



(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 202000683 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：107132338

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : C07F9/6571 (2006.01)

C08K5/5313 (2006.01)

(30)優先權：2018/06/28 中國大陸

201810688817.0

(71)申請人：大陸商台光電子材料（昆山）有限公司（中國大陸）（CN）

中國大陸

(72)發明人：張岩 (CN)；王榮濤 (CN)；袁明升 (CN)；賈寧寧 (CN)

(74)代理人：許耀華

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 59 頁

(54)名稱

一種含磷化合物、含磷阻燃劑及其製備方法與製品

(57)摘要

本發明公開一種含磷化合物、含磷阻燃劑及其製備方法，同時公開一種樹脂組合物，該樹脂組合物包含上述含磷阻燃劑和具有不飽和鍵的樹脂。所述樹脂組合物可製成各類物品，例如半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板，且在半固化片填膠性、阻燃性、耐鹼性、玻璃轉化溫度、受熱尺寸安定性(即受熱後尺寸變化率)、吸濕後耐熱性、銅箔拉力、介電常數以及介電損耗等特性中的至少一種、多種或全部得到意料不到的改善。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 一種含磷化合物、含磷阻燃劑及其製備方法與製品

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種含磷化合物、含磷阻燃劑及其製備方法、包含前述的樹脂組合物及由其製成的物品。特別是關於一種可以用於製備半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板和印刷電路板等物品的含磷阻燃劑及其樹脂組合物。

【先前技術】

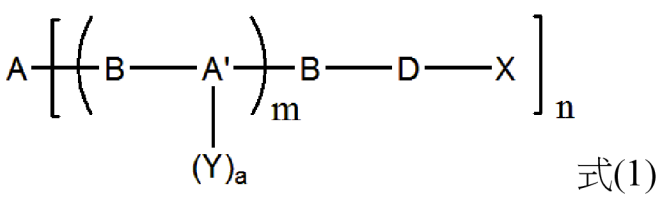
【0002】 隨著移動通訊、伺服器、雲端儲存等電子產品的資訊處理不斷朝向信號傳輸高頻化和高速數位化的方向發展，電路板的材料選用走向更嚴謹的需求。為了維持傳輸速率及保持傳輸訊號完整性，電路板的基板材料必須兼具較低的介電常數(dielectric constant, Dk)及介電損耗(又稱損失因子, dissipation factor, Df)。同時，為了在高溫、高濕度環境下依然維持電子組件正常運作功能，電路板也必須兼具耐熱性、耐濕性、難燃的特性。另一方面，為符合世界環保潮流及綠色法規，材料的無鹵化(halogen-free)成為當前電子產業的環保趨勢。因此，如何開發出一種無鹵阻燃高性能印刷電路板(printed circuit board, PCB)基材是目前業界積極努力的方向。

【0003】 習知技術中，環保無鹵化積層板和印刷電路板為達到UL94 V-0的阻燃性，通常是在其樹脂組合物中添加含磷阻燃劑，而含磷阻燃劑中較佳使用含9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(簡稱DOPO)的衍生物，例如2-(10H-9-

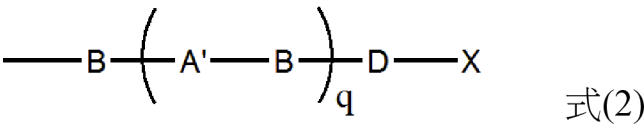
氧雜-10-磷雜-1-菲基)氫醌氧化磷(簡稱DOPO-HQ)，作為添加型阻燃劑，其熔點較高，對基板受熱後的尺寸變化率影響較小，但耐濕熱性差，高溫下容易發生爆板。又如含DOPO的酚醛樹脂，其可以參與固化反應，提升基板的玻璃轉化溫度及改善耐濕熱性，然而，因其分子結構中存在羥基，造成基板的介電常數及介電損耗不佳(Dk及Df值過高)。習知技術中曾使用DOPO改性聚苯醚樹脂，藉以降低基板的介電性能及提升耐熱性，然而，使用DOPO改性的聚苯醚樹脂其磷含量低，阻燃效果差，並且存在銅箔拉力低、半固化片填膠性差等問題。

【發明內容】

【0004】 鑒於習知技術中所遇到的問題，特別是現有材料無法滿足半固化片填膠性、基板的阻燃性、基板低介電常數與低介電損耗、基板高銅箔拉力、基板高玻璃轉化溫度、基板低尺寸變化率、基板吸濕後耐熱性、基板耐鹼性等一種或多種技術問題，本發明公開一種含磷化合物，由以下式(1)所示：



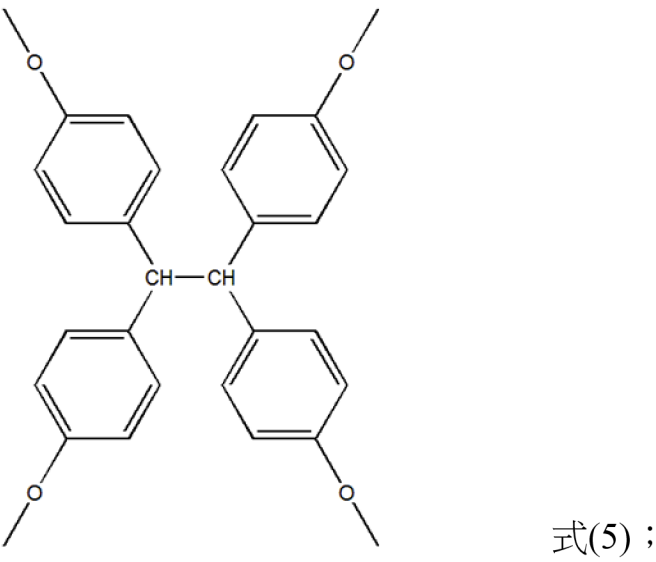
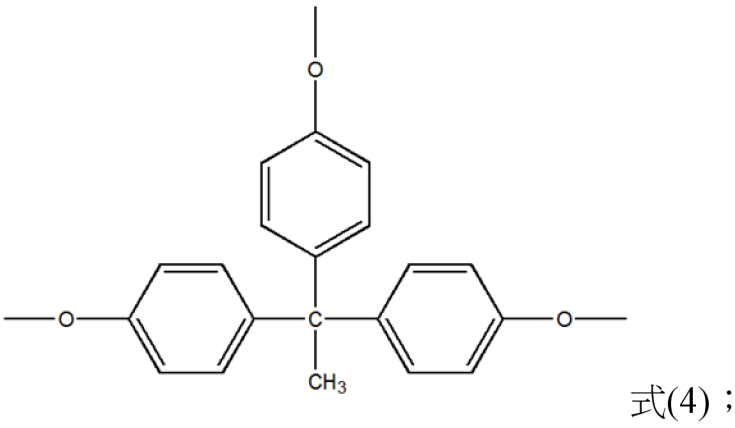
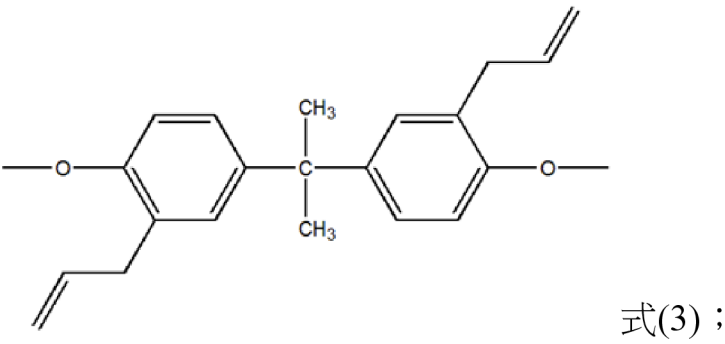
- 其中，m 為 0~50 的整數，n 為 2~25 的整數，a 為 0~23 的整數；
- A、A'各自獨立代表二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團；
- B 代表二氯化合物脫氯後的基團；
- D 代表含 DOPO 官能團的二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團；
- X 各自獨立代表含有雙鍵的官能基團或氫，且各 X 不同時為氫；
- Y 可以不存在，或各自獨立代表下式(2)所示的基團，或為氫原子；

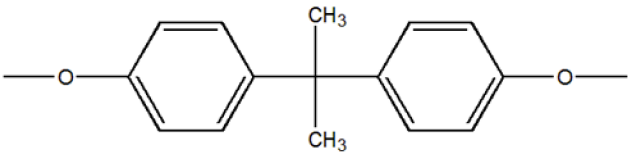


其中，q 為 0~20 的整數，A'、B、D、X 如式(1)中的定義。

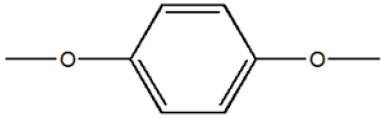
較佳的，上述 A、A'的數均分子量(Mn)小於或等於 1200。

【0005】 在一種實施方式中，所述A、A'包括式(3)至式(23)所示基團的任一種或其任一種組合，其中p為0~23的整數，較佳為以下式(3)、式(4)、式(5)、式(6)所示結構中任一種或其任一種組合：

