



(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 I689525 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：108112839 (22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 12 日

(51) Int. Cl. : **C08F291/06 (2006.01)** **C08F291/12 (2006.01)**
C08K5/5313 (2006.01) **B32B15/082 (2006.01)**
H05K1/03 (2006.01)

(30) 優先權：2018/12/25 中國大陸 201811594759.1
2019/02/25 中國大陸 201910138260.8

(71) 申請人：大陸商中山台光電子材料有限公司 (中國大陸) (CN)
中國大陸

(72) 發明人：胡志龍 (CN)；許騰 (CN)

(74) 代理人：許耀華

(56) 參考文獻：
TW 201600547A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 40 頁

(54) 名稱

樹脂組合物及其製成的製品

(57) 摘要

本發明屬於樹脂複合材料技術領域，涉及一種樹脂組合物及基於其製備得到的樹脂膜、半固化片、積層板和印刷電路板，該樹脂組合物含有式 (I) 所示的含磷阻燃劑及至少包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂的預聚樹脂。該樹脂組合物可進一步製備為樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板等，具有基板表面外觀無條紋、高玻璃轉化溫度、低熱膨脹率、高銅箔拉力等特性。



I689525

【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂組合物及其製成的製品

【中文】

本發明屬於樹脂複合材料技術領域，涉及一種樹脂組合物及基於其製備得到的樹脂膜、半固化片、積層板和印刷電路板，該樹脂組合物含有式(I)所示的含磷阻燃劑及至少包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂的預聚樹脂。該樹脂組合物可進一步製備為樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板等，具有基板表面外觀無條紋、高玻璃轉化溫度、低熱膨脹率、高銅箔拉力等特性。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂組合物及其製成的製品

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種樹脂組合物，特別係關於一種可用於製備樹脂膜、半固化片、積層板和印刷電路板的樹脂組合物及其製成的製品。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著電子產品的小型化與多功能化，印刷電路板（PCB）朝向高密度與精細化方向發展，反映在線路更加精密、通孔更小且數量倍增，從而對傳統FR-4材料的性能提出了更多且更高的要求。在PCB製作與應用中，基板要經過層壓、熱熔或熱風整平等多次熱加工以及元器件的貼裝焊接，且在其加工和組裝過程中，會遇到熱衝擊而產生高溫。耐熱性差的基板，其樹脂在溫度不太高時會產生軟化或熔融，導致機械和電氣特性急遽下降。為提高其互連與安裝可靠性，不僅要求基板表面外觀正常，也要求基板具備更高的耐熱性、高玻璃轉化溫度與低熱膨脹率等。

【0003】 為了降低信號在高速傳輸下的損耗，基板中通常會採用低粗糙度銅箔來製作電路，為保證電路與基材不因分離而導致故障，銅箔拉力也被PCB業界所重視。

【發明內容】

【0004】有鑒於此，本發明提供一種樹脂組合物，以及基於其所製備的製品，可達到基板表面外觀正常無條紋、高耐熱性、高玻璃轉化溫度、低熱膨脹率及高銅箔拉力等特性。此外，本發明還提出由樹脂組合物製備得到的樹脂膜、半固化片、積層板和印刷電路板。

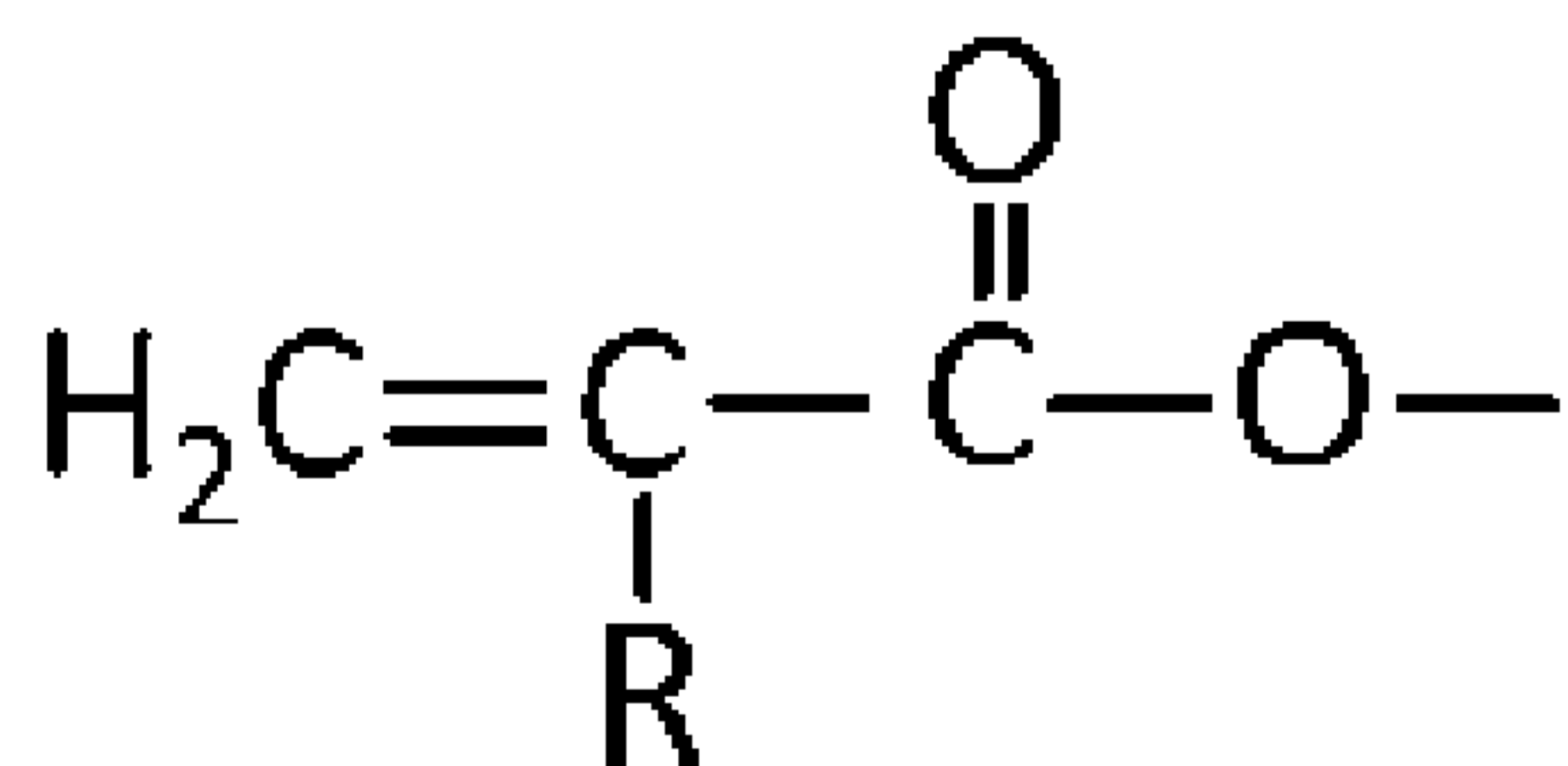
【0005】具體而言，本發明藉由以下技術方案實現上述目的。

【0006】本發明所述的樹脂組合物，包括預聚樹脂及含磷阻燃劑，其中：所述預聚樹脂由組合物進行預聚反應而製得，所述組合物至少包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂；以及所述含磷阻燃劑具有結構式 DOPO-Ar-DOPO，其中DOPO代表9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物基團，Ar代表苯、萘或蒽。

【0007】於至少一實施例中，所述二乙烯基苯化合物可為鄰位二乙烯基苯、對位二乙烯基苯、間位二乙烯基苯或其組合。

【0008】於至少一實施例中，所述烯丙基樹脂可為包含烯丙基、二烯丙基、三烯丙基或其異構基團的樹脂，或由其改性的樹脂。較佳地，所述烯丙基樹脂包括三烯丙基樹脂。更佳地，所述烯丙基樹脂包括三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC）或三烯丙基氰脲酸酯樹脂（TAC）。

【0009】於至少一實施例中，所述丙烯酸酯樹脂為包含如下丙烯酸酯基團的樹脂。例如，丙烯酸酯樹脂可包括單官能丙烯酸酯樹脂、雙官能丙烯酸酯樹脂、多官能丙烯酸酯樹脂或其組合。



【0010】其中，R為氫或C₁至C₆的脂肪族基團。較佳地，R為氫或甲基。

【0011】 所述單官能丙烯酸酯樹脂為在1分子中具有1個所述丙烯酸酯基團的丙烯酸酯樹脂。具體舉例包括但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、3,5,5-三甲基己基丙烯酸酯、2-萘基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、4-羥基丁基丙烯酸酯、乙二醇甲醚丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸烯丙酯、二環戊二烯甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯或(甲基)丙烯酸異肉豆蔻酯等。

【0012】 所述雙官能丙烯酸酯樹脂為在1分子中具有2個所述丙烯酸酯基團的丙烯酸酯樹脂。具體舉例包括但不限於1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成雙酚A二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成雙酚F二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基二環戊二烯基二(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改性異氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚醚二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚己內酯二醇二(甲基)丙烯酸酯或聚丁二烯二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

【0013】 所述多官能丙烯酸酯樹脂為在1分子中具有3個或3個以上所述丙烯酸酯基團的丙烯酸酯樹脂。具體舉例包括但不限於三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯

酸酯、環氧乙烷加成三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、己內酯改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷加成異氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、環氧丙烷加成甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯醯氧基乙基磷酸酯、雙三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

【0014】於至少一實施例中，所述組合物中，所述二乙烯基苯化合物的含量為5~60重量份，所述烯丙基樹脂的含量為25~75重量份，所述丙烯酸酯樹脂的含量為5~50重量份。於至少一實施例中，所述組合物中，所述二乙烯基苯化合物的含量為10~50重量份，所述烯丙基樹脂的含量為30~70重量份，所述丙烯酸酯樹脂的含量為10~40重量份。

【0015】相對於100重量份的預聚樹脂，其中二乙烯基苯化合物、丙烯酸酯樹脂及烯丙基樹脂的含量比例可為10：40：50、20：10：70或50：20：30。此外，相對於100重量份的預聚樹脂，其中二乙烯基苯化合物、丙烯酸酯樹脂及烯丙基樹脂的含量比例也可為5：35：60、60：10：30、25：50：25、35：5：60、40：35：25及15：10：75。

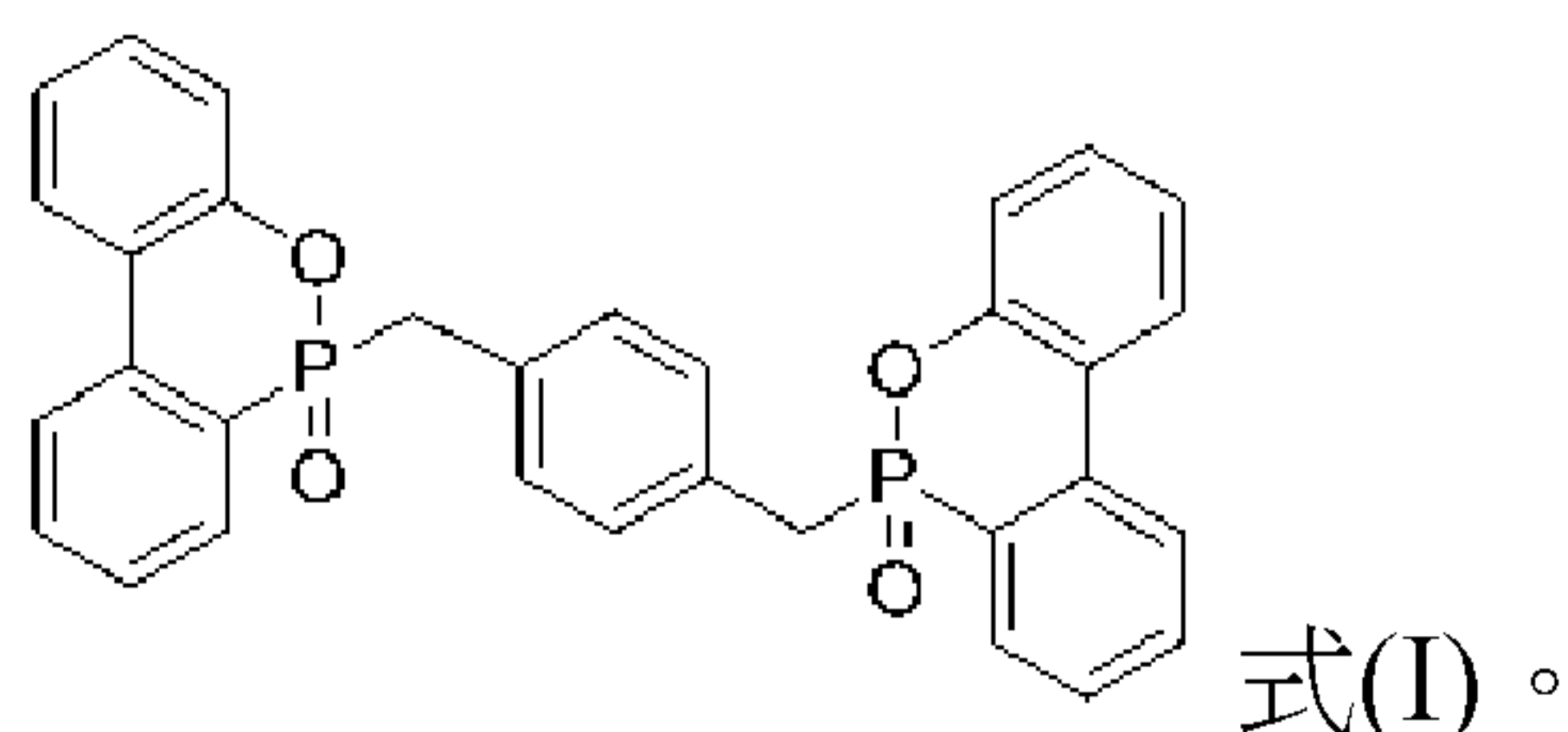
【0016】在本發明中，預聚反應是指一種化學物質、兩種化學物質或兩種以上的化學物質進行預聚合反應得到預聚物的過程。本發明的預聚樹脂為前述組合物經由預聚反應後製得。於至少一實施例中，例如但不限於，前述組合物在過氧化物的存在下，在60~120°C下反應1~4小時進行預聚反應，在此預聚反應後，藉由過濾純化而製得本發明的預聚樹脂。於至少一實施例中，例如但不限於，前述任意一種二乙烯基苯化合物、前述任意一種烯丙基樹脂與前述任意一種丙烯酸酯樹脂在過氧化物的存在下，在60~120°C下進行1~4小時預聚反應，在此預聚反應後，藉由過濾純化而製得預聚樹脂。

