\text{cm}$ 厚度 $2\text{mm}$ 的圓形膠片放入模具直徑 $4.5\text{cm}$ 厚度 $2\text{mm}$ 的圓形孔，膠片上下分別放上一片 $1\text{盎司}$ 銅箔，將模具放入熱壓機以溫度 $270^\circ\text{C}$ 預熱20秒(壓力為零)後，施加壓力 $40\text{kg/cm}^2$ 於模具壓合2分鐘後，保持壓力 $40\text{kg/cm}^2$ 放冷卻水降溫使膠片定型，溫度約 $60^\circ\text{C}$ 時從熱壓機取出，冷卻4分鐘後將圓形膠片取出。

將所得之基層板，測試其電氣性質與剝離強度，並將結果列於表1。

## 【比較例】

步驟同實施例1~6所述，唯所使用之基材為純SPS，且銅箔與玻璃布均不加以處理。所得基層板之電氣性質與剝離強度亦列於表1。

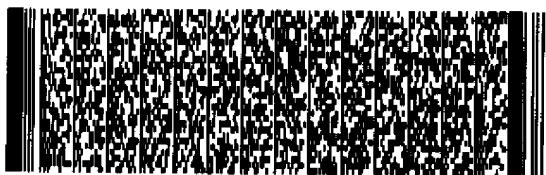


表 1、已處理的銅箔和玻纖布基層板的物性與電氣性質

實施例	塗佈銅箔 (溶於甲苯的濃度)	Dk (500 MHz)	Dk (1.0 GHz)	Dk (1.5 GHz)	Df (500 MHz)	Df (1.0 GHz)	Df (1.5 GHz)	剝離強度 (lb/in)
1	化合物 A : 0.05 g/ml	2.6	2.6	2.6	—	—	—	5.70
2	化合物 B : 0.05 g/ml	2.6	2.6	2.6	—	—	—	4.19
3	化合物 A : 0.1 g/ml	2.6	2.6	2.6	—	$1 \times 10^{-3}$	—	4.10
4	化合物 B : 0.1 g/ml	2.6	2.6	2.6	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	4.13
5	化合物 A : 0.05 g/ml	2.7	2.7	2.7	$3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	—	4.28
6	化合物 C : 0.3 g/ml	2.6	2.6	2.6	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	5.53
比較例	不經處理	—	3.0	—	—	—	—	2.70

\*化合物 A：官能基含量 3.3mole% 的聚合官能化 sPS

\*化合物 B：官能基含量 6.1mole% 的聚合官能化 sPS

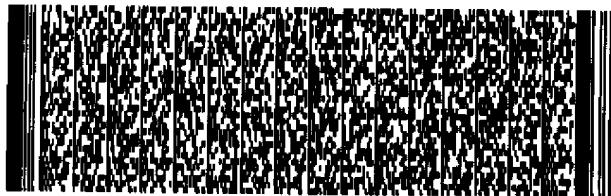
\*化合物 C：環氧化基-苯乙烯共聚物 (GMA/styrene 莫耳比=15/85)



## 五、發明說明 (10)

由表1可知，含有玻璃纖維布的純SPS預浸材其為Dk為3.0，且與銅箔之剝離強度為2.7 lb/in（比較例）。而本發明實施例以改質SPS預浸材，且使用聚合官能化SPS或環氧基-苯乙烯共聚合物處理的銅箔，可使預浸材的介電常數於1 GHz下低至2.6，且剝離強度可達到5.7 lb/in。綜合上述，本發明之配方組成可提昇剝離強度且可降低介電常數。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。



## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：電路基板用樹脂組成物)

本發明揭示一種電路基板用樹脂組成物，包括：(a) 20~98 重量份之對位性聚苯乙烯聚合物；(b) 1~40 重量份具微發泡功能之官能化對位性聚苯乙烯共聚合物；(c) 1~40 重量份之環氧基化合物-苯乙烯共聚合物；以及(d) 0~40 重量份之填充劑。本發明以改質sPS 基板，且使用聚合官能化sPS 或環氧基-苯乙烯共聚合物處理的銅箔，可使基板材的介電常數於1 GHz 下可低至2.6，且剝離強度可達到5.7 lb/in。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：Resin Compositions for Electric Circuit Boards)

A resin composition which reduces dielectric constants and improves peeling strength of electric circuit boards is disclosed. The resin composition comprises (a) 20-98 parts by weight of a sPS polymer, (b) 1-40 parts by weight of a functionalized sPS copolymer, (c) 1-40 parts by weight of an epoxy-styrene copolymer, and (d) 0-40 parts by weight of a filler. The electric circuit board made of the resin composition exhibits a reduced dielectric constant of 2.6 at 1GHz along



444043

案號 88107603

89.8.31

年 月 日

修正

四、中文發明摘要 (發明之名稱：電路基板用樹脂組成物)

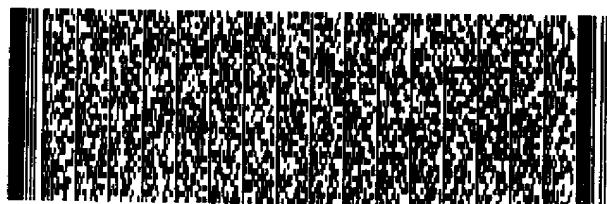
英文發明摘要 (發明之名稱：Resin Compositions for Electric Circuit Boards)

with improved peeling strength of 5.7 lb/in.