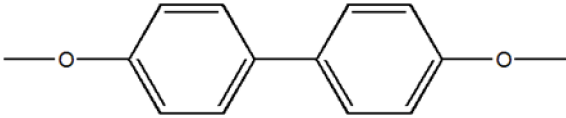




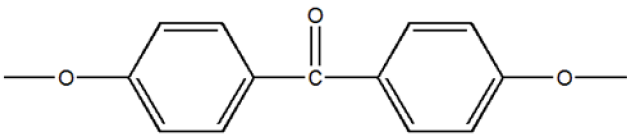
式(6)；



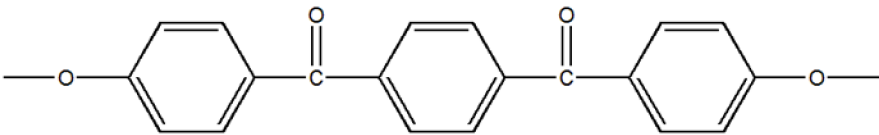
式(7)；



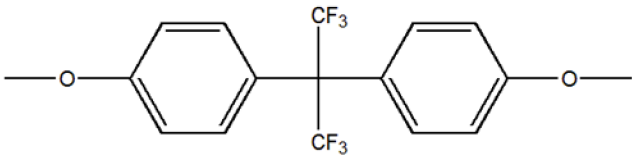
式(8)；



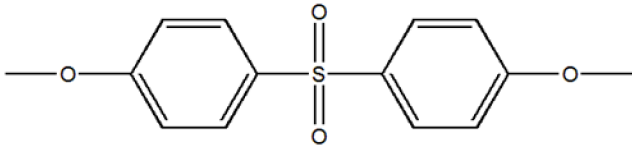
式(9)；



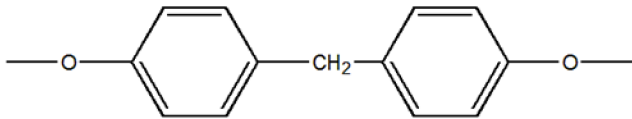
式(10)；



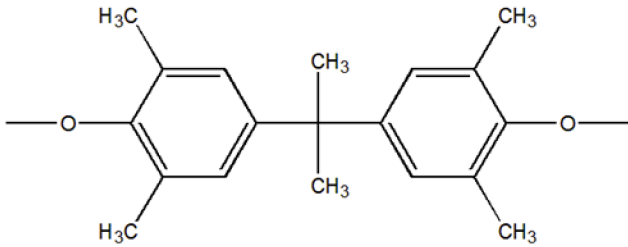
式(11)；



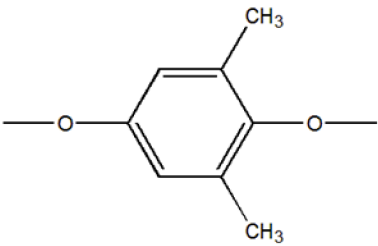
式(12)；



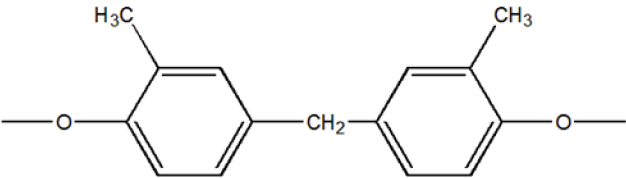
式(13)；



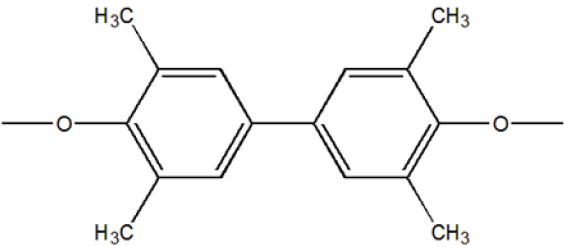
式(14)；



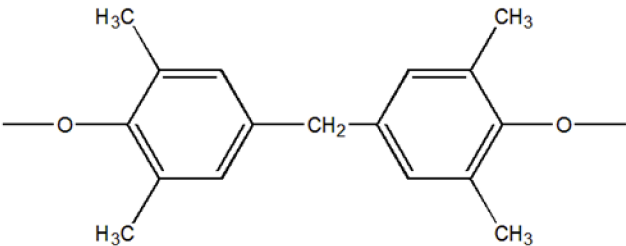
式(15)；



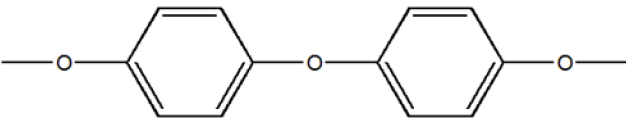
式(16)；



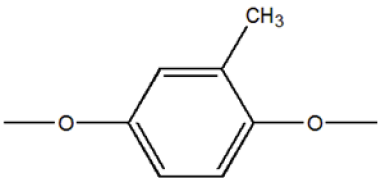
式(17)；



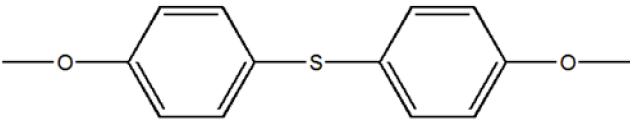
式(18)；



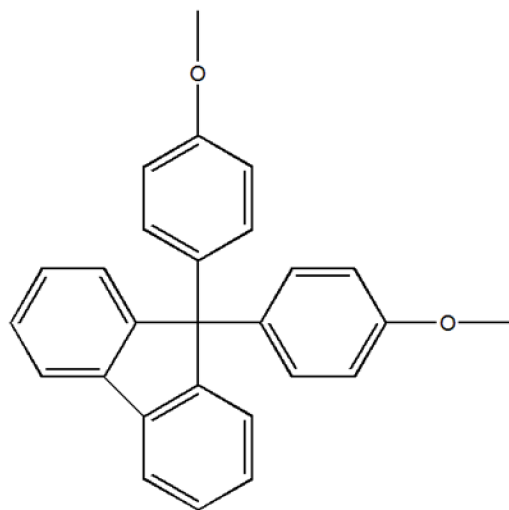
式(19)；



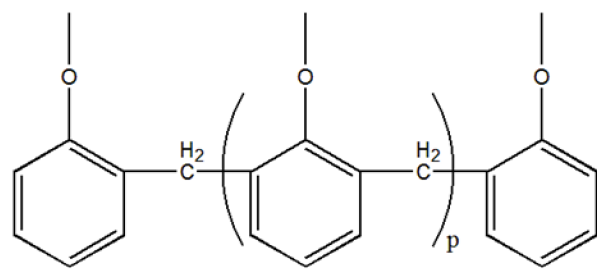
式(20)；



式(21)；

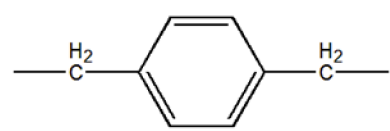


式(22)；

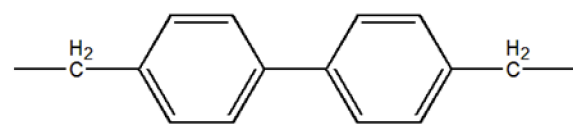


式(23)。

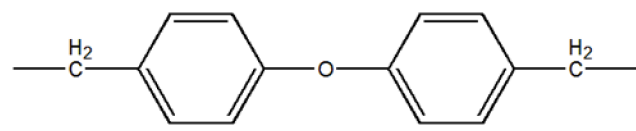
【0006】 在一種實施方式中，上述B包括式(24)、式(25)及式(26)所示基團的任一種或其任一種組合：



式(24)；

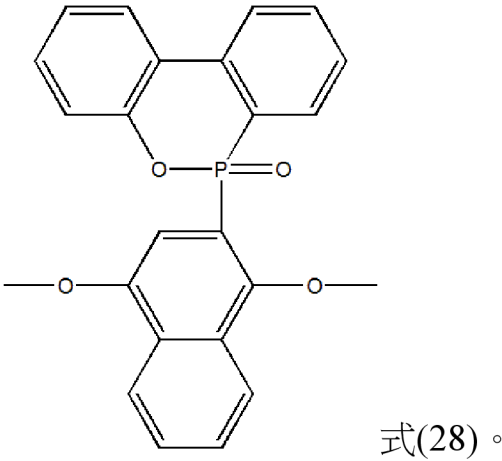
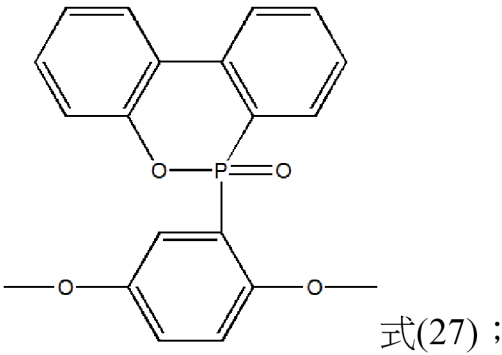


式(25)；

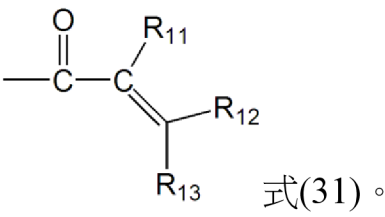
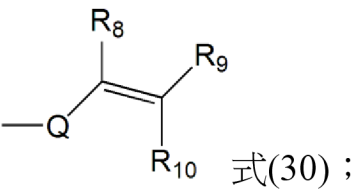
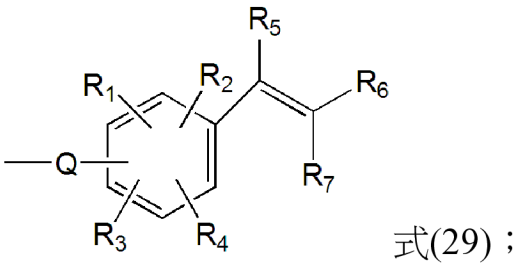


式(26)。

【0007】 在一種實施方式中，上述D包括式(27)及式(28)所示基團的任一種或其任一種組合：

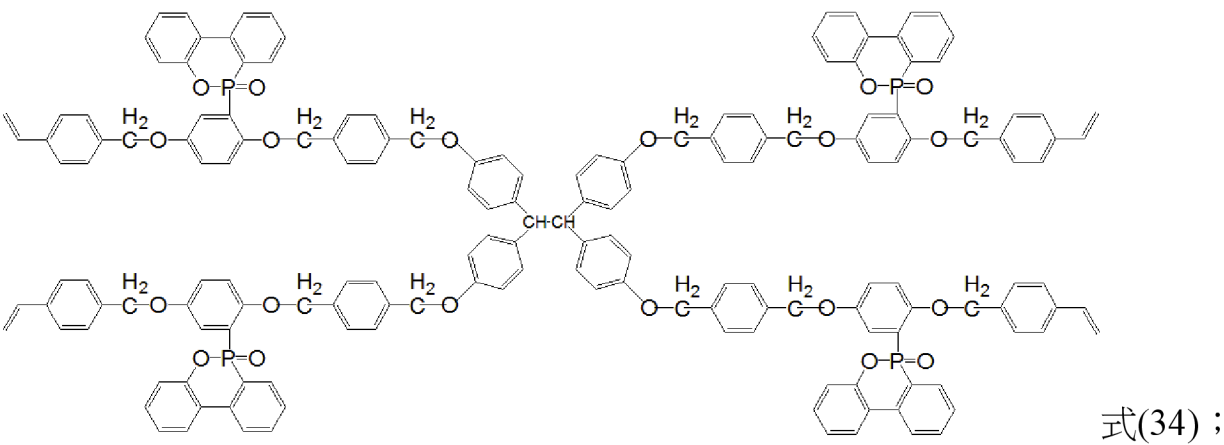
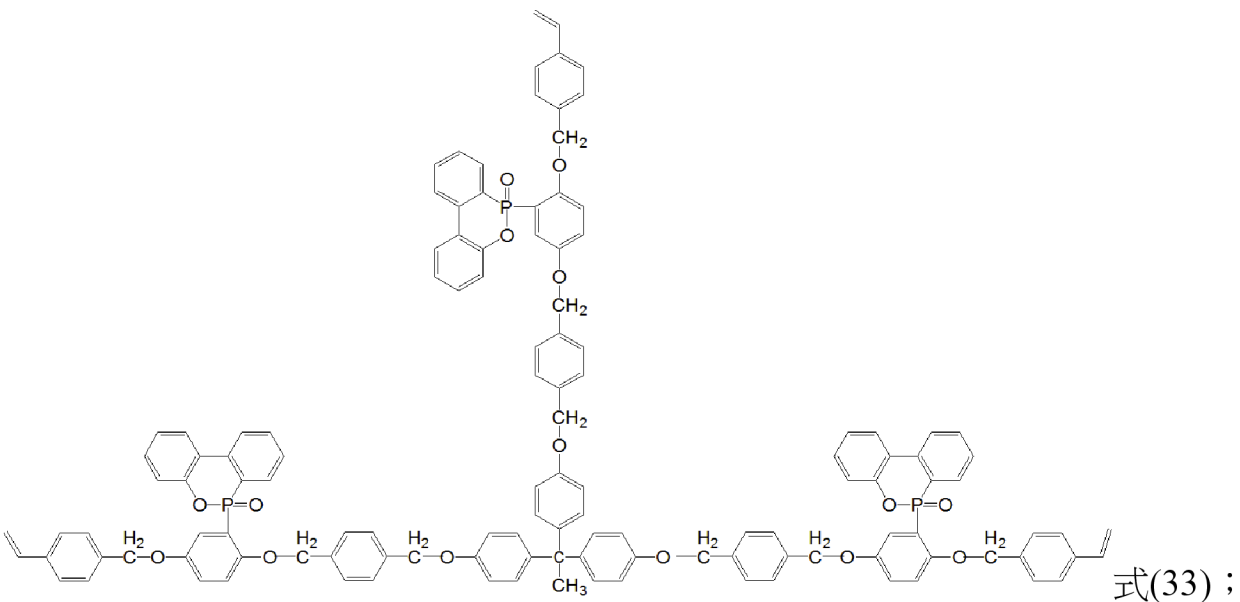
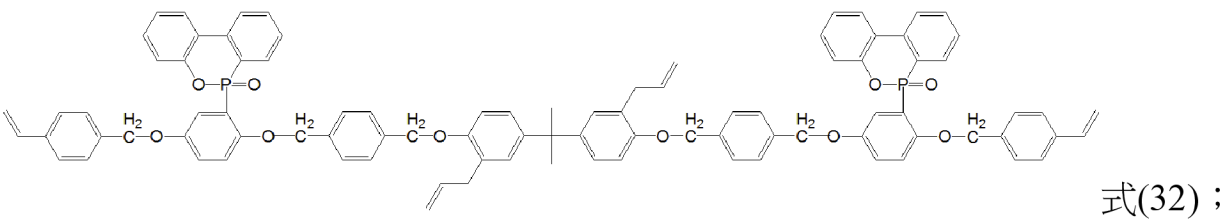