【0017】本發明所述的預聚反應是指，所述二乙烯基苯化合物的轉化率大於0%且小於100%（不包含0%和100%）、所述烯丙基樹脂的轉化率大於0%且小於100%（不包含0%和100%）與所述丙烯酸酯樹脂的轉化率大於0%且小於100%（不包含0%和100%），亦即所述二乙烯基苯化合物、所述烯丙基樹脂與所述丙烯酸酯樹脂的整體轉化率大於0%且小於100%（不包含0%和100%）。

【0018】若無特別指明，在本發明中，樹脂包含化合物及混合物，化合物包含單體、聚合物，混合物包含兩種或兩種以上的化合物，混合物也包含共聚物或其他助劑等，且不限於此。

【0019】化合物是指兩種或兩種以上元素藉由化學鍵連接所形成的化學物質，可以包括單體、聚合物等形式，且不限於此。單體是指一種化合物，其能通過聚合或預聚反應生成高分子化合物。均聚物是指一種化合物經聚合反應、加成聚合、縮合聚合所形成的化學物質，共聚物是指兩種或兩種以上化合物經聚合反應、加成聚合、縮合聚合所形成的化學物質，且不限於此。此外，聚合物當然包括寡聚物，且不限於此。寡聚物又稱低聚物，是由2~20個重複單元組成的聚合物，通常是2~5個重複單元組成的聚合物。

【0020】於至少一實施例中，所述含磷阻燃劑結構中的DOPO基團可以是經取代或未經取代，且Ar基團也可以是經取代或未經取代。若無特別指明，兩個DOPO基團相較於Ar基團可以是鄰位、間位或對位關係，且不限於此。於一實施例中，Ar基團代表苯環，且兩個DOPO基團是鄰位、間位或對位關係。於一實施例中，所述含磷阻燃劑包括式(I)結構所示的化合物：



【0021】若無特別指明，在本發明中，預聚樹脂及含磷阻燃劑兩者的相對用量可以視需要進行調整。於一實施例中，所述樹脂組合物包括5~70重量份的預聚樹脂及10~70重量份的含磷阻燃劑。於另一實施例中，所述樹脂組合物包括10~60重量份的預聚樹脂及20~60重量份的含磷阻燃劑。

【0022】於至少一實施例中，所述的樹脂組合物可視需要進一步包括二乙炔基苯化合物、烯丙基樹脂、丙烯酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、聚苯醚樹脂、氰酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、苯乙烯馬來酸酐樹脂、聚酯樹脂、胺類固化劑、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂或其組合。

【0023】於至少一實施例中，所述的樹脂組合物可視需要進一步包括阻燃劑、無機填充物、固化促進劑、溶劑、增韌劑、矽烷偶合劑或其組合。

【0024】本發明還提供一種由樹脂組合物製成的製品，如樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板，但不限於此。

【0025】於至少一實施例中，本發明的樹脂組合物製成的製品具有以下特性之至少一者、多者或全部：

本發明的樹脂組合物製成的製品（例如不含銅基板），其表面經目視觀察不含條紋；以及

本發明的樹脂組合物製成的製品，以熱機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法測量而得的熱膨脹率小於1.30%，例如熱膨脹率小於或等於1.25%，又例如熱膨脹率介於0.90%及1.25%之間，再例如熱膨脹率介於0.88%及1.03%之間。

【0026】於至少一實施例中，本發明選取了結構式DOPO-Ar-DOPO的化合物作為含磷阻燃劑（下稱化合物Di-DOPO）。相較於習知技術，本發明的含磷阻燃劑熔點高（大於270°C），遠高於業界目前廣泛使用的低熔點非反應性含磷阻燃劑，例如磷腈化合物（大塚化學的SPB-100，熔點約110°C）以及磷酸酯化

合物（大八化學的PX-200，熔點約95°C）。由於高溫時DOPO游離性小，利用含有該含磷阻燃劑的樹脂組合物所製得的基板具有更高的玻璃轉化溫度、低熱膨脹率、較高的銅箔拉力、較高的T300耐熱性以及低模量衰減率。

【0027】此外，本發明選取了二乙烯基苯化合物、丙烯酸酯樹脂和烯丙基樹脂經由預聚反應形成預聚樹脂。作為預聚樹脂，相較於非預聚樹脂（即未經預聚反應的上述三種原料添加於樹脂組合物中），所述預聚樹脂可降低預聚樹脂原料中具有揮發性物質的揮發，例如但不限於降低二乙烯基苯化合物、三烯丙基異氰脲酸酯樹脂等物質於製品的製備過程中的揮發。

【0028】例如，樹脂組合物中單獨加入二乙烯基苯化合物時，因二乙烯基苯化合物易揮發，會使樹脂組合物的反應性降低且反應速率變慢，當二乙烯基苯化合物揮發後，也會造成樹脂組合物所製得的基板的介電損耗(Df)變大。

【0029】又例如，樹脂組合物中單獨加入三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC，作為一種烯丙基樹脂）時，因TAIC易揮發，會導致樹脂組合物所製得的基板的玻璃轉化溫度(Tg)降低及熱膨脹率變大。

【0030】於至少一實施例中，本發明選取了二乙烯基苯化合物、單官能甲基丙烯酸酯樹脂和三烯丙基異氰脲酸酯樹脂作為組合物，將組合物進行預聚反應後形成的預聚樹脂添加至含有前述含磷阻燃劑的樹脂組合物中，可提高基板銅箔拉力(P/S)、提高玻璃轉化溫度(Tg)及降低介電損耗(Df)。

【0031】於至少一實施例中，本發明選取了二乙烯基苯化合物、單官能甲基丙烯酸酯樹脂和三烯丙基異氰脲酸酯樹脂作為組合物，將組合物進行預聚反應後形成的預聚樹脂添加至含有前述含磷阻燃劑的樹脂組合物中，其中所述含磷阻燃劑的含量較佳為20~60重量份，所述預聚樹脂的含量較佳為10~60重量份時，本發明的樹脂組合物製成的製品具有以下特性之至少一者、多者或全部：

以動態機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.4所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度低於以熱機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度。例如以動態機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.4所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度與以熱機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度皆大於或等於200°C時，以動態機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.4所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度低於以熱機械分析儀參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度；以及

以萬能拉伸強度測試儀參照IPC-TM-650 2.4.8所述的方法測量而得的銅箔拉力大於或等於3.5 lb/in，例如銅箔拉力介於3.5 lb/in及4.1 lb/in之間。

【圖式簡單說明】

【0032】 圖1為不含銅基板表面外觀有條紋的圖式。

【0033】 圖2為不含銅基板表面外觀無條紋的圖式。

【實施方式】

【0034】 為使本領域具有通常知識者可瞭解本發明的特點及功效，以下謹就說明書及申請專利範圍中提及的術語及用語進行一般性的說明及定義。除非另有指明，否則文中使用的所有技術及科學上的字詞，皆具有本領域具有通常知識者對於本發明所瞭解的通常意義，當有衝突情形時，應以本說明書的定義為準。

【0035】 在本文中，用語「包含」、「包括」、「具有」、「含有」或其他任何類似用語均屬於開放性連接詞（open-ended transitional phrase），其意欲

涵蓋非排他性的包括物。舉例而言，含有複數要素的組合物或製品並不僅限於本文所列出的此等要素而已，而是還可包括未明確列出但卻是該組合物或製品通常固有的其他要素。除此之外，除非有相反的明確說明，否則用語「或」是指涵括性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如，以下任何一種情況均滿足條件「A或B」：A為真（或存在）且B為偽（或不存在）、A為偽（或不存在）且B為真（或存在）、A和B均為真（或存在）。此外，於本文中，用語「包含」、「包括」、「具有」、「含有」的解讀應視為已具體公開並同時涵蓋「由...所組成」及「實質上由...所組成」等封閉式或半封閉式連接詞。

【0036】 在本文中，所有以數值範圍或百分比範圍形式界定的特徵或條件僅是為了簡潔及方便。據此，數值範圍或百分比範圍的描述應視為已涵蓋且具體公開所有可能的次範圍及範圍內的個別數值，特別是整數數值。舉例而言，「1至8」的範圍描述應視為已經具體公開如1至7、2至8、2至6、3至6、4至8、3至8等等所有次範圍，特別是由所有整數數值所界定的次範圍，且應視為已經具體公開範圍內如1、2、3、4、5、6、7、8等個別數值。同理，「介於1及8之間」的範圍描述應視為已經具體揭示如1至8、1至7、2至8、2至6、3至6、4至8、3至8等等所有範圍，且應視為涵蓋端點值。除非另有指明，否則前述解釋方法適用於本發明全文的所有內容，不論範圍廣泛與否。

【0037】 若數量或其他數值或參數是以範圍、較佳範圍或一系列上限與下限表示，則其應理解成是本文已特別公開了由任一對該範圍的上限或較佳值與該範圍的下限或較佳值構成的所有範圍，不論這些範圍是否有分別公開。此外，本文中若提到數值的範圍時，除非另有說明，否則該範圍應包括其端點以及範圍內的所有整數與分數。