## 六、申請專利範圍

1. 一種電路基板用樹脂組成物，包括：
  - (a) 20~98重量份之對位性聚苯乙烯聚合物；
  - (b) 1~40重量份具微發泡功能之官能化對位聚苯乙烯共聚合物；
  - (c) 1~40重量份之環氧化合物-苯乙烯共聚合物；  
以及
  - (d) 0~40重量份之填充劑。
2. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(a)之重量平均分子量範圍為 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 。
3. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(b)之重量平均分子量範圍為 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 。
4. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為官能基化之對位苯乙烯/對-烷基苯乙烯共聚物。
5. 如申請專利範圍第4項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為官能基化之對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物。
6. 如申請專利範圍第5項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物之氧化物、鹵化物、羧基化物、金屬化物、氨基化物、或矽烷化物。
7. 如申請專利範圍第6項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物之氧化物，其含有對-羧基苯乙烯及對-醛基苯乙烯之重複單體。
8. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(c)為甲基丙烯酸環氧丙酯/苯乙烯共聚物。
9. 如申請專利範圍第8項所述之樹脂組成物，其中成



## 六、申請專利範圍

分(c)中，甲基丙烯酸環氧丙酯/苯乙烯的莫耳比為1/99~50/50。

10. 如申請專利範圍第8項所述之樹脂組成物，其中成分(c)之融熔指數範圍為0.01~30。

11. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(d)為擇自阻燃劑、輔助阻燃劑、結晶劑、及結晶助劑所組成之群組。

12. 一種印刷電路板用之積層板，包括：

一對位性聚苯乙烯複合材，其主要成分為申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物；

一玻璃纖維布，設於該對位性聚苯乙烯複合材之上；以及

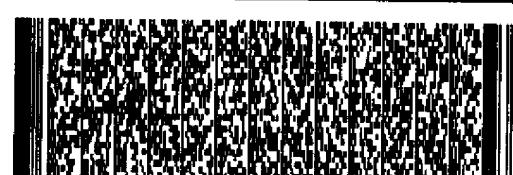
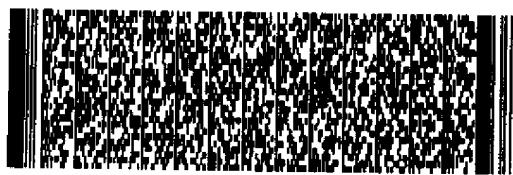
一銅箔，設於該玻璃纖維布之上。

13. 如申請專利範圍第12項所述之積層板，其中該玻璃纖維布係經過一溶液浸潤處理，該溶液中含有申請專利範圍第1項所述之(b)具微發泡功能之官能化對位性聚苯乙烯共聚合物，或(c)環氧基化合物-苯乙烯共聚合物。

14. 如申請專利範圍第12項所述之積層板，其中該銅箔表面塗佈有申請專利範圍第1項所述之(b)具微發泡功能之官能化對位性聚苯乙烯共聚合物，或(c)環氧基化合物-苯乙烯共聚合物。

15. 如申請專利範圍第12項所述之積層板，其在1GHz下之介電係數小於或等於2.6者。

16. 如申請專利範圍第12項所述之積層板，其剝離強



444043

案號 88107603

年 月 日 修正

六、申請專利範圍

度大於4者。



## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：電路基板用樹脂組成物)

本發明揭示一種電路基板用樹脂組成物，包括：(a) 20~98 重量份之對位性聚苯乙烯聚合物；(b) 1~40 重量份具微發泡功能之官能化對位性聚苯乙烯共聚合物；(c) 1~40 重量份之環氧基化合物-苯乙烯共聚合物；以及(d) 0~40 重量份之填充劑。本發明以改質sPS 基板，且使用聚合官能化sPS 或環氧基-苯乙烯共聚合物處理的銅箔，可使基板材的介電常數於1 GHz 下可低至2.6，且剝離強度可達到5.7 lb/in。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：Resin Compositions for Electric Circuit Boards)

A resin composition which reduces dielectric constants and improves peeling strength of electric circuit boards is disclosed. The resin composition comprises (a) 20-98 parts by weight of a sPS polymer, (b) 1-40 parts by weight of a functionalized sPS copolymer, (c) 1-40 parts by weight of an epoxy-styrene copolymer, and (d) 0-40 parts by weight of a filler. The electric circuit board made of the resin composition exhibits a reduced dielectric constant of 2.6 at 1GHz along



444043

案號 88107603

89.8.31

年 月 日

修正

四、中文發明摘要 (發明之名稱：電路基板用樹脂組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：Resin Compositions for Electric Circuit Boards)

with improved peeling strength of 5.7 lb/in.



## 六、申請專利範圍

1. 一種電路基板用樹脂組成物，包括：
  - (a) 20~98重量份之對位性聚苯乙烯聚合物；
  - (b) 1~40重量份具微發泡功能之官能化對位聚苯乙烯共聚合物；
  - (c) 1~40重量份之環氧化合物-苯乙烯共聚合物；  
以及
  - (d) 0~40重量份之填充劑。
2. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(a)之重量平均分子量範圍為 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 。
3. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(b)之重量平均分子量範圍為 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5$ 。
4. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為官能基化之對位苯乙烯/對-烷基苯乙烯共聚物。
5. 如申請專利範圍第4項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為官能基化之對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物。
6. 如申請專利範圍第5項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物之氧化物、鹵化物、羧基化物、金屬化物、氨基化物、或矽烷化物。
7. 如申請專利範圍第6項所述之樹脂組成物，其中成分(b)為對位苯乙烯/對-甲基苯乙烯共聚物之氧化物，其含有對-羧基苯乙烯及對-醛基苯乙烯之重複單體。
8. 如申請專利範圍第1項所述之樹脂組成物，其中成分(c)為甲基丙烯酸環氧丙酯/苯乙烯共聚物。
9. 如申請專利範圍第8項所述之樹脂組成物，其中成