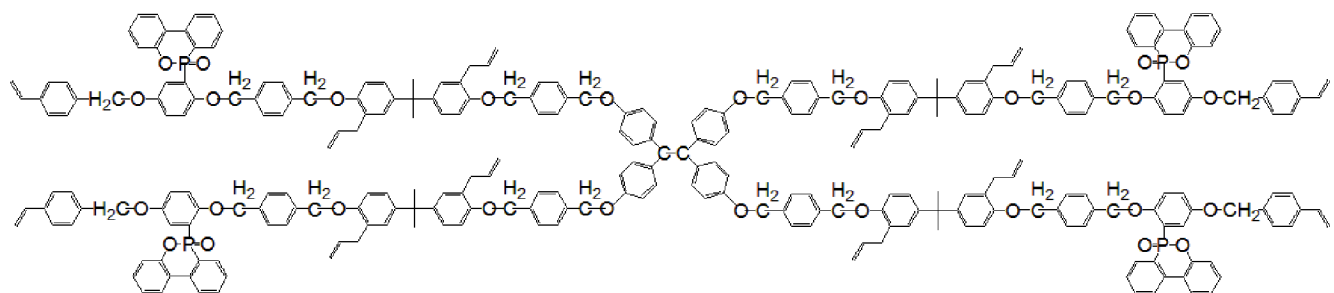
【0008】 在一種實施方式中，上述X各自獨立為式(29)、式(30)及式(31)所示基團的任一種：



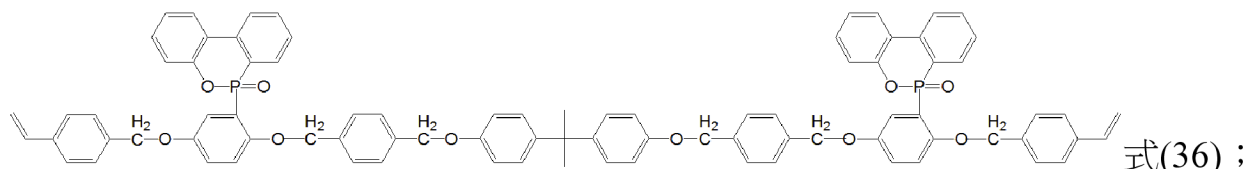
【0009】 式(29)、式(30)及式(31)中的 $R_1 \sim R_{13}$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、烷基或者鹵素取代烷基中的一種或多種；Q為共價鍵或具有至少一個碳原子的官能基團；較佳的，Q為亞甲基。

【0010】 較佳的，本發明所公開的含磷化合物包括以下式(32)至式(38)所示結構式的任一種：

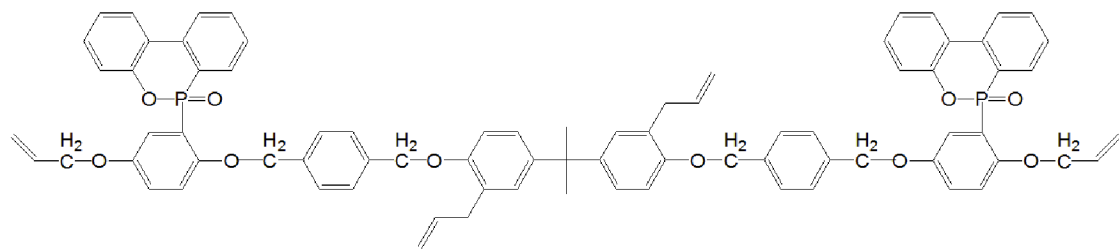




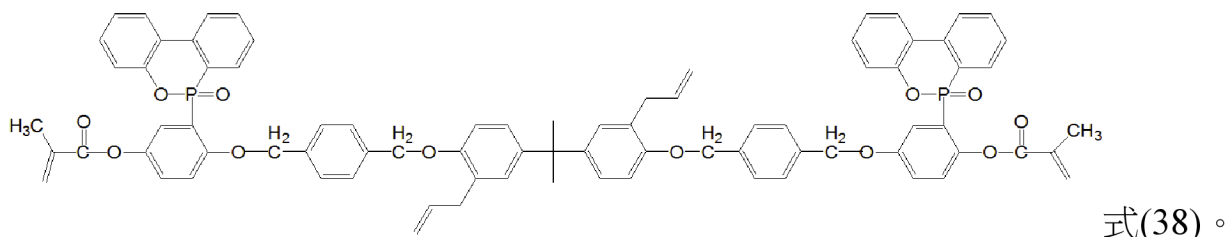
式(35)；



式(36)；



式(37)；



式(38)。

【0011】 本發明另公開一種含磷阻燃劑，包含上述含磷化合物中的一種或多種。

【0012】 本發明另公開一種樹脂組合物，包含上述含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂。

【0013】 上述具有不飽和鍵的樹脂的實例並不特別限制，且可包含但不限於本領域所知的各種具有不飽和鍵的樹脂，具體實例可包含二乙烯基苯 (divinylbenzene，DVB)、雙乙烯苄基醚(bis(vinylbenzyl) ether，BVBE)、1,2-雙(乙烯基苯基)乙烷(1,2-bis(vinylphenyl) ethane，BVPE)、三烯丙基異氰脲酸酯(triallyl isocyanurate，TAIC)、三烯丙基異氰脲酸酯預聚物(pre-polymer TAIC)、三烯丙基氰脲酸酯(triallyl cyanurate，TAC)、三烯丙基氰脲酸酯預聚物(pre-polymer TAC)、

1,2,4-三乙烯基環己烷(1,2,4-trivinyl cyclohexane, TVCH)、乙烯苄基馬來醯亞胺(vinyl benzyl maleimide, VBM)、二烯丙基雙酚A(diallyl bisphenol A, DABPA)、苯乙烯、丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸酯、三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂及聚烯烴的任一種或其任一種組合。

【0014】若未特別指明，前述具有不飽和鍵的樹脂，均可以單體、寡聚物、聚合物或其任一種組合或其預聚物等形式存在。舉例而言，具有不飽和鍵的樹脂可以包含一或多種單體、寡聚物、聚合物、預聚物或其任一種組合。

【0015】除前述含磷阻燃劑和具有不飽和鍵的樹脂外，本發明的樹脂組合物，還可以視需要進一步包含：環氧樹脂、氰酸酯樹脂、酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、苯乙烯馬來酸酐樹脂、聚酯、胺類固化劑、聚醯胺、聚醯亞胺的任一種或其任一種組合。

【0016】除前述含磷阻燃劑和具有不飽和鍵的樹脂外，本發明的樹脂組合物，還可以視需要進一步包含：阻燃劑、無機填料、硬化促進劑、溶劑、矽烷偶聯劑、表面活性劑、染色劑及增韌劑的任一種或其任一種組合。

【0017】舉例而言，本發明的樹脂組合物可包含5重量份至40重量份的上述含磷阻燃劑，以及50重量份至100重量份的具有不飽和鍵的樹脂。

【0018】舉例而言，本發明的樹脂組合物可包含10重量份至30重量份的上述含磷阻燃劑，以及50重量份至100重量份的具有不飽和鍵的樹脂。

【0019】本發明的樹脂組合物可以製成各種物品，包括但不限於半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板。

【0020】本發明另公開一種上述含磷阻燃劑的製備方法，其包括：先將二元酚或多元酚與二氯化物進行反應，得到第一中間產物；再加入含DOPO官能

團的二元酚或多元酚的金屬鹽繼續進行反應，得到第二中間產物；之後加入乙烯基鹵化物進行反應，以得到該含磷阻燃劑。

【0021】 本發明公開再一種上述含磷阻燃劑的製備方法，其包括：先將第一種二元酚或多元酚與二氯化合物進行反應，得到第一中間產物；再加入第二種二元酚或多元酚進行反應，得到第二中間產物；再加入含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽繼續進行反應，得到第三中間產物；之後加入乙烯基鹵化物進行反應，以得到該含磷阻燃劑。

【0022】 本發明前述含磷阻燃劑的製備方法，在二元酚或多元酚與二氯化合物的反應過程中可進一步添加相轉移觸媒。

【圖式簡單說明】

【0023】 圖1為產物A1的FTIR圖譜。

【實施方式】

【0024】 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。

【0025】 首先，本文某些部分是利用“一”、“一種”、“一個”或類似用語來描述本發明所述的成分和技術特徵，此種描述只是為了方便表達，並對本發明的技術特徵提供一般性的意義。因此，除非另有指明，否則此種描述應理解為包括一個或至少一個，且單數也同時包括複數。

【0026】 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開放性連接詞（open-ended transitional phrase），其意圖涵蓋非排他性的包括物。舉例而言，含有多個要素的組合物或製品並不僅限於本文所列出的該要素而已，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”是指包括性的“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，在本文中，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。

【0027】 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。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。

【0028】 如果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定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，不論該等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。

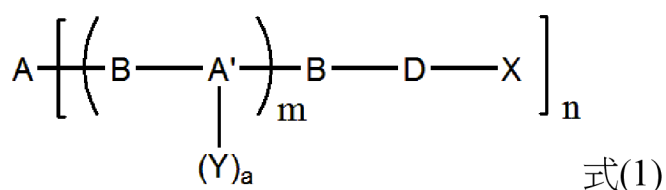
【0029】 在本文中，在可達成發明目的的前提下，數值應理解成具有該數值有效位數的精確度。舉例來說，數字40.0則應理解成涵蓋從39.50至40.49的範圍。

【0030】 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也可用於描述本發明。舉例而言，如果X描述成“選自於由X₁、X₂及X₃所組成的群組”，也表示已經完全描述出X為X₁的主張與X為X₁和/或X₂和/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也可用於描述本發明。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。

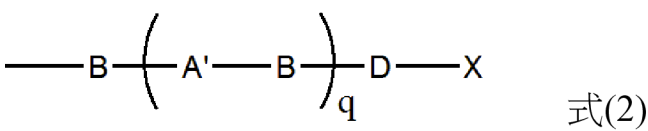
【0031】 以下具體實施方式本質上僅是例示性，並不意圖限制本發明及其用途。此外，本文並不受前述先前技術或發明內容或以下具體實施方式或實施例中所描述的任何理論的限制。

【0032】 含磷化合物

【0033】 本發明的主要目的之一是提供一種含磷化合物，由以下式(1)所示：



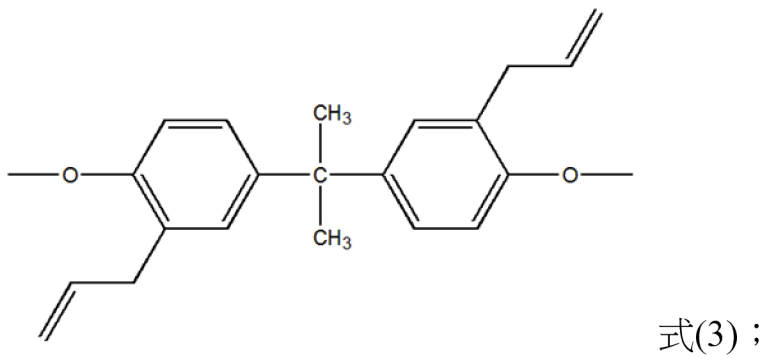
其中，*m* 為 0~50 的整數，*n* 為 2~25 的整數，*a* 為 0~23 的整數；
A、A'各自獨立代表二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團；
B 代表二氯化化合物脫氯後的基團；
D 代表含 DOPO 官能團的二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團；
X 各自獨立代表含有雙鍵的官能基團或氫，且各 X 不同時為氫；
Y 可以不存在，或各自獨立代表下式(2)所示的基團，或為氫原子；