【0038】 在本文中，在可達成發明目的的前提下，數值應理解成具有該數值有效位數的精確度。舉例來說，數字40.0則應理解成涵蓋從39.50至40.49的範圍。

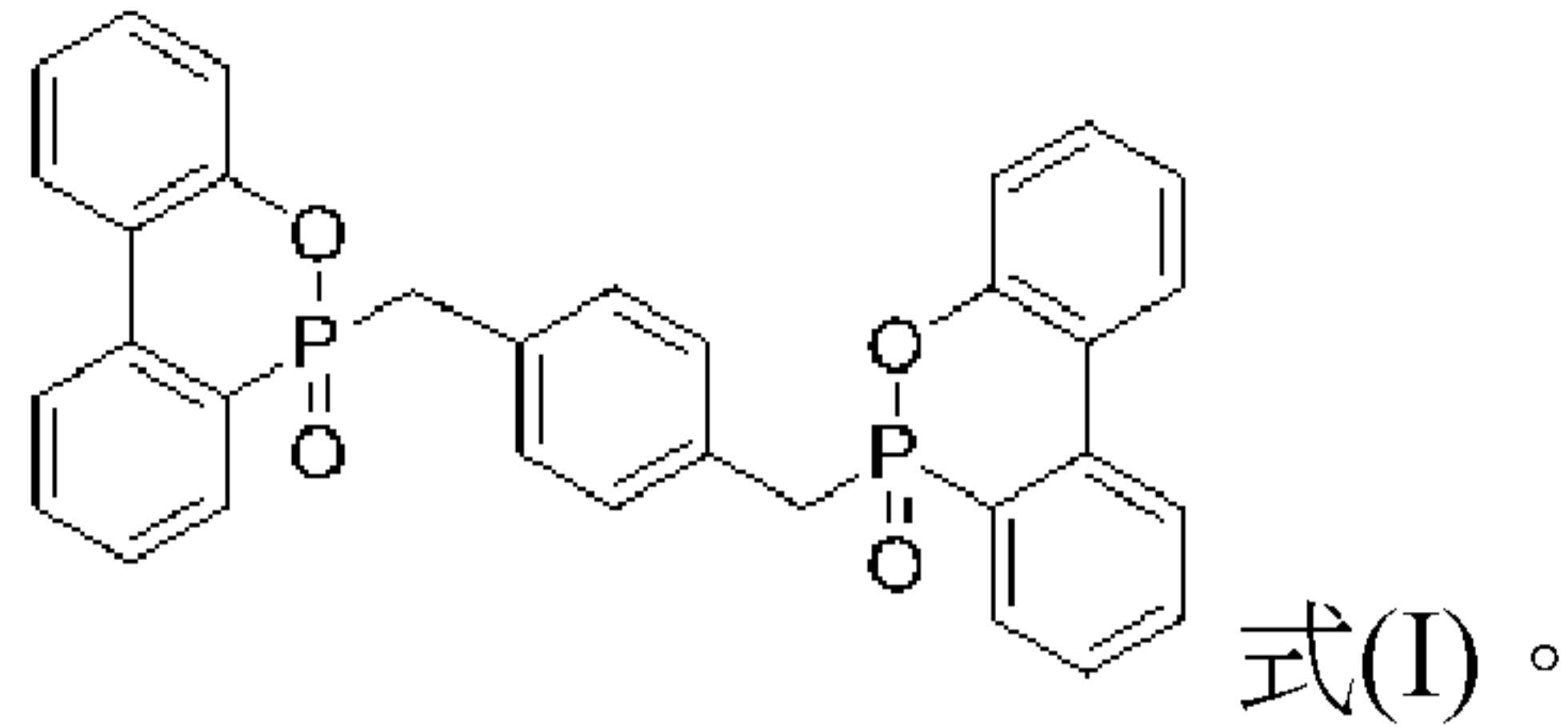
【0039】 在本文中，對於使用馬庫西群組（Markush group）或選項式用語以描述本發明特徵或實例的情形，本領域具有通常知識者應瞭解馬庫西群組或選項列表內所有成員的次群組或任何個別成員亦可用於描述本發明。舉例而言，若X描述成「選自於由X₁、X₂及X₃所組成的群組」，亦表示已經完全描述出X為X₁的主張與X為X₁及/或X₂及/或X₃的主張。再者，對於使用馬庫西群組或選項式用語以描述本發明的特徵或實例，本領域具有通常知識者應瞭解馬庫西群組或選項列表內所有成員的次群組或個別成員的任何組合亦可用於描述本發明。據此，舉例而言，若X描述成「選自於由X₁、X₂及X₃所組成的群組」，且Y描述成「選自於由Y₁、Y₂及Y₃所組成的群組」，則表示已經完全描述出X為X₁或X₂或X₃而Y為Y₁或Y₂或Y₃的主張。

【0040】 以下具體實施方式本質上僅是例示性，且並不欲限制本發明及其用途。此外，本文並不受前述先前技術或發明內容或以下具體實施方式或實施例中所描述的任何理論的限制。

【0041】 承前所述，本發明公開了一種樹脂組合物，其包括預聚樹脂及含磷阻燃劑，其中：預聚樹脂由組合物進行預聚反應而製得，該組合物至少包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂；以及含磷阻燃劑具有結構式 DOPO-Ar-DOPO，其中DOPO代表9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物基團，Ar代表苯、萘或蒽。

【0042】 於至少一實施例中，所述含磷阻燃劑結構中的DOPO基團可以是經取代或未經取代，且Ar基團也可以是經取代或未經取代。若無特別指明，兩個DOPO基團相較於Ar基團可以是鄰位、間位或對位關係，且不限於此。於一實

施例中，Ar基團代表苯環，且兩個DOPO基團是鄰位、間位或對位關係。於一實施例中，所述含磷阻燃劑包括式(I)結構所示的化合物：



【0043】於至少一實施例中，所述的樹脂組合物中，所述含磷阻燃劑的含量較佳為10~70重量份，預聚樹脂的含量較佳為5~70重量份；於至少一實施例中，所述含磷阻燃劑的含量較佳為20~60重量份，預聚樹脂的含量較佳為10~60重量份。

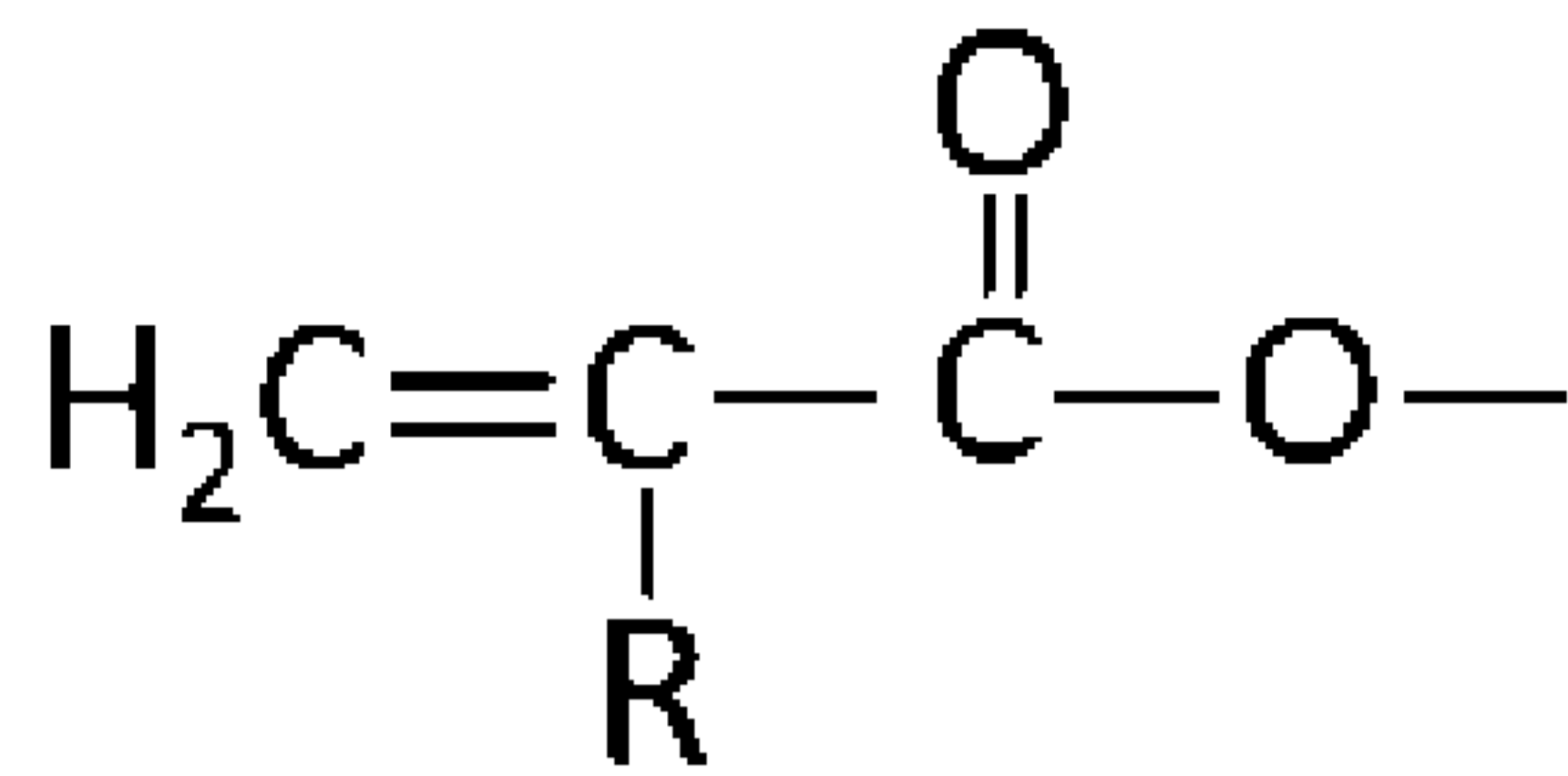
【0044】本發明還公開前述樹脂組合物的製品，其包括樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

【0045】本發明所述的樹脂組合物，可視需要進一步包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂、丙烯酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、聚苯醚樹脂、氰酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、苯乙烯馬來酸酐樹脂、聚酯樹脂、胺類固化劑、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂或其組合。

【0046】所述二乙烯基苯化合物可為鄰位二乙烯基苯化合物、對位二乙烯基苯化合物、間位二乙烯基苯化合物或者其組合。

【0047】所述烯丙基樹脂可包含烯丙基、二烯丙基、三烯丙基或其異構基團的樹脂，或由其改性的樹脂中的一種或其組合。較佳地，所述烯丙基樹脂為三烯丙基樹脂。更佳地，所述烯丙基樹脂包括三烯丙基異氰尿酸酯樹脂（TAIC）或三烯丙基氰尿酸酯樹脂（TAC）。

【0048】所述丙烯酸酯樹脂為包含如下丙烯酸酯基團的結構，包括單官能丙烯酸酯樹脂、雙官能丙烯酸酯樹脂、多官能丙烯酸酯樹脂或其組合。



【0049】其中，R為氫或C₁至C₆的脂肪族基團。包括但不限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及叔丁基，例如為甲基、乙基、正丙基或異丙基。較佳地，R為氫或甲基。適用於本發明丙烯酸酯的實例包括但不限於Merck公司銷售的M55909、76130、67262、424021、411752、411744、41608、246840、407577、246794等產品。

【0050】在本發明中，所述馬來醯亞胺樹脂是指分子中具有一個以上馬來醯亞胺官能團的化合物或混合物。若未特別指明，本發明採用的馬來醯亞胺樹脂並不特別限制，且可為任一種或多種適用於半固化片、樹脂膜、積層板或印刷電路板製作的馬來醯亞胺樹脂。具體實例包括但不限於4,4'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺、苯甲烷馬來醯亞胺寡聚物、間-亞苯基雙馬來醯亞胺、雙酚A二苯基醚雙馬來醯亞胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-亞苯基雙馬來醯亞胺、1,6-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、2,3-二甲基苯馬來醯亞胺、2,6-二甲基苯馬來醯亞胺、N-苯基馬來醯亞胺、含脂肪族長鏈結構的馬來醯亞胺樹脂或其組合。此外，若無特別指明，本發明所述的馬來醯亞胺樹脂也涵蓋前述樹脂的預聚物，例如可為二烯丙基化合物與馬來醯亞胺樹脂的預聚物、二胺與馬來醯亞胺樹脂的預聚物、多官能胺與馬來醯亞胺樹脂的預聚物或酸性酚化合物與馬來醯亞胺樹脂的預聚物等，且不限於此。

【0051】舉例而言，馬來醯亞胺樹脂可為商品名BMI-1000、BMI-1000H、BMI-1100、BMI-1100H、BMI-2000、BMI-2300、BMI-3000、BMI-3000H、BMI-4000H、BMI-5000、BMI-5100、BMI-7000及BMI-7000H等由Daiwakasei公

司生產的馬來醯亞胺樹脂，或商品名BMI-70、BMI-80等由K.I化學公司生產的馬來醯亞胺樹脂。

【0052】 舉例而言，含脂肪族長鏈結構的馬來醯亞胺樹脂可為商品名BMI-689、BMI-1400、BMI-1500、BMI-1700、BMI-2500、BMI-3000、BMI-5000及BMI-6000等由設計者分子公司生產的馬來醯亞胺樹脂。

【0053】 所述聚苯醚樹脂可為本領域已知的各類聚苯醚樹脂，包括但不限於末端羥基聚苯醚樹脂、末端乙烯基聚苯醚樹脂、末端馬來醯亞胺基聚苯醚樹脂、末端酸酐基聚苯醚樹脂或末端氰酸酯基聚苯醚樹脂。末端乙烯基聚苯醚樹脂為乙烯基封端的聚苯醚樹脂，乙烯基封端即為反應性乙烯基。具體實例包括但不限於乙烯苄基聚苯醚樹脂（例如OPE-2st，可購自三菱瓦斯化學公司）、甲基丙烯酸酯聚苯醚樹脂（例如SA-9000，可購自Sabic公司）、乙烯苄基改性雙酚A聚苯醚樹脂、乙烯基擴鏈聚苯醚樹脂或其組合，且不限於此。

【0054】 所述氰酸酯樹脂可為本領域已知的各類氰酸酯樹脂，其中氰酸酯樹脂包括但不限於具有Ar-O-C≡N結構的氰酸酯樹脂（其中Ar為芳香基，例如苯、萘或蔥）、苯酚酚醛型氰酸酯樹脂、雙酚A型氰酸酯樹脂、雙酚A酚醛型氰酸酯樹脂、雙酚F型氰酸酯樹脂、雙酚F酚醛型氰酸酯樹脂、含雙環戊二烯結構的氰酸酯樹脂、含萘環結構的氰酸酯樹脂或酚酞型氰酸酯樹脂。氰酸酯樹脂的實例包括但不限於：商品名為Primaset PT-15、PT-30S、PT-60S、BA-200、BA-230S、BA-3000S、BTP-2500、BTP-6020S、DT-4000、DT-7000、ULL950S、HTL-300、CE-320、LVT-50、LeCy等由Lonza生產的氰酸酯樹脂。

【0055】 本發明採用的聚烯烴樹脂可為任一種或多種適用於半固化片、樹脂膜、積層板或印刷電路板製作的聚烯烴樹脂。具體實例包括但不限於苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯三元聚合物、苯乙烯-丁二烯-馬來酸酐三元聚合物、乙烯基-聚丁二烯-胺甲酸乙酯寡聚物（vinyl-polybutadiene-urethane oligomer）、苯乙烯

丁二烯共聚物、氫化苯乙烯丁二烯共聚物、苯乙烯異戊二烯共聚物、氫化苯乙烯異戊二烯共聚物、甲基苯乙烯自聚物、石油樹脂和環型烯烴共聚物的至少一種或其組合。

【0056】 本發明採用的酚樹脂可為單官能、雙官能或多官能的酚樹脂，上述酚樹脂的種類並無特別限定，目前業界使用的酚樹脂皆為本發明適用的酚樹脂範圍。較佳地，所述的酚樹脂選自酚氧樹脂(phenoxy resin)、酚醛樹脂或其組合。

【0057】 本發明採用的苯并噁嗪樹脂可為雙酚A型苯并噁嗪樹脂、雙酚F型苯并噁嗪樹脂、酚酞型苯并噁嗪樹脂、雙環戊二烯苯并噁嗪樹脂或含磷苯并噁嗪樹脂，如Huntsman生產的商品名LZ-8270（酚酞型苯并噁嗪樹脂）、LZ-8280（雙酚F型苯并噁嗪樹脂）、LZ-8290（雙酚A型苯并噁嗪樹脂）或昭和高分子公司生產的商品名HFB-2006M。

【0058】 本發明採用的苯乙烯馬來酸酐樹脂中苯乙烯(S)與馬來酸酐(MA)的比例，可為1：1、2：1、3：1、4：1、6：1或8：1，例如但不限於Cray Valley公司出售的商品名SMA-1000、SMA-2000、SMA-3000、EF-30、EF-40、EF-60及EF-80等苯乙烯馬來酸酐共聚物，或是Polyscope銷售的商品名C400、C500、C700、C900等苯乙烯馬來酸酐共聚物。此外，所述苯乙烯馬來酸酐樹脂也可為酯化苯乙烯馬來酸酐共聚物，例如購自Cray Valley公司商品名為SMA1440、SMA17352、SMA2625、SMA3840及SMA31890的酯化苯乙烯馬來酸酐共聚物。上述苯乙烯馬來酸酐樹脂可獨立或組合地添加於本發明的樹脂組合物中。

【0059】 本發明採用的聚酯樹脂是由具有二羧酸基的芳香族化合物與具有二羥基的芳香族化合物酯化而成，如可購自大日本油墨化學的HPC-8000T65。

【0060】 本發明採用的胺類固化劑可為雙氰胺、二胺基二苯砜、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯醚、二胺基二苯硫醚或其組合。

【0061】於一實施例中，所述的樹脂組合物可視需要進一步包括阻燃劑、無機填充物、固化促進劑、溶劑、增韌劑、矽烷偶合劑或其組合。

【0062】前述阻燃劑可為任意一種或多種適用於半固化片、樹脂膜、積層板或印刷電路板製作的阻燃劑，例如但不限於DOPO-Ar-DOPO以外的其他含磷阻燃劑，較佳可包括多磷酸銨（ ammonium polyphosphate ）、對苯二酚-雙-(二苯基磷酸酯)（ hydroquinone bis-(diphenyl phosphate) ）、雙酚A雙-(二苯基磷酸酯)（ bisphenol A bis-(diphenylphosphate) ）、三(2-羧乙基)膦（ tri(2-carboxyethyl) phosphine, TCEP ）、磷酸三(氯異丙)酯、磷酸三甲酯（ trimethyl phosphate, TMP ）、甲基膦酸二甲酯（ dimethyl methyl phosphonate, DMMP ）、間苯二酚雙-(二甲苯基磷酸酯)（ resorcinol bis(dixylenyl phosphate), RDXP, 如PX-200、PX-201、PX-202等市售產品）、磷腈化合物（ phosphazene, 如SPB-100、SPH-100、SPV-100等市售產品）、多磷酸三聚氰胺（ melamine polyphosphate ）、DOPO及其衍生物或樹脂、DPPO（ diphenylphosphine oxide ）及其衍生物或樹脂、三聚氰胺氰尿酸酯（ melamine cyanurate ）及三羥乙基異氰尿酸酯（ tri-hydroxy ethyl isocyanurate ）、磷酸鋁鹽（ 例如OP-930、OP-935等產品）或其組合。

【0063】舉例而言，阻燃劑可為DPPO化合物（如雙DPPO化合物）、DOPO樹脂（如DOPO-HQ、DOPO-NQ、DOPO-PN、DOPO-BPN）、DOPO鍵結的環氧樹脂等，其中DOPO-PN為DOPO苯酚酚醛化合物、DOPO-BPN可為DOPO-BPAN（DOPO-bisphenol A novolac）、DOPO-BPFN（DOPO-bisphenol F novolac）或DOPO-BPSN（DOPO-bisphenol S novolac）等雙酚酚醛類化合物。

【0064】無機填充物可為任意一種或多種適用於樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板製作的無機填充物，具體實例包括但不限於：二氧化矽（熔融態、非熔融態、多孔質或中空型）、氧化鋁、氫氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鎂、碳酸鈣、氮化鋁、氮化硼、碳化鋁矽、碳化矽、二氧化鈦、氧化鋅、氧化鋇、

雲母、勃姆石 (boehmite, AlOOH)、煅燒滑石、滑石、氮化矽或煅燒高嶺土。此外，無機填充物可為球型、纖維狀、板狀、粒狀、片狀或針鬚狀，並可選擇性地經過矽烷偶合劑預處理。

【0065】 固化促進劑 (包括固化起始劑) 可包括路易斯鹼或路易斯酸等催化劑。其中，路易斯鹼可包括咪唑 (imidazole)、三氟化硼胺複合物、氯化乙基三苯基磷 (ethyltriphenyl phosphonium chloride)、2-甲基咪唑 (2-methylimidazole, 2MI)、2-苯基咪唑 (2-phenyl-1H-imidazole, 2PZ)、2-乙基-4-甲基咪唑 (2-ethyl-4-methylimidazole, 2E4MI)、三苯基磷 (triphenylphosphine, TPP) 與4-二甲基胺基吡啶 (4-dimethylaminopyridine, DMAP) 中的一種或多種。路易斯酸可包括金屬鹽類化合物，如錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅等金屬鹽化合物，如辛酸鋅、辛酸鈷等金屬催化劑。固化促進劑亦包括固化起始劑，例如可產生自由基的過氧化物，固化起始劑包括但不限於：過氧化二異丙苯、過氧苯甲酸叔丁酯、二苯甲醯過氧化物 (dibenzoyl peroxide, BPO)、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)-3-己炔 (25B) 及雙(叔丁基過氧異丙基)苯或其組合。

【0066】 添加溶劑的主要作用，在於改變樹脂組合物的固含量，並調整樹脂組合物的黏度。舉例而言，溶劑可包括但不限於甲醇、乙醇、乙二醇單甲醚、丙酮、丁酮 (又稱為甲基乙基酮)、甲基異丁基酮、環己酮、甲苯、二甲苯、甲氧基乙基乙酸酯、乙氧基乙基乙酸酯、丙氧基乙基乙酸酯、乙酸乙酯、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、丙二醇甲基醚等溶劑或其混合溶劑。

【0067】 添加增韌劑的主要作用，在於改善樹脂組合物的韌性。其中，增韌劑可包括但不限於橡膠 (rubber) 樹脂、端羧基丁腈橡膠 (carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber, CTBN)、核殼橡膠 (core-shell rubber) 等化合物或其組合。

【0068】矽烷偶合劑可包括矽烷化合物（silane，例如但不限於矽氧烷化合物（siloxane）），依官能團種類又可分為胺基矽烷化合物（amino silane）、環氧基矽烷化合物（epoxide silane）、乙烯基矽烷化合物、丙烯酸酯基矽烷化合物、甲基丙烯酸酯基矽烷化合物、羥基矽烷化合物、異氰酸酯基矽烷化合物、甲基丙烯酸醯氧基矽烷化合物及丙烯酸醯氧基矽烷化合物。

【0069】樹脂組合物製成的製品

【0070】前述樹脂組合物可經由各種加工方式製成各種製品，例如適用於各類電子產品中的組件，其包括但不限於樹脂膜、半固化片、積層板和印刷電路板。

【0071】由樹脂組合物製成的製品可為樹脂膜，其由該樹脂組合物經烘烤加熱後固化而得到。該樹脂組合物可選擇性地塗布於聚對苯二甲酸乙二酯膜（PET膜）、聚醯亞胺膜（PI膜）或銅箔，再經由烘烤加熱後形成半固化態，使該樹脂組合物形成樹脂膜。

【0072】由樹脂組合物製成的製品可為半固化片，其包括補強材料及設置於補強材料上的層狀物。該層狀物由該樹脂組合物經高溫加熱形成半固化態（B-stage）而製得。製作半固化片的烘烤溫度為80°C至200°C之間。該補強材料可為纖維材料、織布、不織布中的任何一種，且織布較佳包括玻璃纖維布。玻璃纖維布的種類並無特別限制，可為市售可用於各種印刷電路板的玻璃纖維布，例如E型玻纖布、D型玻纖布、S型玻纖布、T型玻纖布、L型玻纖布或Q型玻纖布，其中纖維的種類包括紗和粗紗等，形式則可包括開纖或不開纖。前述不織布較佳包括液晶樹脂不織布，例如聚酯不織布、聚胺酯不織布等，且不限於此。前述織布亦可包括液晶樹脂織布，例如聚酯織布或聚胺酯織布等，且不限於此。此補強材料可增加該半固化片的機械強度。在一個較佳實施例中，該補

強材料亦可選擇性經由矽烷偶合劑進行預處理。該半固化片後續加熱進行固化（C-stage）後會形成絕緣層。

【0073】由樹脂組合物製成之製品可為積層板，其包括二片金屬箔及設置於這些金屬箔之間的絕緣層，該絕緣層可由前述樹脂組合物於高溫、高壓條件下所固化（C-stage）而製得，其中適合的固化溫度可介於150°C至220°C之間，較佳為200°C至210°C之間，固化時間為90至180分鐘，較佳為120至150分鐘。該絕緣層可為前述半固化片或樹脂膜進行固化（C-stage）後形成。該金屬箔可包括銅、鋁、鎳、鉑、銀、金或其合金，例如金屬箔可為銅箔。