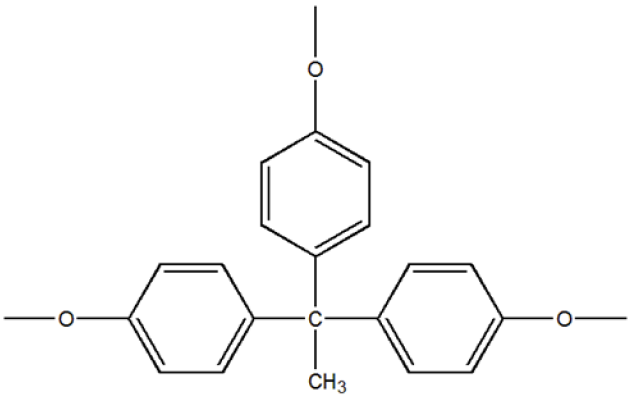


其中，*q* 為 0~20 的整數，A'、B、D、X 如式(1)中的定義。

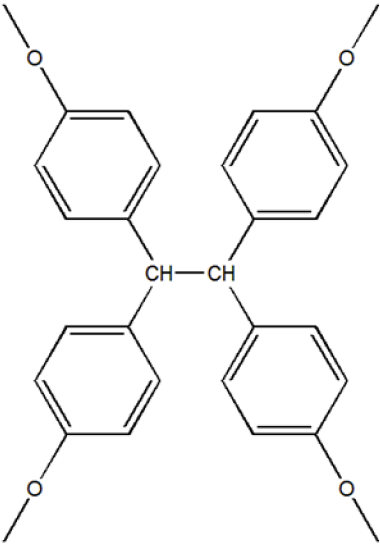
【0034】較佳的，上述A、A'二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團的數均分子量(Mn)小於或等於1200。

【0035】在一種實施方式中，所述A、A'包括式(3)至式(23)所示基團的任一種或其任一種組合，其中*p*為0~23的整數，較佳的為以下式(3)、式(4)、式(5)、式(6)所示結構中任一種或其任一種組合：

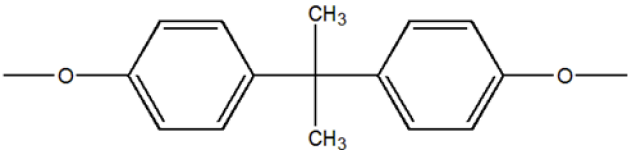




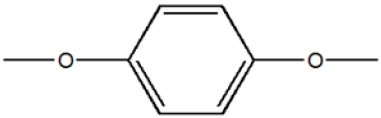
式(4)；



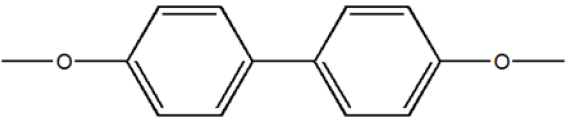
式(5)；



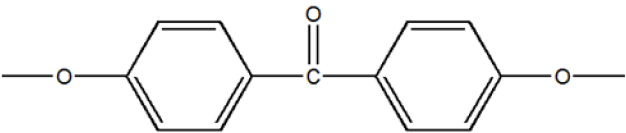
式(6)；



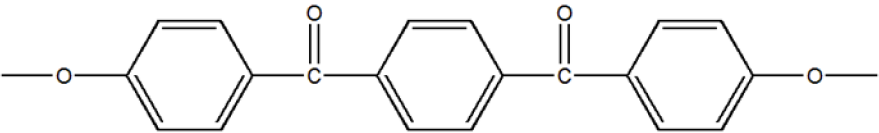
式(7)；



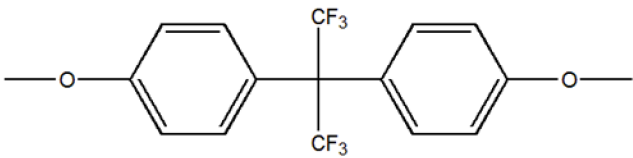
式(8)；



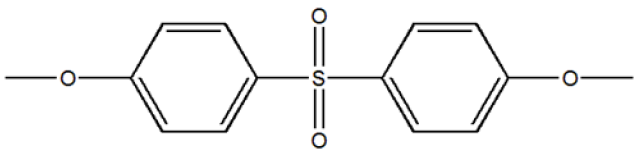
式(9)；



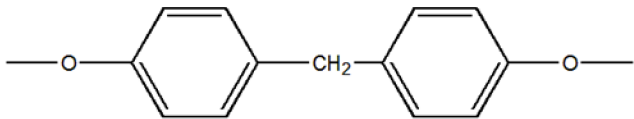
式(10)；



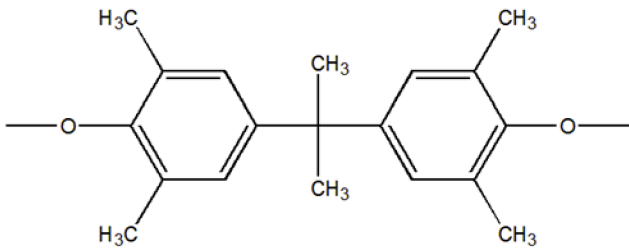
式(11)；



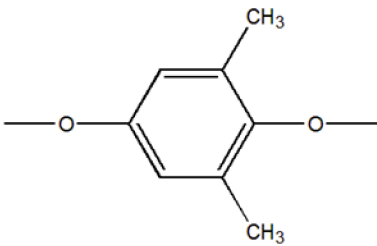
式(12)；



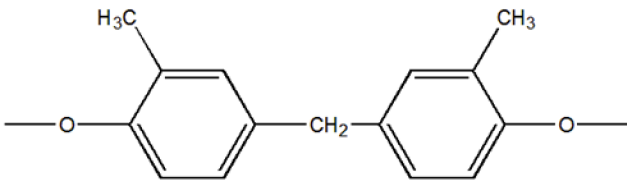
式(13)；



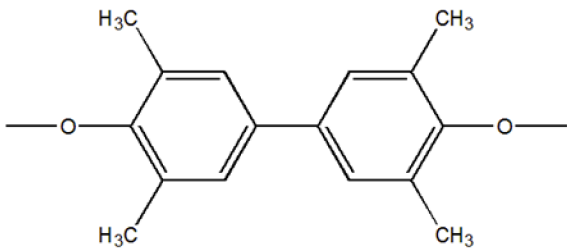
式(14)；



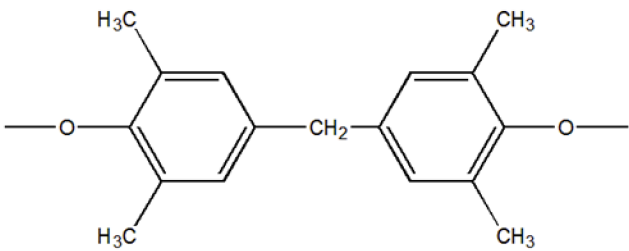
式(15)；



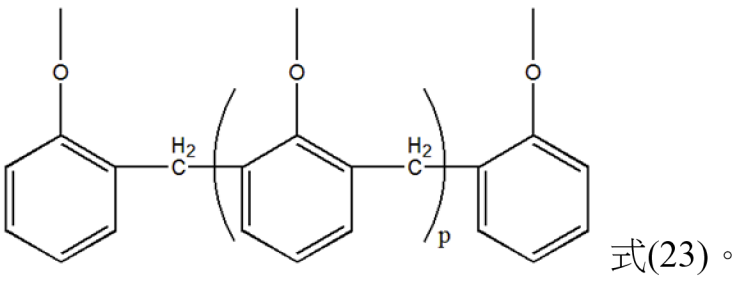
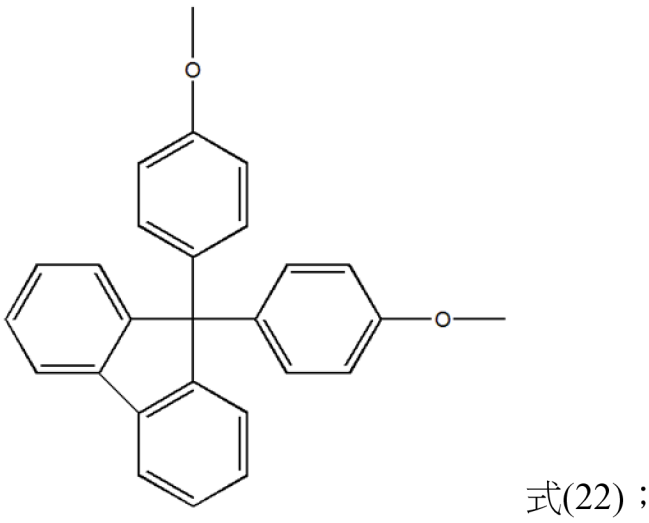
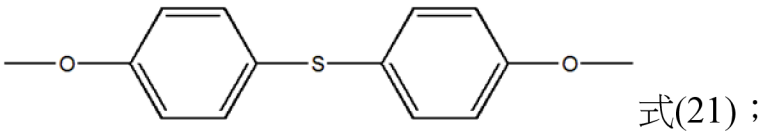
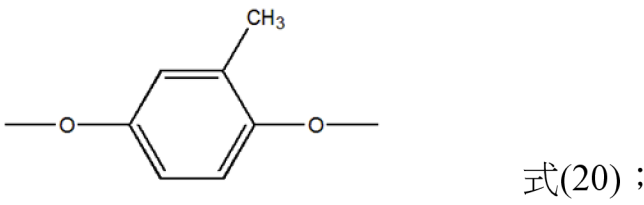
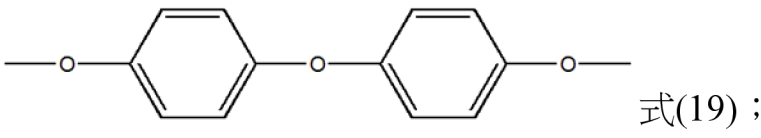
式(16)；



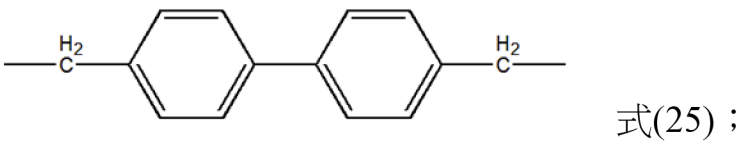
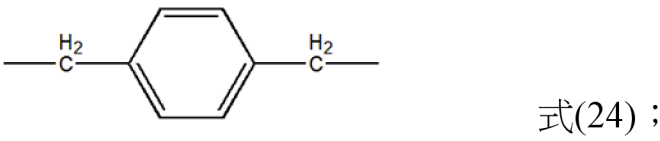
式(17)；

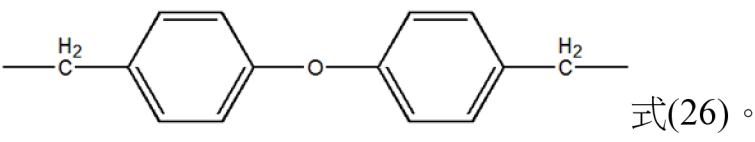


式(18)；

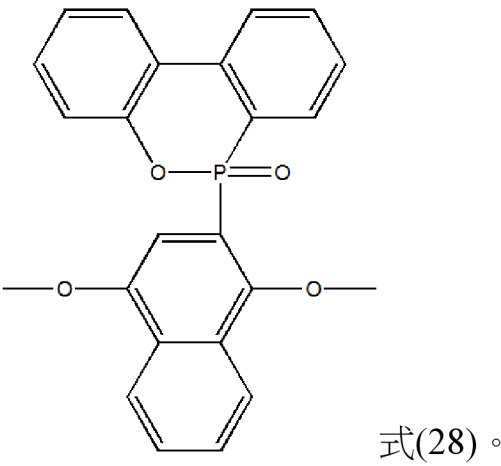
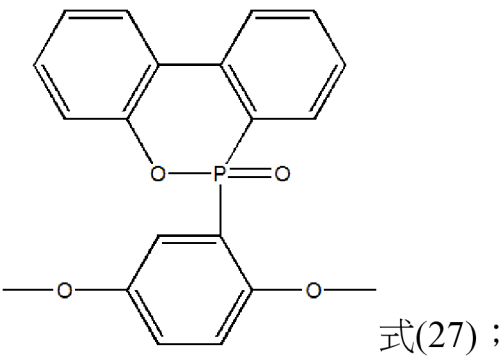