【0074】較佳的，該積層板為銅箔基板（copper clad laminate，CCL）。

【0075】積層板可進一步經由線路製程加工後製成電路板，例如印刷電路板。

【0076】實施例

【0077】採用以下來源的各種原料，依照表1至表5的用量分別調配本發明實施例及本發明比較例的樹脂組合物，並進一步製作成各類測試樣品。

DVB：二乙烯基苯(divinylbenzene)，購自Merck。

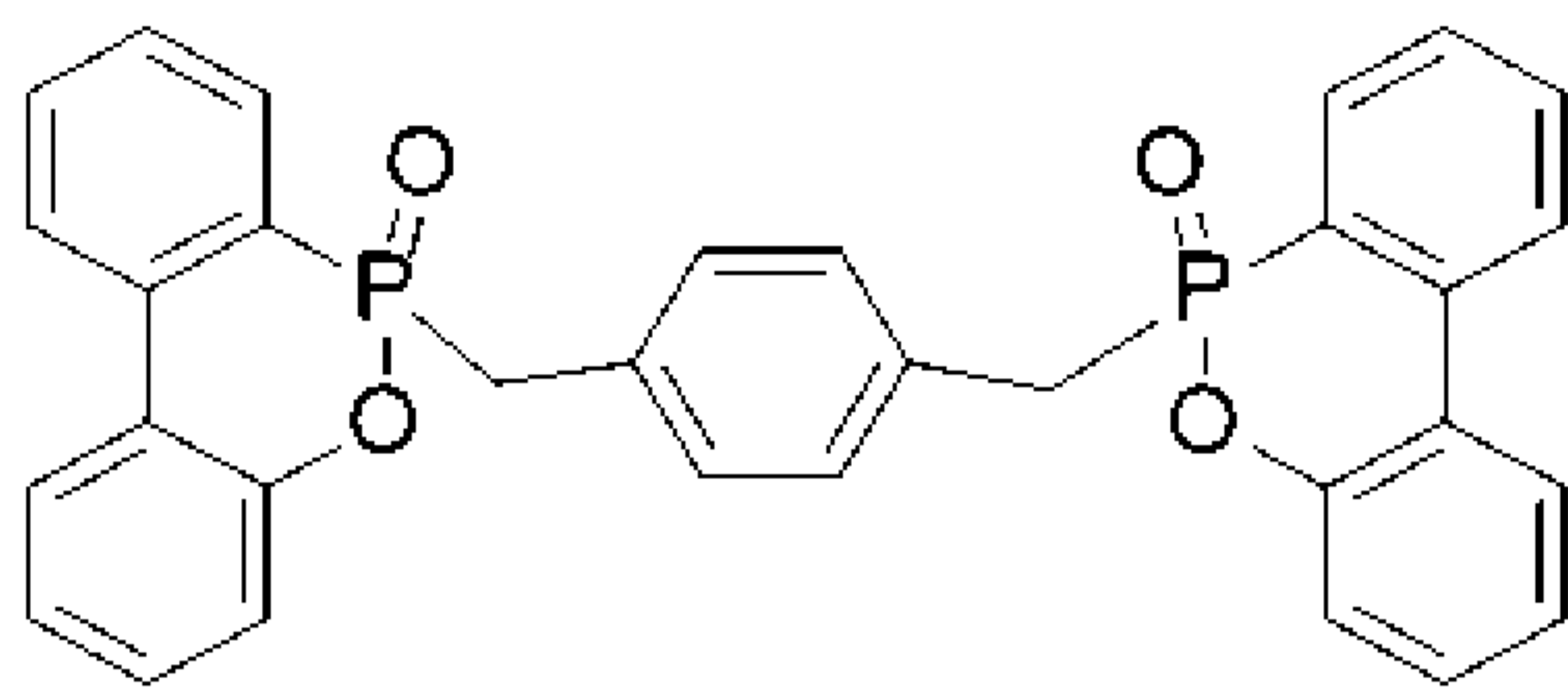
MMA：甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate)，產品型號：M55909，購自Merck。

TMPTMA：三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(trimethylolpropane trimethacrylate)，產品型號：246840，購自Merck。

TAIC：三烯丙基異氰脲酸酯，購自勤裕企業股份有限公司。

乙基乙烯基苯：市售可得。

Di-DOPO：雙DOPO含磷高熔點阻燃劑（熔點可達200°C以上），結構如下，參考專利號CN105936745A方法自行製造。



SPB-100：磷腈化合物，購自大塚化學。

PX-200：間苯二酚雙[二(2,6-二甲基苯基)磷酸酯]（resorcinol bis[di(2,6-dimethylphenyl)phosphate]），購自日本大八化學公司。

BMI-2300：苯甲烷馬來醯亞胺聚合物（polyphenylmethane maleimide），購自大和化成公司。

SA-9000：末端甲基丙烯酸酯聚苯醯樹脂，購自Sabic公司。

SC-2500 SVJ：球型二氧化矽，購自Admatechs。

DCP：過氧化二異丙苯（dicumyl peroxide），購自日本油脂公司。

MEK：丁酮，來源不限。

Toluene：甲苯，購自強地。

25B：過氧化物，2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)-3-己炔，購自日本油脂公司。

[表 1]實施例樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組份		E1	E2	E3	E4	E5	E6
DVB 預聚物 1	DVB : MMA : TAIC = 20 : 10 : 70				30		
DVB 預聚物 2	DVB : MMA : TAIC = 50 : 20 : 30	10	30	60			30
DVB 預聚物 3	DVB : MMA : TAIC = 10 : 40 : 50					30	
DVB 預聚物 4	DVB : TMPTMA : TAIC = 50 : 20 : 30						
含磷阻燃劑	Di-DOPO	30	30	30	30	30	20
馬來醯亞胺樹脂	BMI-2300	30	30	30	30	30	30
聚苯醯樹脂	SA-9000	30	30	30	30	30	30
無機填充物	SC-2500 SVJ	80	80	80	80	80	80

固化促進劑	DCP	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
溶劑	MEK	30	30	30	30	30	30
	Toluene	30	30	30	30	30	30

[表 2]實施例樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組份		E7	E8	E9	E10	E11	E12
DVB 預聚物 1	DVB : MMA: TAIC = 20 : 10 : 70						
DVB 預聚物 2	DVB : MMA: TAIC = 50 : 20 : 30	30		30	30	5	70
DVB 預聚物 3	DVB : MMA : TAIC = 10 : 40 : 50						
DVB 預聚物 4	DVB : TMPTMA : TAIC = 50 : 20 : 30		30				
含磷阻燃劑	Di-DOPO	60	30	10	70	30	30
馬來醯亞胺樹脂	BMI-2300	30	30	30	30	30	30
聚苯醚樹脂	SA-9000	30	30	30	30	30	30
無機填充物	SC-2500 SVJ	80	80	80	80	80	80
固化促進劑	DCP	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
溶劑	MEK	30	30	30	30	30	30
	Toluene	30	30	30	30	30	30

[表 3]實施例樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組份		E13	E14	E15	E16	E17	E18
DVB 預聚物 5	DVB : MMA : TAIC = 5 : 35 : 60	30					
DVB 預聚物 6	DVB : MMA: TAIC = 60 : 10 : 30		30				
DVB 預聚物 7	DVB : MMA : TAIC = 25 : 50 : 25			30			
DVB 預聚物 8	DVB : MMA: TAIC = 35 : 5 : 60				30		
DVB 預聚物 9	DVB : MMA : TAIC = 40 : 35 : 25					30	
DVB 預聚物 10	DVB : MMA : TAIC = 15 : 10 : 75						30
含磷阻燃劑	Di-DOPO	30	30	30	30	30	30
馬來醯亞胺樹脂	BMI-2300	30	30	30	30	30	30
聚苯醚樹脂	SA-9000	30	30	30	30	30	30
無機填充物	SC-2500 SVJ	80	80	80	80	80	80

固化促進劑	DCP	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
溶劑	MEK	30	30	30	30	30	30
	Toluene	30	30	30	30	30	30

[表 4]比較例樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組份		C1	C2	C3	C4	C5	C6
DVB 預聚物 2	DVB : MMA: TAIC = 50 : 20 : 30						
二乙烯基苯	DVB	15			15		30
丙烯酸酯	MMA	6		6			
三烯丙基異氰尿酸酯	TAIC	9	9				
DVB : MMA (5:2) 預聚物			21				
DVB : TAIC (5:3) 預聚物				24			
MMA : TAIC (2:3) 預聚物					15		
DVB : MMA : 乙基乙烯基苯預聚物 = 50 : 20 : 30						30	
含磷阻燃劑	Di-DOPO	30	30	30	30	30	30
	PX-200						
	SPB-100						
馬來醯亞胺樹脂	BMI-2300	30	30	30	30	30	30
聚苯醯樹脂	SA-9000	30	30	30	30	30	30
無機填充物	SC-2500 SVJ	80	80	80	80	80	80
固化促進劑	DCP	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
溶劑	MEK	30	30	30	30	30	30
	Toluene	30	30	30	30	30	30

[表 5]比較例樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組份		C7	C8	C9	C10	C11	C12
DVB 預聚物 2	DVB : MMA: TAIC = 50 : 20 : 30			30	30		
二乙烯基苯	DVB						
丙烯酸酯	MMA	30					
三烯丙基異氰尿酸酯	TAIC		30				
DVB : MMA (5:2) 預聚物						30	30
DVB : TAIC (5:3) 預聚物							
MMA : TAIC (2:3) 預聚物							
DVB : MMA : 乙基乙烯基苯預聚物 = 50 : 20 : 30							
含磷阻燃劑	Di-DOPO	30	30			30	
	PX-200			30			30
	SPB-100				30		
馬來醯亞胺樹脂	BMI-2300	30	30	30	30	30	30
聚苯醯樹脂	SA-9000	30	30	30	30	30	30

無機填充物	SC-2500 SVJ	80	80	80	80	80	80
固化促進劑	DCP	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
溶劑	MEK	30	30	30	30	30	30
	Toluene	30	30	30	30	30	30

【0078】 DVB預聚物1的製作方法：

【0079】 在20重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）中，加入10重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和70重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），再加入0.1~1.0重量份的過氧化物2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)-3-己炔（25B）作為引發劑，在60~120°C下持續攪拌並反應1~4小時，反應結束後，經過濾純化，冷卻降溫，即可得到液態的DVB預聚物1。

【0080】 DVB預聚物2的製作方法：

【0081】 將50重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、20重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和30重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物2。

【0082】 DVB預聚物3的製作方法：

【0083】 將10重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、40重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和50重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物3。

【0084】 DVB預聚物4的製作方法：

【0085】 將50重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、20重量份的三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯樹脂（TMPTMA）和30重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物4。

【0086】 DVB預聚物5的製作方法：

【0087】 將5重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、35重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和60重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物5。

【0088】 DVB預聚物6的製作方法：

【0089】 將60重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、10重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和30重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物6。

【0090】 DVB預聚物7的製作方法：

【0091】 將25重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、50重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和25重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物7。

【0092】 DVB預聚物8的製作方法：

【0093】 將35重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、5重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和60重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物8。

【0094】 DVB預聚物9的製作方法：

【0095】 將40重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、35重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和25重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物9。

【0096】 DVB預聚物10的製作方法：

【0097】 將15重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、10重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和75重量份的三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC），按照DVB預聚物1的製作方法，製得DVB預聚物10。

【0098】 DVB:MMA (5:2) 預聚物、DVB:TAIC (5:3) 預聚物和MMA:TAIC (2:3) 預聚物的製作方法：

【0099】 按照DVB預聚物1的製作方法，分別根據預聚物種類選用特定比例（例如5:2、5:3或2:3）的特定反應物（DVB、MMA及TAIC任兩者）進行預聚反應，即可製得這些預聚物。

【0100】 二乙烯基苯、甲基丙烯酸甲酯及乙基乙烯基苯的預聚物的製作方法：

【0101】 將50重量份的二乙烯基苯化合物（DVB）、20重量份的甲基丙烯酸甲酯樹脂（MMA，M55909）和30重量份的乙基乙烯基苯化合物，按照DVB預聚物1的製作方法，製得二乙烯基苯、甲基丙烯酸甲酯及乙基乙烯基苯的預聚物。

【0102】 成膠（varnish）的製作

【0103】 分別將各個實施例（以E表示，如E1、E2等）或比較例（以C表示，如C1、C2等）依照表中的用量，將各組分加入攪拌槽中進行攪拌，均勻混合後形成的樹脂組合物稱為樹脂清漆或成膠。

【0104】 實施例E1的樹脂組合物的製作方法（各成分的固含量均為100%）

【0105】 在10重量份的上述DVB預聚物1中加入30重量份的馬來醯亞胺樹脂（BMI-2300）、30重量份的末端甲基丙烯酸酯聚苯醚樹脂(SA-9000)及30重量份的甲苯和30重量份的丁酮，攪拌至固態成分均溶解為液態的勻相。繼續加入30重量份的Di-DOPO含磷阻燃劑及80重量份的球型二氧化矽（SC-2500 SVJ）攪拌至完全分散後，再加入0.03重量份的過氧化二異丙苯（DCP）攪拌0.5小時，得到樹脂組合物E1。

【0106】此外，依照以上表1至表5所列成分用量，參考實施例E1的樹脂組合物的製作方法，製備含有預聚物的其他樹脂組合物實施例E2~E18及比較例C1~C12（各成分的固含量均為100%）。