【0036】 在一種實施方式中，上述B包括式(24)、式(25)及式(26)所示基團的任意一種或其任一種組合：

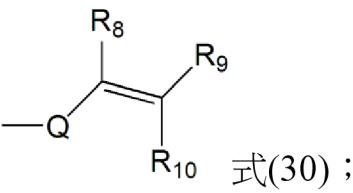
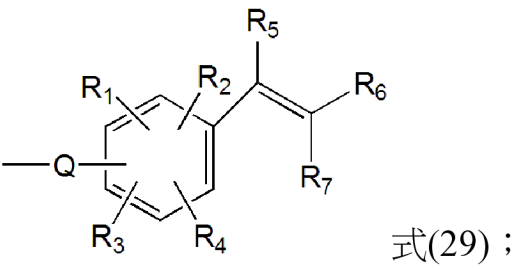


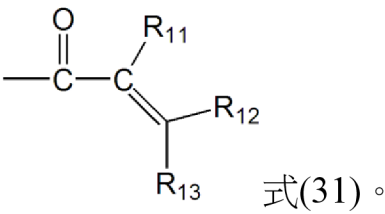


【0037】 在一種實施方式中，上述D包括式(27)及式(28)所示基團的任一種或其任一種組合：



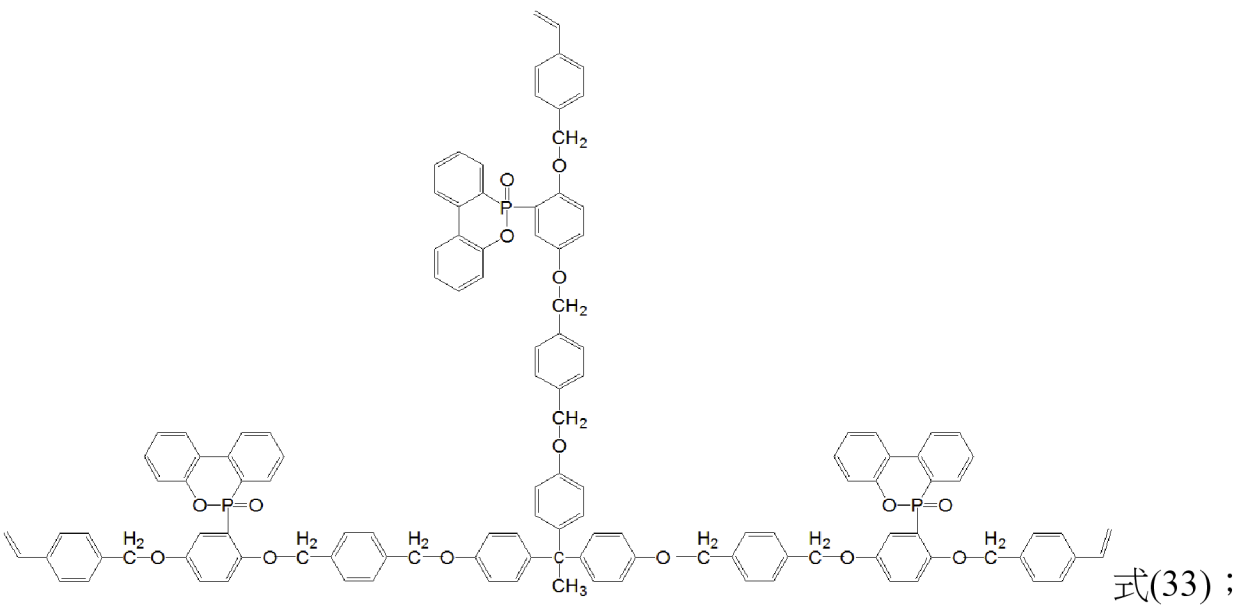
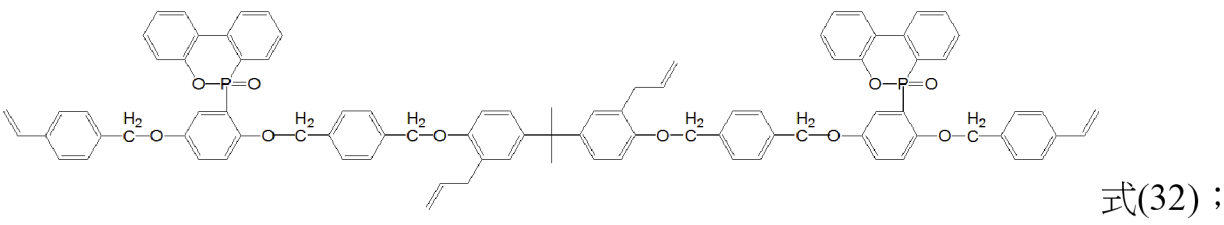
【0038】 在一種實施方式中，上述式X各自獨立為式(29)、式(30) 及式(31) 所示基團的任一種：

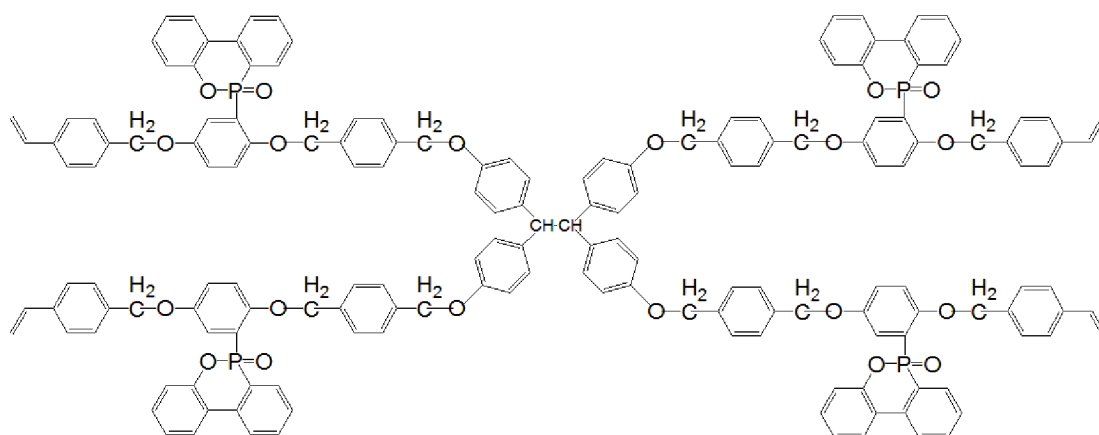




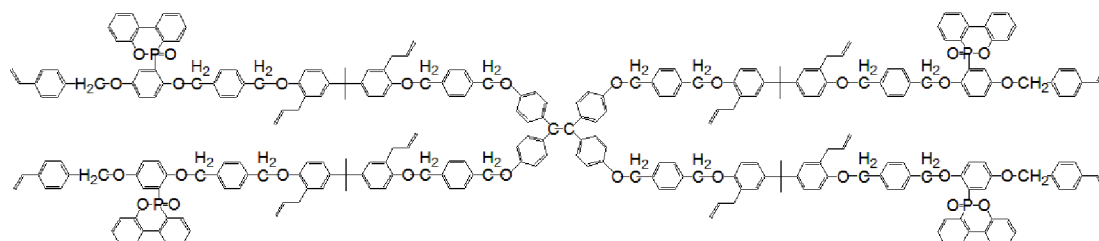
【0039】 式(29)、式(30)及式(31)中的R₁~R₁₃各自獨立為氫原子、鹵素原子、烷基或者鹵素取代烷基中的一種或多種；Q為共價鍵或具有至少一個碳原子的官能基團；較佳的，Q為亞甲基。

【0040】 較佳的，本發明所公開的含磷化合物包括以下式(32)至式(38)所示結構式的任一種：

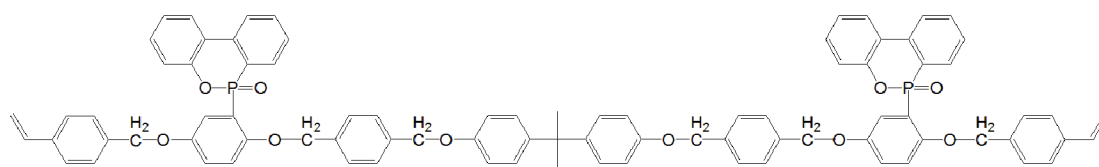




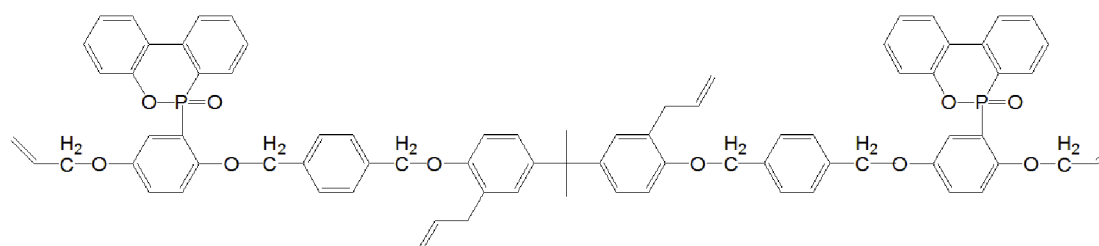
式(34)；



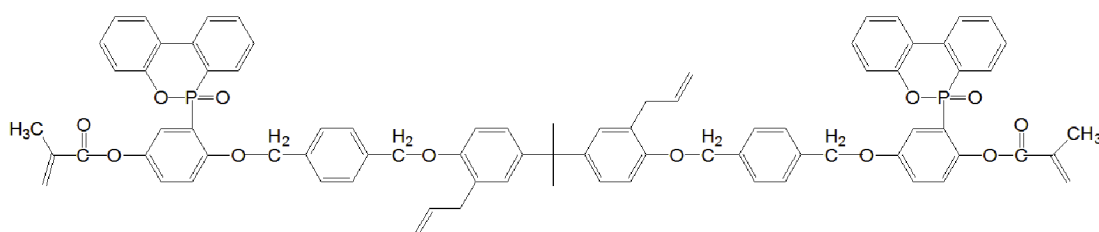
式(35)；



式(36)；



式(37) ;



式(38)。

【0041】含磷阻燃劑

【0042】 本發明另提供一種含磷阻燃劑，包含上述含磷化合物中的一種或多種。

【0043】含磷阻燃劑的製備方法

【0044】 先將二元酚或多元酚與二氯化化合物進行反應，再加入含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽進行反應，之後加入乙烯基鹵化物進行反應，進行過濾，以得到所述含磷阻燃劑。

【0045】 可選地，前述二元酚或多元酚較佳為二元酚、三元酚或四元酚，更佳為二烯丙基雙酚A(DABPA)、雙酚A、三酚基乙烷、四酚基乙烷中的一種或其任一種組合。

【0046】 可選地，前述二氯化化合物較佳為二(氯甲基)苯、二(氯甲基)聯苯、二(氯甲基)醚中的一種或其任一種組合。

【0047】 前述含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽可以是將含DOPO官能團的二元酚或多元酚及醇的鹼金屬鹽類溶於溶劑中，再經過回流、蒸乾、乾燥步驟製備而成。

【0048】 可選地，前述醇的鹼金屬鹽類較佳為醇的鉀鹽，例如醇的鹼金屬鹽可以是但不限於乙醇鉀、叔丁醇鉀或其任一種組合。

【0049】 可選地，前述溶解含DOPO官能團的二元酚或多元酚及醇的鹼金屬鹽類的溶劑可以是但不限於四氫呋喃(THF)。

【0050】 可選地，前述含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽製備過程中回流步驟溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為2至8小時。

【0051】 可選地，前述含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽較佳為含DOPO官能團的二元酚或多元酚的鉀鹽，例如，含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽可以是但不限於DOPO-HQ(2-(10H-9-氧雜-10-磷雜-1-菲基)氫醌氧化磷，或稱10-(2,5-二羥基苯基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物)的鉀鹽。

【0052】可選地，前述乙烯基鹵化物較佳為乙烯基氯化物。例如，乙烯基鹵化物可以是但不限於乙烯苄基氯、乙烯基氯、烯丙基氯、丙烯醯基氯（acryloyl chloride）、甲基丙烯醯基氯（methacryloyl chloride）或其任一組合。

【0053】可選地，在二元酚或多元酚與二氯化化合物的反應過程中加入適量的溶劑，例如但不限於酮類化合物（例如丙酮或丁酮）、甲苯或其任一組合。

【0054】可選地，在二元酚或多元酚與二氯化化合物的反應過程中進一步添加相轉移觸媒，例如但不限於四丁基溴化銨。

【0055】可選地，在二元酚或多元酚與二氯化化合物反應過程中進一步添加鹼性溶液，例如但不限於氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液、三乙胺或叔丁醇鉀。

【0056】在本發明的一種實施方式中，先將二元酚或多元酚與二氯化化合物進行反應，得到第一中間產物；再加入含DOPO (9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物)官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽繼續進行反應，得到第二中間產物；之後加入乙烯基鹵化物進行反應，以得到該含磷阻燃劑。

【0057】可選地，二元酚或多元酚與二氯化化合物莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0058】可選地，第一中間產物與含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0059】可選地，第二中間產物與乙烯基鹵化物莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0060】可選地，將二元酚或多元酚與二氯化化合物的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至8小時。

【0061】可選地，將第一中間產物與含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至6小時。

【0062】可選地，將第二中間產物與乙烯基鹵化物的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至6小時。

【0063】可選地，將第二中間產物與乙烯基鹵化物的反應產物進行水洗純化程序。

【0064】更為具體地，將二烯丙基雙酚A與1,4-對二氯苳及甲苯加入反應槽中，加入鹼性氫氧化鈉溶液，攪拌混合均勻，再加入相轉移觸媒四丁基溴化銨，再將溫度升溫至80°C並持續攪拌4小時，得到第一中間產物，繼續加入含DOPO-HQ的鉀鹽，維持溫度80°C並持續攪拌2小時，得到第二中間產物，再加入乙烯苳基氯，維持溫度80°C並持續攪拌2小時，再進行水洗純化步驟，即可得到式(31)所示結構的阻燃劑。

【0065】在本發明的另一種實施方式中，先將第一種二元酚或多元酚與二氯化物進行反應，得到第一中間產物；再加入第二種二元酚或多元酚進行反應，得到第二中間產物；再加入含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽繼續進行反應，得到第三中間產物；之後加入乙烯基鹵化物進行反應，以得到該含磷阻燃劑。

【0066】可選地，第一種二元酚或多元酚與二氯化物莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0067】可選地，第一中間產物與第二種二元酚或多元酚莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0068】可選地，第二中間產物與含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0069】可選地，第三中間產物與乙烯基鹵化物莫耳比為8：1至1：25。例如但不限於8：1、7：1、6：1、5：1、4：1、3：1、2：1、1：1、1：2、1：3、1：4、1：5、1：10、1：15、1：20、1：25。

【0070】可選的，將第一種二元酚或多元酚與二氯化化合物的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至8小時。

【0071】可選的，將第一中間產物與第二種二元酚或多元酚的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至6小時。

【0072】可選的，將第二中間產物與含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至6小時。

【0073】可選的，將第三中間產物與乙烯基鹵化物的反應的溫度控制在40至120°C範圍內（例如60至120°C範圍內），且反應時間為1至6小時。

【0074】可選的，將第三中間產物與乙烯基鹵化物的反應產物進行水洗純化程序。

【0075】其他未詳細描述的製備步驟均與前述方法相同。

【0076】樹脂組合物

【0077】本發明還提供一種樹脂組合物，包含上述含磷阻燃劑，及具有不飽和鍵的樹脂。

【0078】上述具有不飽和鍵的樹脂的實例並不特別限制，且可包含但不限於本領域所知的各種具有不飽和鍵的樹脂，例如但不限於下列其中一種或其任

一種組合：二乙烯基苯(divinylbenzene, DVB)、雙乙烯苄基醚(bis(vinylbenzyl) ether, BVBE)、1,2-雙(乙烯基苯基)乙烷(1,2-bis(vinylphenyl) ethane, BVPE)、三烯丙基異氰脲酸酯(triallyl isocyanurate, TAIC)、三烯丙基異氰脲酸酯預聚物(pre-polymer TAIC)、三烯丙基氰脲酸酯(triallyl cyanurate, TAC)、三烯丙基氰脲酸酯預聚物(pre-polymer TAC)、1,2,4-三乙烯基環己烷(1,2,4-trivinyl cyclohexane, TVCH)、乙烯苄基馬來醯亞胺(vinyl benzyl maleimide, VBM)、二烯丙基雙酚A(diallyl bisphenol A, DABPA)、苯乙烯、丙烯酸酯(例如：三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸酯)、乙烯基聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂、聚烯烴。

【0079】 若未特別指明，前述具有不飽和鍵的樹脂，均可以單體、寡聚物、聚合物或其任一種組合或其預聚物等形式存在。舉例而言，具有不飽和鍵的樹脂可以包含一或多種單體、寡聚物、聚合物、預聚物或其任一種組合。

【0080】 本發明採用的乙烯基聚苯醚樹脂並不特別限制，乙烯基聚苯醚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苯醚樹脂，具體實施例包含但不限於：乙烯苄基聚苯醚樹脂(例如OPE-2st，可購自三菱瓦斯化學)、甲基丙烯酸類聚苯醚樹脂(例如SA-9000，可購自Sabic公司)、乙烯苄基改質雙酚A聚苯醚或擴鏈聚苯醚。舉例而言，前述擴鏈聚苯醚可包含揭示在美國專利申請案公開第2016/0185904 A1號中的各類聚苯醚樹脂，其全部併入本文作為參考。

【0081】 舉例而言，本發明各實施方式的樹脂組合物可包含1至100重量份的乙烯基聚苯醚樹脂，例如50至100重量份的乙烯基聚苯醚樹脂，又例如20至80重量份的乙烯基聚苯醚樹脂，又例如30至50重量份的乙烯基聚苯醚樹脂。

【0082】 本發明採用的馬來醯亞胺樹脂並不特別限制，馬來醯亞胺樹脂為分子中具有1個以上馬來醯亞胺官能團的化合物、單體、混合物、寡聚物或聚合

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、附銅箔的半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板製作的馬來醯亞胺樹脂。具體實施例包含但不限於4,4'-二苯甲烷雙馬來醯亞胺(4,4'-diphenylmethane bismaleimide)、苯甲烷馬來醯亞胺寡聚物(oligomer of phenylmethane maleimide) (或稱聚苯甲烷馬來醯亞胺(polyphenylmethane maleimide))、間-伸苯基雙馬來醯亞胺(m-phenylene bismaleimide)、雙酚A二苯基醚雙馬來醯亞胺(bisphenol A diphenyl ether bismaleimide)、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺(3,3'-dimethyl-5,5'-diethyl-4,4'-diphenylmethane bismaleimide)、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺(4-methyl-1,3-phenylene bismaleimide)、1,6-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷(1,6-bismaleimide-(2,2,4-trimethyl hexane))、2,3-二甲基苯馬來醯亞胺(N-2,3-xylylmaleimide)、2,6-二甲基苯馬來醯亞胺(N-2,6-xylenemaleimide)、N-苯基馬來醯亞胺(N-phenylmaleimide)、含脂肪族長鏈結構的馬來醯亞胺類化合物和上述化合物的預聚物的至少一者或其任一種組合。其中，預聚物例如可為二烯丙基化合物與馬來醯亞胺類化合物的預聚物、二胺與馬來醯亞胺類化合物的預聚物、多官能胺與馬來醯亞胺類化合物的預聚物或酸性酚化合物與馬來醯亞胺類化合物的預聚物等。

【0083】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-4000、BMI-5000、BMI-5100、BMI-TMH、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KI化學公司生產的馬來醯亞胺樹脂。

【0084】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。

【0085】舉例而言，本發明各實施方式的樹脂組合物可包含1至100重量份的馬來醯亞胺樹脂，例如50至100重量份的馬來醯亞胺樹脂，又例如5至50重量份的馬來醯亞胺樹脂。

【0086】舉例而言，本發明使用的烯烴聚合物並不特別限制，且可為任一種或多種市售產品或其任一種組合。具體實施例包含但不限於苯乙烯-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、聚丁二烯、甲基苯乙烯共聚物、石油樹脂和環型烯烴共聚物的至少一者或其任一種組合。

【0087】舉例而言，本發明各實施方式的樹脂組合物可包含1至100重量份的烯烴聚合物，例如5至50重量份的烯烴聚合物。

【0088】如果沒有特別指明，前述含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂中任一種的用量，及它們之間的比例關係，均可視需要進行調整。

【0089】在一個實施例中，本發明樹脂組合物中包含5重量份至40重量份的上述含磷阻燃劑，以及50重量份至100重量份的具有不飽和鍵的樹脂。

【0090】在一個較佳的實施例中，本發明樹脂組合物中包含10重量份至30重量份的上述含磷阻燃劑，以及50重量份至100重量份的具有不飽和鍵的樹脂。

【0091】除前述兩種成分外，本發明的樹脂組合物可視需要選擇性地進一步包含環氧樹脂、氰酸酯樹脂、酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、苯乙烯馬來酸酐樹脂、聚酯、胺類固化劑、聚醯胺、聚醯亞胺，或其任一種組合。

【0092】若無特別指明，相較於合計1至100重量份的上述含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂而言，前述任一種成分的用量可介於1至100重量份之間。

【0093】舉例而言，上述環氧樹脂可為本領域已知的各類環氧樹脂，包含但不限於例如雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、雙酚S環氧樹脂、雙酚AD環氧樹脂、酚醛（novolac）環氧樹脂、三官能（trifunctional）環氧樹脂、四官能（tetrafunctional）環氧樹脂、多官能（multifunctional）環氧樹脂、二環戊二烯（dicyclopentadiene，DCPD）環氧樹脂、含磷環氧樹脂、對二甲苯（p-xylene）環氧樹脂、萘型（naphthalene）環氧樹脂（例如萘酚型環氧樹脂）、苯并呋喃（benzofuran）型環氧樹脂、異氰酸酯改性（isocyanate-modified）環氧樹脂。其中，酚醛環氧樹脂可為苯酚酚醛（phenol novolac）環氧樹脂、雙酚A酚醛（bisphenol A novolac）環氧樹脂、雙酚F酚醛（bisphenol F novolac）環氧樹脂、聯苯型酚醛（biphenyl novolac）環氧樹脂、酚苯甲醛（phenol benzaldehyde）環氧樹脂、酚基芳烷基酚醛（phenol aralkyl novolac）環氧樹脂或鄰甲基酚酚醛（o-cresol novolac）環氧樹脂；其中，含磷環氧樹脂可為DOPO（9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide）環氧樹脂、DOPO-HQ環氧樹脂或其任一種組合。前述DOPO環氧樹脂可選自含DOPO苯酚酚醛環氧樹脂（DOPO-containing phenolic novolac epoxy resin）、含DOPO鄰甲基酚酚醛環氧樹脂（DOPO-containing cresol novolac epoxy resin）以及含DOPO雙酚A酚醛環氧樹脂（DOPO-containing bisphenol-A novolac epoxy resin）中的一種、兩種或兩種以上；前述DOPO-HQ環氧樹脂可選自含DOPO-HQ苯酚酚醛環氧樹脂（DOPO-HQ-containing phenolic novolac epoxy resin）、含DOPO-HQ鄰甲基酚酚醛環氧樹脂（DOPO-HQ-containing cresol novolac epoxy resin）以及含DOPO-HQ雙酚A酚醛環氧樹脂（DOPO-HQ-containing bisphenol-A novolac epoxy resin）中的一種、兩種或兩種以上。

【0094】舉例而言，氰酸酯樹脂並無特別限制，任何具有Ar-O-C≡N結構的氰酸酯皆可，其中Ar可為經取代或未經取代的芳香族、酚醛、雙酚A、雙酚A酚醛、雙酚F、雙酚F酚醛或酚酞。上述氰酸酯樹脂可為例如商品名為primaset PT-15、PT-30S、PT-60S、CT-90、BADCY、BA-100-10T、BA-200、BA-230S、BA-300S、BTP-2500、BTP-6020S、DT-4000、DT-7000、Methylcy或ME-240S等由Lonza生產的氰酸酯樹脂。