【0107】將表1至表5的各種樹脂組合物參照以下方式製作待測物（樣品），根據具體測試條件進行特性量測。

【0108】半固化片

【0109】分別將實施例及比較例的樹脂組合物置入一含浸槽中，再將玻璃纖維布（使用2116的E-玻璃纖維布（E-glass fiber fabric），可購自Asahi Fiber Glass Co., Ltd.）浸入上述含浸槽中，使樹脂組合物附著於玻璃纖維布上，再於120~170°C下加熱成半固化態（B-Stage），得到樹脂含量約55%的半固化片。

【0110】銅箔基板（八張半固化片壓合而成）

【0111】準備兩張厚度為18微米的反轉銅箔（Reverse Treatment Foil, RTF）以及八張由各樹脂組合物所製得的半固化片（使用2116 E-玻璃纖維布）。每張半固化片的樹脂含量約55%。依銅箔、八張半固化片及銅箔的順序進行疊合，在真空條件、200°C下壓合2.5小時形成各個銅箔基板。其中，八張相互疊合的半固化片會固化（C-stage）形成兩銅箔間的絕緣層，絕緣層的樹脂含量約55%。

【0112】不含銅基板（八張半固化片壓合而成）

【0113】將上述銅箔基板經蝕刻去除兩面的銅箔，以獲得不含銅基板，其由八張半固化片壓合而成，且具有樹脂含量約55%。

【0114】銅箔基板（兩張半固化片壓合而成）

【0115】分別將實施例及比較例的樹脂組合物置入一含浸槽中，再將玻璃纖維布（使用1080的E-玻璃纖維布（E-glass fiber fabric），可購自Asahi Fiber Glass Co., Ltd.）浸入上述含浸槽中，使樹脂組合物附著於玻璃纖維布上，再於120~170°C下加熱成半固化態（B-Stage），得到樹脂含量約70%的半固化片。

【0116】 準備兩張厚度為18微米的反轉銅箔(Reverse Treatment Foil, RTF)以及兩張由各樹脂組合物所製得的半固化片(使用1080 E-玻璃纖維布)。每張半固化片的樹脂含量約70%。依銅箔、兩張半固化片及銅箔的順序進行疊合,在真空條件、200°C下壓合2.5小時形成各個銅箔基板。其中,兩張相互疊合的半固化片會固化(C-stage)形成兩銅箔間的絕緣層,絕緣層的樹脂含量約70%。

【0117】 不含銅基板(兩張半固化片壓合而成)

【0118】 將上述銅箔基板經蝕刻去除兩面的銅箔,以獲得不含銅基板,其由兩張半固化片壓合而成,且具有樹脂含量約70%。

【0119】 對於前述待測物,依照下述方式進行特性分析。

【0120】 1. 玻璃轉化溫度(glass transition temperature, Tg)

【0121】 在玻璃轉化溫度測試中,選用上述不含銅基板(八張半固化片壓合而成)為待測樣品。使用動態機械分析法(dynamic mechanical analysis, DMA),參照IPC-TM-650 2.4.24.4所述的方法以升溫速率每分鐘2°C加熱樣品,由35°C升溫至300°C的溫度區間,測量待測樣品的玻璃轉化溫度(單位為°C,記為DMA Tg),玻璃轉化溫度越高越佳。

【0122】 在玻璃轉化溫度測試中,選用上述不含銅基板(八張半固化片壓合而成)為待測樣品。使用熱機械分析儀器(thermal mechanical analyzer, TMA),參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法以升溫速率每分鐘10°C加熱樣品,由35°C升溫至300°C的溫度區間,測量待測樣品的玻璃轉化溫度(單位為°C,記為TMA Tg),玻璃轉化溫度越高越佳。

【0123】 2. 熱膨脹率(ratio of thermal expansion, Z軸)

【0124】 在熱膨脹率(或稱尺寸變化率, ratio of dimensional change)的測量中,選用不含銅基板(八片半固化片壓合而成)作為待測樣品進行熱機械分析(thermal mechanical analysis, TMA)。以升溫速率每分鐘10°C加熱樣品,由

35°C升溫至300°C的溫度區間，取50~260°C的溫度區間計算樣品的熱膨脹率，參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述方法測量各待測樣品的Z軸熱膨脹率（單位為%），熱膨脹率越低越佳。

【0125】 3. 銅箔拉力 (peel strength, P/S)

【0126】 將含銅基板（八張半固化片壓合而成）裁成寬度為24mm、長度大於60mm的長方形樣本，並將表面銅箔蝕刻，僅留寬度為3.18mm和長度大於60mm的長條形銅箔。利用萬能拉伸強度測試儀，在常溫下（約25°C）依IPC-TM-650.2.4.8所述方法進行量測，測出將銅箔拉離基板表面所需的力量大小（lb/in），銅箔拉力越高越佳，且銅箔拉力值的差異大於或等於0.1 lb/in為顯著差異。

【0127】 4. 吸濕後耐熱性測試 (PCT)

【0128】 選用上述的不含銅基板（八張半固化片壓合而成），參照IPC-TM-650 2.6.16.1所述的方法經壓力蒸煮測試（pressure cooking test，PCT）分別進行吸濕5小時（測試溫度121°C，且相對濕度100%）後，再參考IPC-TM-650 2.4.23所述方法，浸入恆溫288°C的錫爐內，並在浸入20秒後取出觀看有無爆板（爆板即失敗，未爆板即通過測試），例如絕緣層與絕緣層之間出現層間剝離即屬於爆板。層間剝離會在基板任意層間發生起泡分離的現象。

【0129】 5. T300耐熱性測試

【0130】 於T300耐熱性測試中，選用上述含銅基板（八張半固化片壓合而成）為待測樣品。使用熱機械分析儀(thermal mechanical analyzer，TMA)，於恆溫300°C下，參考IPC-TM-650 2.4.24.1所述方法測量各待測樣品，測量含銅基板受熱爆板的時間，若測試時間超過70分鐘仍未爆板，則標示為「>70」。

【0131】 6. 模量衰減率

【0132】以DMA儀器量測不含銅基板（八張半固化片壓合而成）的儲能模量，參考IPC-TM-650 2.4.24.4所述方法分別量測50°C與250°C的儲能模量，單位為Gpa。模量衰減率計算公式為： $((50^{\circ}\text{C}$ 對應的儲能模量-250°C對應的儲能模量)/50°C對應的儲能模量)*100%。

【0133】 7. 介電常數(dielectric constant, Dk)及介電損耗(dissipation factor, Df)

【0134】於介電常數及介電損耗的量測中，選用上述不含銅基板（兩張半固化片壓合而成）為待測樣品，採用微波介電常數分析儀(microwave dielectrometer, 購自日本AET公司)，依JIS C2565所述方法，於10 GHz的頻率下測量各待測樣品。介電常數越低、介電損耗越低代表待測樣品的介電特性越佳。

【0135】在10 GHz的測量頻率，且Dk值小於3.60以下且Df值小於0.005以下的範圍，Dk值的差異大於或等於0.05代表不同基板的介電常數之間存在顯著差異（存在顯著的技術困難度），Dk值的差異小於0.05代表基板的介電常數沒有顯著差異；Df值的差異小於0.0002代表基板的介電損耗沒有顯著差異，Df值的差異大於或等於0.0002代表不同基板的介電損耗之間存在顯著差異（存在顯著的技術困難度）。

【0136】 8. 基板表面外觀條紋

【0137】前述銅箔基板（八張半固化片壓合而成）的製備過程中，依銅箔、八張半固化片及銅箔的順序進行疊加，在真空條件、200°C下壓合2.5小時形成的銅箔基板，將銅箔基板的兩面銅箔蝕刻去除，得到不含銅基板。以人員目視觀察不含銅基板的絕緣層表面狀況，若板邊出現條紋分布代表樹脂組合物中的相容性不佳或是流動性差異大而造成不均勻的現象。基板出現條紋會造成後續製成的電路板特性不均勻（可靠性不佳）及良品率大幅降低，例如造成介電性不良、耐熱性低、熱膨脹性不均勻或層間結合變差等缺點。不含銅基板表面出現

至少一條條紋則標示為嚴重，不含銅基板表面外觀無條紋則標示為無。不含銅基板表面外觀有條紋的示意圖如圖1，不含銅基板表面外觀無條紋的示意圖如圖2。

【0138】 9. 耐燃性(flame resistance)

【0139】 於耐燃性測試中，選用不含銅基板（八張半固化片壓合而成）為待測樣品。根據UL 94規範方法進行量測，耐燃性分析結果以V-0、V-1、V-2等級表示，其中V-0的耐燃性優於V-1的耐燃性，V-1的耐燃性優於V-2的耐燃性。

【0140】 10. 揮發性判斷

【0141】 在半固化片的上述烘烤階段中，若三烯丙基異氰脲酸酯揮發時，會出現白色霧狀物質。若二乙烯基苯揮發時，會發現半固化片的凝膠時間（PG）比成膠的凝膠時間（SG）長，即 $PG > SG$ 。

【0142】 上述成膠的凝膠時間可按照如下方法測試：取0.2克成膠，置於171°C熱盤中央同時計時，靜置60秒後，開始以約直徑1cm的圓圈進行畫膠，待成膠凝結成塊，可從熱盤上提起時，所經歷的時間長度，即記錄為SG（單位：秒）。

【0143】 上述半固化片的凝膠時間可按照如下方法測試：取半固化片搓揉，過60目篩網後取得的膠粉0.2克，置於171°C熱盤中央同時計時，靜置20秒後，開始以約直徑1cm的圓圈進行畫膠，待成膠凝結成塊，可從熱盤上提起時，所經歷的時間長度，即記錄為PG（單位：秒）。

【0144】 特性說明

【0145】 本發明所述的樹脂組合物及各類由其製成的製品，如樹脂膜、半固化片、積層板、印刷電路板，可達成以下所列一種、多種或全部理想特性。

【0146】 （1）不含銅基板表面外觀無條紋：

【0147】 不含銅基板表面要求外觀正常。當不含銅基板表面外觀有條紋時，會使基板後續製作的電路板的可靠性變差及良品率大幅降低。

【0148】 (2) 低熱膨脹率：

【0149】 待測樣品中量測的Z軸熱膨脹率（50~260°C）小於1.30%，較佳為小於或等於1.25%、1.20%、1.10%、1.00%、0.90%、0.80%，例如介於0.80%~1.25%之間（更佳介於0.88%~1.03%之間）。一般而言，基板Z軸熱膨脹率高，代表尺寸變化率大，對於銅箔基板而言，尺寸變化率大，容易導致印刷電路板在加工過程中發生爆板等可靠性問題。就本領域而言，熱膨脹率百分比越低越佳，且熱膨脹率差異大於或等於0.1%時為顯著差異。

【0150】 (3) 高玻璃轉化溫度：

【0151】 待測樣品DMA Tg大於或等於240°C、245°C、250°C、255°C、260°C，例如介於240°C~260°C之間。

【0152】 此外，待測樣品TMA Tg大於或等於240°C，較佳為大於或等於240°C、250°C、260°C、265°C、270°C、275°C，例如介於240°C~275°C之間（更佳介於260°C~274°C之間）。

【0153】 DMA與TMA方法測試材料的玻璃轉化溫度的原理不一樣。因材料不同的物理性能而導致產生突變的溫度點不同，因此導致了不同的玻璃化轉變溫度。對於高Tg材料來講，DMA Tg的測試結果一般高於TMA Tg的測試結果，主要因為TMA是根據材料的Z軸熱膨脹係數變化確定玻璃轉化溫度，而DMA是根據材料彈性模量的變化確定玻璃轉化溫度。從分子熱運動的角度看，當溫度達到玻璃轉化點時，自由體積開始增加，材料的體積膨脹率開始變大，此時TMA測試的膨脹係數開始變化。當自由體積增加到一定程度，高分子鏈段開始運動，材料開始進入高彈態，模量開始發生變化。就本領域而言，玻璃轉化溫度越高越佳，且玻璃轉化溫度差異大於或等於5°C時為顯著差異。當材料的TMA Tg高

於DMA Tg時，代表材料在玻璃轉化溫度以下的熱膨脹率低，基板的尺寸變化率小，有利於PCB的加工。

【0154】 (4) 高銅箔拉力：

【0155】 待測樣品量測而得的拉力大於或等於3.0 lb/in，較佳大於或等於3.5 lb/in、3.6 lb/in、3.7 lb/in、3.8 lb/in、3.9 lb/in、4.0 lb/in或4.1 lb/in，例如介於3.5lb/in~4.1 lb/in之間。就本領域而言，銅箔拉力越高越佳，且銅箔拉力差異大於或等於0.1 lb/in時為顯著差異。

[表 6]實施例樹脂組合物的特性測試結果

性質測試	測試項目 (方法)	單位	E1	E2	E3	E4	E5	E6
玻璃轉化溫度	Tg (DMA)	°C	245	255	255	250	250	251
	Tg (TMA)	°C	260	272	274	265	268	270
熱膨脹率	(TMA, 50~260°C, Z 軸)	%	0.98	0.90	0.95	1.00	0.90	0.90
銅箔拉力 P/S	RTF H oz, 萬能拉力機	lb/in	3.90	3.80	3.60	4.00	4.00	3.90
PCT	5hr, dip 288°C, 20s	無	通過	通過	通過	通過	通過	通過
T300°C耐熱性	T300 (TMA)	分鐘	>70	>70	>70	>70	>70	>70
模量衰減率	50~250°C (DMA)	%	28	25	25	28	28	27
介電常數	Dk@10GHz	無	3.55	3.50	3.47	3.55	3.50	3.50
介電損耗	Df@10GHz	無	0.0046	0.0044	0.0044	0.0046	0.0044	0.0045
基板表面外觀條紋	目視	無	無	無	無	無	無	無
阻燃性	UL 94	無	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[表 7]實施例樹脂組合物的特性測試結果

性質測試	測試項目 (方法)	單位	E7	E8	E9	E10	E11	E12
玻璃轉化溫度	Tg (DMA)	°C	252	260	250	250	245	255
	Tg (TMA)	°C	270	272	240	270	240	270
熱膨脹率	(TMA, 50~260°C, Z 軸)	%	1.03	0.88	0.95	1.02	1.25	0.98
銅箔拉力 P/S	RTF H oz, 萬能拉力機	lb/in	3.50	3.80	3.60	3.00	3.50	3.10
PCT	5hr, dip 288°C, 20s	無	通過	通過	通過	失敗	通過	通過
T300°C耐熱性	T300 (TMA)	分鐘	>70	>70	>70	45	30	>70
模量衰減率	50~250°C (DMA)	%	32	25	33	38	40	28

介電常數	Dk@10GHz	無	3.55	3.51	3.47	3.50	3.55	3.50
介電損耗	Df@10GHz	無	0.0045	0.0045	0.0050	0.0045	0.0050	0.0044
基板表面外觀條紋	目視	無	無	無	無	無	無	無
阻燃性	UL 94	無	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0

[表 8]實施例樹脂組合物的特性測試結果

性質測試	測試項目 (方法)	單位	E13	E14	E15	E16	E17	E18
玻璃轉化溫度	Tg (DMA)	°C	249	250	240	248	252	255
	Tg (TMA)	°C	265	255	245	252	255	266
熱膨脹率	(TMA, 50~260°C, Z 軸)	%	0.95	1.10	1.25	1.05	1.20	1.00
銅箔拉力 P/S	RTF H oz, 萬能拉力機	lb/in	4.05	3.60	4.10	3.60	3.60	4.02
PCT	5hr, dip 288°C, 20s	無	通過	失敗	失敗	失敗	失敗	通過
T300°C耐熱性	T300 (TMA)	分鐘	>70	60	50	60	>70	>70
模量衰減率	50~250°C (DMA)	%	31	35	42	38	33	28
介電常數	Dk@10GHz	無	3.65	3.50	3.58	3.50	3.50	3.65
介電損耗	Df@10GHz	無	0.0053	0.0043	0.0049	0.0044	0.0044	0.0050
基板表面外觀條紋	目視	無	無	無	無	無	無	無
阻燃性	UL 94	無	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[表 9]比較例樹脂組合物的特性測試結果

性質測試	測試項目 (方法)	單位	C1	C2	C3	C4	C5	C6
玻璃轉化溫度	Tg (DMA)	°C	220	251	250	240	220	230
	Tg (TMA)	°C	210	250	230	230	200	210
熱膨脹率	(TMA, 50~260°C, Z 軸)	%	1.70	1.30	1.60	1.40	1.80	1.80
銅箔拉力 P/S	RTF H oz, 萬能拉力機	lb/in	3.90	3.30	2.80	3.90	2.40	2.50
PCT	5hr, dip 288°C, 20s	無	失敗	通過	失敗	失敗	失敗	失敗
T300°C耐熱性	T300 (TMA)	分鐘	30	>70	50	40	10	40
模量衰減率	50~250°C (DMA)	%	50	40	45	43	45	48
介電常數	Dk@10GHz	無	3.60	3.50	3.50	3.60	3.45	3.65
介電損耗	Df@10GHz	無	0.0054	0.0046	0.0045	0.0050	0.0042	0.0054
基板表面外觀條紋	目視	無	嚴重	嚴重	無	無	無	無
阻燃性	UL 94	無	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[表 10]比較例樹脂組合物的特性測試結果

性質測試	測試項目 (方法)	單位	C7	C8	C9	C10	C11	C12
玻璃轉化溫度	Tg (DMA)	°C	234	250	210	230	230	205
	Tg (TMA)	°C	215	230	180	210	220	175
熱膨脹率	(TMA, 50~260°C, Z 軸)	%	1.82	1.50	2.20	1.80	1.60	2.40
銅箔拉力 P/S	RTF H oz, 萬能拉力機	lb/in	3.80	3.50	3.60	3.70	3.10	3.40

PCT	5hr, dip 288°C, 20s	無	失敗	失敗	失敗	通過	失敗	失敗
T300°C耐熱性	T300 (TMA)	分鐘	10	40	20	40	50	20
模量衰減率	50~250°C (DMA)	%	50	40	55	47	40	65
介電常數	Dk@10GHz	無	3.65	3.60	3.50	3.60	3.52	3.50
介電損耗	Df@10GHz	無	0.0059	0.0052	0.0043	0.0062	0.0045	0.0043
基板表面外觀 條紋	目視	無	無	嚴重	無	無	無	無
阻燃性	UL 94	無	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0

[表 11]二乙烯基苯化合物 (DVB) 揮發性判斷

	成膠凝膠時間 (SG)	半固化片凝膠時間 (PG)
使 DVB 形成預聚物再加入時，即 E1~E18 以及 C9~C10	280~300 秒	150~180 秒
DVB 作為單獨原料加入時，即 C1、C4、C6	280~300 秒	320~400 秒

【0156】綜合參照表6至表10的測試結果，可清楚發現，採用本發明技術方案（E1至E18）明顯優於比較例的技術方案。例如本發明實施例中的樣品均滿足不含銅基板表面外觀無條紋，同時使基板熱膨脹率小於或等於1.25%。

【0157】由實施例E2與比較例C1~C4、C6~C8對比可知，當樹脂組合物中加入的預聚物為本發明中的二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者預聚時，可降低基板熱膨脹率，並提高TMA Tg、同時降低基板的模量衰減率。

【0158】根據表11的測試結果，可清楚發現在製備樹脂組合物成膠的過程中，當二乙烯基苯化合物 (DVB) 作為單獨原料加入後，按上述方法測得所述成膠的凝膠時間SG（為280~300秒）會短於半固化片的凝膠時間PG（為320~400秒）。若將二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者預聚後，再將預聚樹脂加入到樹脂組合物中時，按上述方法測得的所述成膠的凝膠時間SG（為280~300秒）會長於所述半固化片的凝膠時間PG（為150~180秒）。

【0159】同時，由實施例E2與比較例C1、C4、C6對比可知，在本發明樹脂組合物及其製品的製備過程中，將二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者預聚後，再將預聚樹脂加入到本發明的技術方案中時，按上述方法

測得的所述成膠的凝膠時間SG（為280~300秒）會長於所述半固化片的凝膠時間PG（為150~180秒），且其介電損耗Df為0.0044；而當二乙烯基苯化合物作為單獨原料加入時，按上述方法測得所述成膠的凝膠時間SG（為280~300秒）會短於所述半固化片的凝膠時間PG（為320~400秒），且其介電損耗Df為0.0050~0.0054，說明當二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者預聚時能降低二乙烯基苯化合物的揮發，且能降低樹脂組合物所製得的基板的介電損耗。

【0160】同時，本發明在製備樹脂組合物成膠的過程中發現，當三烯丙基異氰脲酸酯樹脂（TAIC）作為單獨原料加入後，在製備半固化片時，在烘烤階段，可明顯觀察到有白色烟霧；在同樣的製備條件下，當不單獨加入TAIC時，不會觀察到白色烟霧，證明白色烟霧產生的原因為TAIC的揮發；而當將TAIC與二乙烯基苯化合物及甲基丙烯酸甲酯樹脂先預聚後，再將預聚樹脂加入到樹脂組合物中時，不會觀察到白色烟霧，證明TAIC未揮發。

【0161】由實施例E2與比較例C1、C2、C8對比可知，當二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者預聚時能降低烯丙基樹脂的揮發，且能使樹脂組合物所製得的基板的玻璃轉化溫度提高及降低熱膨脹率。通過實施例E2與比較例C9~C10對比可知，當樹脂組合物中的含磷阻燃劑為Di-DOPO時，可提高基板的玻璃轉化溫度，並且基板的TMA Tg高於DMA Tg，並降低基板熱膨脹率，提高T300耐熱性及銅箔拉力，並降低基板的模量衰減率。

【0162】由實施例E2與比較例C11~C12對比可知，當樹脂組合物中的預聚物為本發明中的二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者的預聚物，且含磷阻燃劑具有結構式Di-DOPO時，可提高基板的玻璃轉化溫度，並且基板的TMA Tg高於DMA Tg，可降低基板熱膨脹率，且能賦予基板T300耐熱性及高吸濕後耐熱性，並且使基板具備高銅箔拉力，同時降低基板的模量衰減率。

【0163】 由實施例E2與比較例C5對比可知，當樹脂組合物中的預聚物為二乙基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂三者的預聚物時，本發明的熱膨脹率(50~260°C)達到了無法預期的大幅降低的技術效果。E2的熱膨脹率(50~260°C)=0.9%，較C5的熱膨脹率(50~260°C)=1.8%，取得了熱膨脹率降低了0.9%的無法預期的技術效果，並且使基板TMA Tg高於DMA Tg，同時使基板具備高銅箔拉力。

【0164】 另外，通過分析測試結果，當預聚物的含量為10~60重量份，Di-DOPO的含量為20~60重量份，且製得預聚物的組合物至少包括10~50重量份的二乙基苯化合物、10~40重量份的丙烯酸酯樹脂以及30~70重量份的烯丙基樹脂時，本發明進一步取得了無法預期的技術效果：E1~E8所製得的基板，其TMA Tg高於DMA Tg，說明此種樹脂組合物所製得的基板，在玻璃轉化溫度以下的熱膨脹率低，基板的尺寸變化率小；同時其銅箔拉力均大於或等於3.5 lb/in。

【0165】 以上實施方式本質上僅為輔助說明，且並不欲用以限制申請標的的實施例或該等實施例的應用或用途。在本文中，用語「例示性」代表「作為一實例、範例或說明」。本文中任一種例示性的實施方式並不必然可解讀為相對於其他實施方式而言為較佳或較有利者。

【0166】 此外，儘管已於前述實施方式中提出至少一例示性實施例或比較例，但應瞭解本發明仍可存在大量的變化。同樣應瞭解的是，本文所述的實施例並不欲用以通過任何方式限制所請求的申請標的的範圍、用途或組態。相反的，前述實施方式將可提供本領域具有通常知識者一種簡便的指引以實施所述的一或多種實施例。再者，申請專利範圍包括已知的均等物及在本專利申請案提出申請時的所有可預見均等物。

【符號說明】

【0167】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種樹脂組合物，包括預聚樹脂及含磷阻燃劑，其中：

預聚樹脂由一組合物進行預聚反應而製得，該組合物至少包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂與丙烯酸酯樹脂；以及
含磷阻燃劑具有結構式 DOPO-Ar-DOPO，其中 DOPO 代表 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物基團，Ar 代表苯、萘或蔥。