【0095】舉例而言，酚樹脂包含但不限於單官能、雙官能或多官能的酚樹脂，包含已知用於製造半固化片的樹脂組合物中的酚樹脂，例如酚氧樹脂、酚醛樹脂等等。

【0096】舉例而言，苯并噁嗪樹脂包含但不限於雙酚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、含磷苯并噁嗪樹脂、二胺基二苯醚型苯并噁嗪樹脂或含不飽和鍵苯并噁嗪樹脂，例如但不限於Huntsman生產的商品名LZ-8270、LZ-8280或LZ-8290，或昭和高分子公司生產的商品名HFB-2006M。

【0097】舉例而言，前述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、8/1或12/1，如Cray Valley銷售的商品名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。

【0098】舉例而言，聚酯可為本領域已知的各類聚酯樹脂，包含但不限於各種市售聚酯樹脂產品。例如但不限於大日本油墨化學出售的商品名HPC-8000T65。

【0099】舉例而言，前述胺類固化劑可包含但不限於二胺基二苯砵、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯醚、二胺基二苯硫醚及雙氰胺的至少一種或其任一種組合。

【0100】舉例而言，前述聚醯胺可為本領域已知的各類聚醯胺樹脂，包含但不限於各種市售聚醯胺樹脂產品。

【0101】舉例而言，前述聚醯亞胺可為本領域已知的各類聚醯亞胺樹脂，包含但不限於各種市售聚醯亞胺樹脂產品。

【0102】另一方面，除前述成分外，本發明的樹脂組合物更可視需要選擇性地進一步包含阻燃劑、無機填料、硬化促進劑、溶劑、矽烷偶聯劑、表面活性劑、染色劑、增韌劑，或其任一種組合。若無特別指明，相較於合計1至100重量份的上述含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂而言，前述任一種成分之用量可介於1至100重量份之間。

【0103】舉例而言，相較於100重量份的上述含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂，本發明採用的阻燃劑並不特別限制，其用量可以是1重量份至100重量份。

【0104】本發明採用的阻燃劑可為任一種或多種適用於半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板製作的阻燃劑，例如但不限於含磷阻燃劑，較佳可選自下列群組中至少一種、兩種或兩種以上的任一種組合：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-(diphenyl phosphate)）、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(例如雙DOPO化合物)或樹脂、DPPO（diphenylphosphine oxide）及其衍生物(例如雙

DPPO化合物)或樹脂、三聚氰胺氰脲酸酯(melamine cyanurate)及三羥乙基異氰脲酸酯(tri-hydroxy ethyl isocyanurate)或磷酸鋁鹽(例如OP-930、OP-935等產品)。

【0105】舉例而言，阻燃劑可為DPPO化合物(如雙DPPO化合物)、DOPO化合物(如雙DOPO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。

【0106】若未特別指明，相較於100重量份的上述含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂，本發明採用的無機填料並不特別限制，其用量可以是10重量份至300重量份。

【0107】無機填料可為任一種或多種適用於半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板製作的無機填料，具體實例包含但不限於：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，無機填料可為球型、纖維狀、板狀、粒狀、片狀或針鬚狀，並可選擇性經過矽烷偶聯劑預處理。

【0108】舉例而言，硬化促進劑(包含硬化起始劑)可包含路易士鹼或路易士酸等催化劑。其中，路易士鹼可包含咪唑(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。路易士酸可包含金屬鹽類化合物，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。較佳地，硬化促進劑（包含硬化起始劑）包含可產生自由基的過氧化物，包含但不限於：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)苯或其任一組合。

【0109】 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，溶劑可包含但不限於甲醇、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。

【0110】 矽烷偶聯劑可包含矽烷化合物（silane，例如但不限於矽氧烷化合物(siloxane)），依官能基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、酯基矽烷化合物、羥基矽烷化合物、異氰酸酯基矽烷化合物、甲基丙烯醯氧基矽烷化合物及丙烯醯氧基矽烷化合物。

【0111】 添加表面活性劑的主要作用，在於使無機填料可以均勻分散於樹脂組合物中。

【0112】 舉例而言，前述染色劑可包含但不限於染料(dye)或顏料(pigment)。

【0113】 添加增韌劑的主要作用，在於改善樹脂組合物的韌性。其中，增韌劑可包含但不限於橡膠(rubber)樹脂、端羧基丁腈橡膠(carboxyl-terminated

butadiene acrylonitrile rubber，CTBN)、核殼橡膠(core-shell rubber)等化合物或其任一組合。

【0114】 樹脂組合物製成的物品

【0115】 本發明各實施方式的樹脂組合物可通過各種加工方式製成各類物品，包含但不限於半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板。

【0116】 舉例而言，本發明各實施方式的樹脂組合物可製成半固化片。

【0117】 例如可將各樹脂組合物均勻混合後形成成膠(vernish)，將成膠放置在含浸槽中，再將玻璃纖維布浸入含浸槽中，使樹脂組合物附著於玻璃纖維布上，再以適當加熱溫度加熱烘烤至半固化態，將可得到半固化片。

【0118】 在一種實施方式中，本發明所述的半固化片具有補強材及設置於補強材上的層狀物，該層狀物是由前述樹脂組合物經高溫加熱至半固化態(B-stage)而成。製作半固化片的烘烤溫度為例如120°C至180°C之間。該補強材可為纖維材料、織布、不織布、液晶樹脂膜、PET膜(polyester film)和PI膜(polyimide film)中的任何一種，且織布較佳包含玻璃纖維布。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型玻璃纖維布、D型玻璃纖維布、S型玻璃纖維布、T型玻璃纖維布、L型玻璃纖維布或NE型玻璃纖維布，其中纖維的種類包含紗和粗紗等，形式則可包含開纖或不開纖。前述不織布較佳包含液晶樹脂不織布，例如聚酯不織布、聚胺酯不織布等，且不限於此。前述織布也可包含液晶樹脂織布，例如聚酯織布或聚胺酯織布等，且不限於此。此補強材可增加該半固化片的機械強度。在較佳實施方式中，補強材也可選擇性經由矽烷偶聯劑進行預處理。半固化片後續加熱進行固化(C-stage)後會形成絕緣層。

【0119】由前述樹脂組合物製成的物品也可為樹脂膜，樹脂膜是由該樹脂組合物經烘烤加熱至半固化態而成，其中樹脂組合物可選擇性地塗布於聚對苯二甲酸乙二酯膜（polyethylene terephthalate film，PET film）或聚醯亞胺膜（polyimide film）上，再以適當加熱溫度加熱烘烤至半固化態形成樹脂膜。

【0120】由前述樹脂組合物製成的物品可為背膠銅箔，背膠銅箔（resin coated copper，RCC）的一種製作方式可以是將本發明各實施方式的樹脂組合物分別塗布於銅箔上，使樹脂組合物均勻附著，再以適當溫度加熱烘烤至半固化態，以得到背膠銅箔。

【0121】在一種實施方式中，本發明所述的樹脂組合物可製成銅箔基板等各種積層板，其包含兩個銅箔及一個絕緣層，該絕緣層設置於兩個銅箔之間，且該絕緣層可由前述樹脂組合物於高溫、高壓下所固化而成(C-stage)，可適用的固化溫度例如介於190°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。前述絕緣層可為前述半固化片或樹脂膜固化而得。金屬箔的材質可為銅、鋁、鎳、鉑、銀、金或其合金，例如銅箔。在較佳實施方式中，所述積層板為銅箔基板。

【0122】在一種實施方式中，前述積層板可進一步經由線路製程工藝的加工後製成印刷電路板。

【0123】本發明印刷電路板的其中一種製作方式可以是使用厚度為28密耳（mil）且具有1盎司(ounce) HTE（High Temperature Elongation）銅箔的雙面覆銅板（例如，產品EM-827，可購自台光電子材料），鑽孔後進行電鍍，從而使上層銅箔和底層銅箔之間形成電導通。再對上層銅箔和底層銅箔進行蝕刻，從而形成內層電路。接著對內層電路進行棕化粗化處理，從而在表面形成凹凸結構以增加粗糙度。接著，將銅箔、前述半固化片、前述內層電路、前述半固化片、銅箔依序堆疊，再使用真空層壓裝置於溫度190至220°C下加熱90至180分

鐘以對半固化片的絕緣層材料進行固化。接著，在最外表面的超薄銅箔上進行黑化處理、鑽孔、鍍銅等本領域已知的各種電路板工藝加工，可獲得印刷電路板。

【0124】 舉例而言，本發明公開的樹脂組合物與由其製備而得的各種物品，較佳具有以下特性的任何一種或其任一種組合：

【0125】 藉由動態機械分析儀(DMA)參考IPC-TM-650 2.4.24.4所述方法測量得到的玻璃轉化溫度大於或等於210°C，例如玻璃轉化溫度介於210°C至230°C，又例如玻璃轉化溫度介於210°C至220°C。

【0126】 藉由熱機械分析儀(TMA)參考IPC-TM-650 2.4.24.5所述方法測量而得的Z軸尺寸變化率小於或等於2.5%，例如Z軸尺寸變化率介於2.2%至2.5%之間。

【0127】 參考IPC-TM-650 2.6.16.1及IPC-TM-650 2.4.23所述方法測量得到的吸濕耐熱性大於或等於5小時不發生爆板，爆板代表基板的絕緣層部份層間分離。

【0128】 參考UL94規範方法進行量測得到的阻燃性達到V-0等級。

【0129】 參考IPC-TM-650 2.4.8進行量測得到的銅箔拉力大於或等於4.0 lb/inch，例如銅箔拉力介於4.1 lb/inch 至4.6 lb/inch 之間。

【0130】 參考JIS C2565所述方法在10 GHz的頻率下測量得到的介電常數小於或等於3.9，例如介電常數介於3.7至3.9之間，例如介電常數介於3.7至3.8之間；以及

【0131】 參考JIS C2565所述方法在10GHz的頻率下測量得到的介電損耗小於或等於0.0055，例如介電損耗介於0.0048至0.0053之間。

【0132】 在一個實施方式中，前述半固化片通過半固化片填膠測量得到的半固化片填膠性大於或等於80%。

【0133】 在一個實施方式中，前述積層板通過耐鹼性測量得到的耐鹼時間大於或等於15分鐘，例如介於15分鐘至20分鐘之間。

【0134】 具體實施例

【0135】 本發明的實施例採用以下來源的各種原料，依照表1至表2、表5至表6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本或物品。

【0136】 下列實施例和比較例中使用的化學試劑如下：

- 1、二烯丙基雙酚A（DABPA），商品名：DABPA，購自萊州市萊玉化工有限公司。
- 2、雙酚A，商品名：B802575，購自上海麥克林生化科技有限公司。
- 3、三酚基乙烷，商品名：HWG18665，購自北京華威銳科化工有限公司。
- 4、四酚基乙烷，商品名：TPN1，購自南亞塑膠。
- 5、2-(10H-9-氧雜-10-磷雜-1-菲基)氫醌氧化磷（DOPO-HQ），商品名：CG-DOPO-HQ，購自南京恆橋化學技術材料有限公司。
- 6、乙烯苄基氯(vinylbenzyl chloride, VBC)，商品名：C1792，購自梯希愛(上海)化成工業發展有限公司。
- 7、1,4-對二氯苄，或稱為A,A'-二氯-1,4-二甲苯，商品名：D104515，購自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。
- 8、三烯丙基異氰脲酸酯，商品名：TAIC，購自勤裕企業股份有限公司。
- 9、雙馬來醯亞胺，商品名：KI-70，購自KI化學。
- 10、雙乙烯苄基聚苯醚樹脂，商品名：OPE-2st，購自三菱瓦斯化學公司。
- 11、末端乙烯基含磷聚苯醚樹脂，P-PPO，參考美國專利申請案公開號2017/0088669 A1所述式(V)及其製造方法合成。