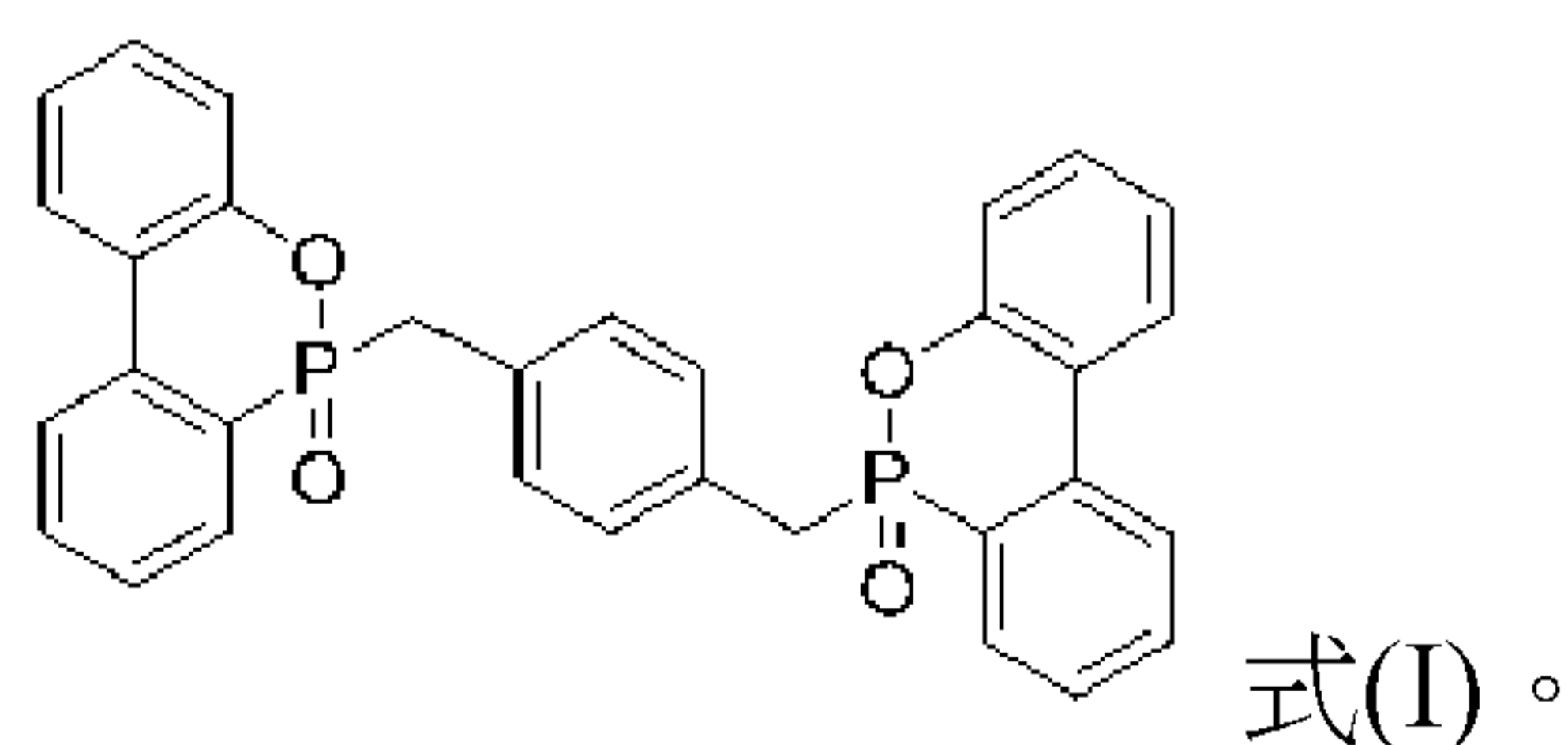
【第2項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其中烯丙基樹脂包括三烯丙基樹脂。

【第3項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其中丙烯酸酯樹脂包括單官能丙烯酸酯樹脂、雙官能丙烯酸酯樹脂、多官能丙烯酸酯樹脂或其組合。

【第4項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其中該組合物至少包括5~60重量份的二乙烯基苯化合物、5~50重量份的丙烯酸酯樹脂以及25~75重量份的烯丙基樹脂。

【第5項】 如請求項4所述的樹脂組合物，其中該組合物至少包括10~50重量份的二乙烯基苯化合物、10~40重量份的丙烯酸酯樹脂以及30~70重量份的烯丙基樹脂。

【第6項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其中含磷阻燃劑包括式(I)結構所示的化合物：



【第7項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其包括5~70重量份的預聚樹脂及10~70重量份的含磷阻燃劑。

【第8項】 如請求項7所述的樹脂組合物，其包括10~60重量份的預聚樹脂及20~60重量份的含磷阻燃劑。

【第9項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其進一步包括二乙烯基苯化合物、烯丙基樹脂、丙烯酸酯樹脂、馬來醯亞胺樹脂、聚苯醚樹脂、氰酸酯樹脂、聚烯烴樹脂、環氧樹脂、酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、苯乙烯馬來酸酐樹脂、聚酯樹脂、胺類固化劑、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂或其組合。

【第10項】 如請求項1所述的樹脂組合物，其進一步包括阻燃劑、無機填充物、固化促進劑、溶劑、增韌劑、矽烷偶合劑或其組合。

【第11項】 一種由請求項1所述的樹脂組合物製成的製品，其包括樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

【第12項】 如請求項11所述的製品，其表面經目視觀察不含條紋。

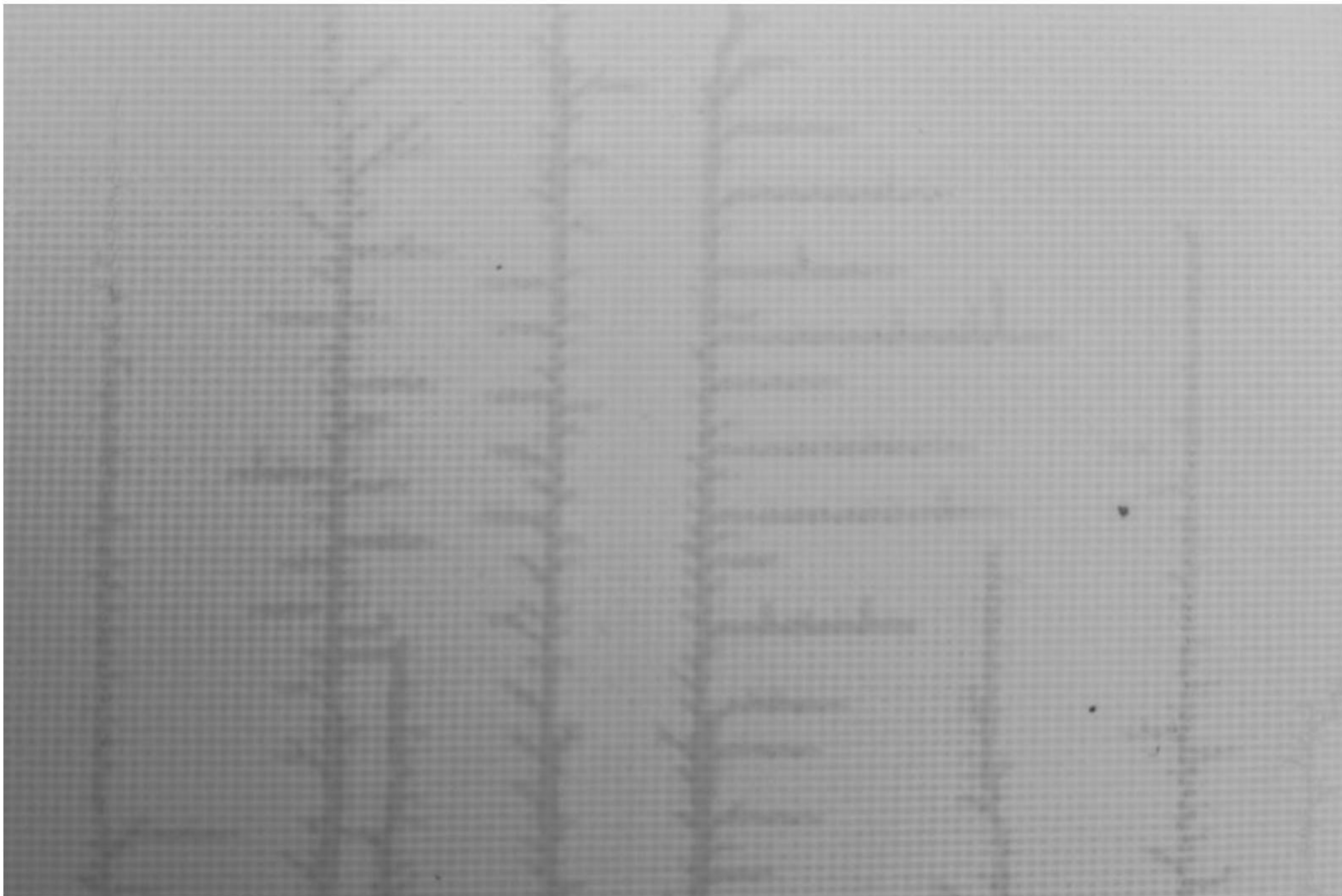
【第13項】 如請求項11所述的製品，其參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法測量而得的熱膨脹率小於1.30%。

【第14項】 一種由請求項8所述的樹脂組合物製成的製品，其包括樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

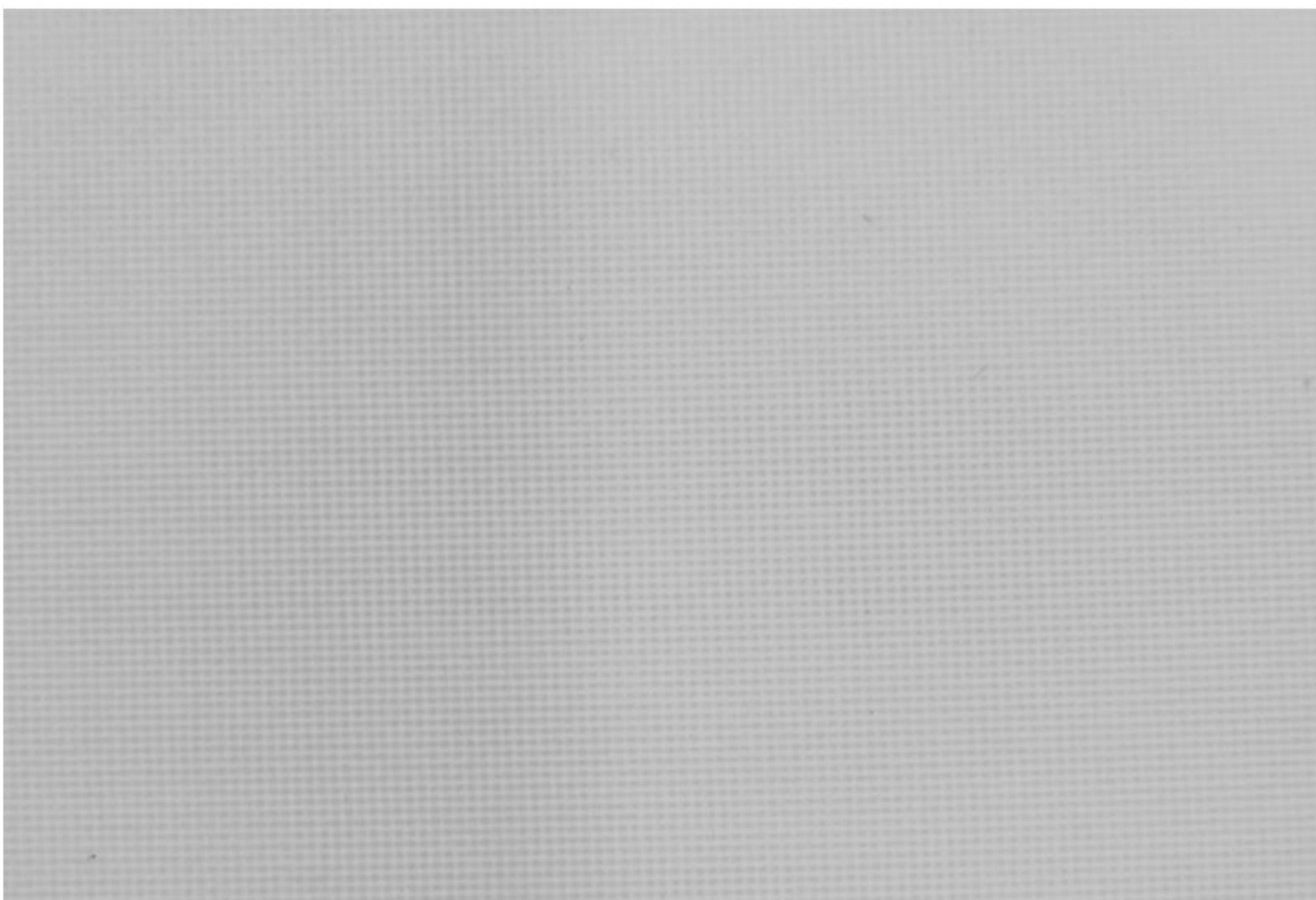
【第15項】 如請求項14所述的製品，其參照IPC-TM-650 2.4.24.4所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度低於其參照IPC-TM-650 2.4.24.5所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度。

【第16項】 如請求項14所述的製品，其參照IPC-TM-650 2.4.8所述的方法測量而得的銅箔拉力大於或等於3.5 lb/in。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】