12、DOPO衍生物，雙DOPO化合物，參考美國專利申請案公開號2017/0166729 A1所述式(Ia)及其製造方法合成。

13、含磷酚醛樹脂，商品名：XZ92741，購自蘭科化工(張家港)有限公司。

14、苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯共聚物，商品名：Ricon 257，購自Cray Valley公司。

15、丁二烯-苯乙烯共聚物，商品名：Ricon 184，購自Cray Valley公司。

16、球形二氧化矽，商品名：SFP-30MK，購自DENKA電化株式會社。

17、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧)-3-己炔(2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-3-hexyne)，商品名：25B，購自日本油脂公司。

【0137】 實施例E1~E13所採用的組分A1~A5各自對應製備例1至製備例5所得到的產物。比較例C1~C13的所採用的組分A6~A8各自對應製備例6至製備例8所得到的產物。

【0138】 製備例1

【0139】 將0.2莫耳(35克)1,4-對二氯苳及0.1莫耳(30.8克)二烯丙基雙酚A (DABPA)及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液40.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至80°C並持續攪拌4個小時，得到第一中間產物；繼續加入0.2莫耳(79.2克)DOPO-HQ的鉀鹽(將0.1莫耳(79.2克)DOPO-HQ及0.1莫耳(22.4克)叔丁醇鉀溶於四氫呋喃(THF)溶劑中，控制溫度為80°C，回流6小時，再通過蒸乾、乾燥得到DOPO-HQ鉀鹽)，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，得到第二中間產物；再加入0.2莫耳(30.6克)乙烯苳基氯(VBC)，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A1。

【0140】 以傅立葉轉換紅外線光譜技術(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析製備例1所得的產物A1(Product A1)，比較結果如圖1所

示，結果顯示製備例1的產物於 1462.37cm^{-1} 和 1295.40cm^{-1} 處出現DOPO-HQ中P-Ar振動峰和P=O吸收峰，於 2967.50cm^{-1} 處出現DABPA中 CH_3 上C-H伸縮振動峰，於 995.29cm^{-1} 和 911.56cm^{-1} 處出現乙烯苄基氯(VBC)中雙鍵特徵峰，且反應物二烯丙基雙酚A(DABPA)的酚羥基在 3435.29cm^{-1} 處的特徵峰消失，由此結果可確定所得產物為本發明所述含磷阻燃劑。

【0141】 製備例2

【0142】 將0.3莫耳(52.5克)1,4-對二氯苄及0.1莫耳(30.6克)三酚基乙烷及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液60.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至 80°C 並持續攪拌4個小時，得到第一中間產物；繼續加入0.3莫耳(118.8克)DOPO-HQ的鉀鹽，維持 80°C 並繼續攪拌反應2個小時，得到第二中間產物；再加入0.3莫耳(45.9克)乙烯苄基氯(VBC)，維持 80°C 並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A2。

【0143】 製備例3

【0144】 將0.4莫耳(70.0克) 1,4-對二氯苄及0.1莫耳(38.2克)四酚基乙烷及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液80.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至 80°C 並持續攪拌4個小時，得到第一中間產物；繼續加入0.4莫耳(164.0克)DOPO-HQ的鉀鹽，維持 80°C 並繼續攪拌反應2個小時，得到第二中間產物；再加入0.4莫耳(61.2克)乙烯苄基氯(VBC)，維持 80°C 並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A3。

【0145】 製備例4

【0146】 將0.8莫耳(140.0克) 1,4-對二氯苄及0.1莫耳(38.2克)四酚基乙烷及240克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液160.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至 80°C 並持續攪拌4個小時，得到第一中間產物，再加入0.4莫耳(123.2克)二烯丙基雙酚A(DABPA)，維持 80°C 並繼續攪拌反應2個

小時，得到第二中間產物；繼續加入0.4莫耳(164.0克)DOPO- HQ的鉀鹽，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，得到第三中間產物；再加入0.4莫耳(61.2克)乙烯苄基氯(VBC)，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A4。

【0147】 製備例5

【0148】 將0.2莫耳(35克)1,4-對二氯苄及0.1莫耳(22.8克)雙酚A (BPA)及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液40.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至80°C並持續攪拌4個小時，得到第一中間產物；繼續加入0.2莫耳(79.2克)DOPO-HQ的鉀鹽，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，得到第二中間產物；再加入0.2莫耳(30.6克)乙烯苄基氯(VBC)，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A5。

【0149】 製備例6

【0150】 將0.1莫耳(17.5克) 1,4-對二氯苄及0.2莫耳(79.2克)DOPO- HQ的鉀鹽及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液40.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至80°C並持續攪拌4個小時，再加入0.2莫耳(30.6克)乙烯苄基氯(VBC)，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A6。

【0151】 製備例7

【0152】 將0.1莫耳(17.5克)1,4-對二氯苄及0.2莫耳(61.6克)二烯丙基雙酚A (DABPA)及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液40.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至80°C並持續攪拌4個小時，再加入0.2莫耳(30.6克)乙烯苄基氯(VBC)，補加20% NaOH水溶液60.0克，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A7。

【0153】 製備例8

【0154】 將0.3莫耳(52.5克)1,4-對二氯苳及0.1莫耳(30.6克)三酚基乙烷及120克甲苯溶劑加入攪拌槽中，再加入20% NaOH水溶液60.0克，再加入16.1克四丁基溴化銨，再將溫度升溫至80°C並持續攪拌4個小時，再加入0.3莫耳(45.9克)乙烯苳基氯(VBC)，補加20% NaOH水溶液60.0克，維持80°C並繼續攪拌反應2個小時，再進行水洗純化程序，得到產物A8。

【0155】 實施例E1~E13和比較例C1~C13特性測試，是參照以下方式製作待測物（樣品），再根據具體測試條件進行，結果在表3、表4、表7、表8中列出。

1、半固化片：分別選用上述實施例的樹脂組合物(列於表1至表2)及上述比較例的樹脂組合物(列於表5至表6)，將各別的樹脂組合物均勻混合後形成成膠(vernish)，將成膠置入含浸槽中，再將玻璃纖維布（例如使用2116的E-玻璃纖維布(E-glass fiber fabric)，購自Asahi公司）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145°C下加熱烘烤約4分鐘，得到半固化片。

2、含銅箔基板（5-ply，五張半固化片壓合而成）：準備兩張厚度為18微米的RTF（reverse treated copper foil）銅箔以及五張2116玻璃纖維布含浸各待測樣品（每一組實施例或比較例）所製得的半固化片，每一張半固化片的樹脂含量約55%，依照一張RTF銅箔、五片半固化片及一張RTF銅箔的順序進行堆疊，於真空條件、壓力30 kgf/cm²、200°C下壓合2小時形成含銅箔基板。其中，五張相互堆疊的半固化片是固化形成兩銅箔間的絕緣層，絕緣層的樹脂含量約55%。

3、不含銅基板（5-ply，五張半固化片壓合而成）：將上述含銅箔基板經蝕刻去除兩張銅箔，以獲得不含銅基板（5-ply），該不含銅基板是由五片半固化片所壓合而成，不含銅基板的樹脂含量約55%。

4、不含銅基板（2-ply，兩張半固化片壓合而成）：準備兩張厚度為18微米的RTF（reverse treated copper foil）銅箔以及兩張2116玻璃纖維布含浸各待測樣品（每一組實施例或比較例）所製得的半固化片，每一張半固化片的樹脂含量約55%，依照一張RTF銅箔、兩片半固化片及一張RTF銅箔的順序進行堆疊，於真空條件、壓力30 kgf/cm²、200°C下壓合2小時形成含銅箔基板。其中，兩張相互堆疊的半固化片是固化形成兩銅箔間的絕緣層，絕緣層的樹脂含量約55%。將上述含銅箔基板經蝕刻去除兩張銅箔，以獲得不含銅基板（2-ply），該不含銅基板是由兩片半固化片所壓合而成，不含銅基板的樹脂含量約55%。

【0156】對於前述待測物，依照下述方式進行特性分析。

1、半固化片填膠性

取 11 張由 2116 的 E-玻璃纖維布含浸各待測樣品(每一組實施例或比較例)所製作的半固化片，在其上下各自疊合一張 1 盎司的 HTE(high temperature elongation)銅箔，再壓合形成銅箔基板，在銅箔基板表面進行鑽孔，形成具有通孔的核心基板。在其下依序疊合 1 張由規格為 2116 的 E-玻璃纖維布製作的半固化片及 1 盎司的 HTE 銅箔，在其上疊合 1 張離型膜，再次壓合形成第二個銅箔基板。去除銅箔基板表面的離型膜，觀測通孔是否被填滿，並記錄通孔填滿率。

2、阻燃性

於阻燃測試中，選用上述不含銅基板(五片半固化片壓合而成)(125 mm×13 mm)為待測樣品；根據 UL94 規範方法進行量測，阻燃性分析結果以 V-0、V-1、V-2 等級表示，其中 V-0 阻燃性優於 V-1 阻燃性，V-1 阻燃性優於 V-2 阻燃性，樣品燒完為最差。

3、耐鹼性

選用上述不含銅基板（五片半固化片壓合而成）為待測樣品，裁切出 3 條 4mm×2mm 測試樣條，放入 105°C 烘箱中烘烤 2 小時，再浸泡於 90°C 的 20% NaOH 溶液中，每間隔 5 分鐘取出，目視觀察基材外觀是否出現發白或織紋顯露，並記錄樣品浸泡時間，如未出現發白或織紋顯露，代表此時間範圍內基材耐鹼性通過；如出現發白或織紋顯露，代表此時間範圍內基材耐鹼性不通過，則需重新製樣，每間隔 1 分鐘取出，目視觀測基材何時會出現發白或織紋顯露，並記錄樣品浸泡時間，時間越長耐鹼性越佳。

4、玻璃轉化溫度（glass transition temperature，T_g）

於玻璃轉化溫度的量測中，選用不含銅基板（五片半固化片壓合而成）作為待測樣品。採用動態機械分析儀（dynamic mechanical analyzer，DMA），參考 IPC-TM-650 2.4.24.4 Glass Transition and Modulus of Materials Used in High Density Interconnection (HDI) and Microvias-DMA Method 所述方法測量各待測樣品的玻璃轉化溫度，單位°C。測量溫度區間為 35~270°C、溫升速率 2 (°C/分鐘)，玻璃轉化溫度越高越佳。

5、尺寸變化率（ratio of dimensional change, z-axis）

在尺寸變化率的量測中，選用不含銅基板（五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）。以溫升速率每分鐘 10°C 加熱樣品，由 50°C 升溫至 260°C 的溫度區間，參照 IPC-TM-650 2.4.24.5 所述方法測量各待測樣品的 Z 軸尺寸變化率（單位為 %），其尺寸變化百分比越低越佳，尺寸變化率差異大於或等於 0.1% 時為顯著差異。

6、吸濕耐熱性測試（壓力蒸煮測試）

將銅箔基板的表面銅箔蝕刻後得到的不含銅基板（五片半固化片壓合而成），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)進行吸濕5小時測試後，再參考IPC-TM-650 2.4.23所述方法，使用上述吸濕後的不含銅基板，將各待測樣品分別浸入恆溫設定於288°C的錫爐內20秒，取出後觀察是否發生爆板，如果測試結果為爆板（標記X）代表基板的絕緣層部分層間分離。如果測試結果為未爆板（標記O），代表未發生層間剝離。此測試共分析三個待測樣品。

7、銅箔拉力（peeling strength，P/S）

選用上述含銅基板（五片半固化片壓合而成）為待測樣品，使用萬能拉伸強度試驗機，依IPC-TM-650 2.4.8所述方法測量其銅箔拉力。

8、介電常數（dielectric constant，Dk）及介電損耗（dissipation factor，Df）

在介電常數及介電損耗的測量中，選用上述不含銅基板（兩片半固化片壓合而成）為待測樣品，採用微波介電分析儀（microwave dielectrometer，購自日本AET公司），參考JIS C2565 Measuring methods for ferrite cores for microwave device所述方法，在10GHz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優。Dk值的差異大於0.1代表不同基板的介電常數之間存在顯著差異。在10 GHz之量測頻率下且Df值小於0.005以下的範圍，Df值之差異小於0.0001代表基板之介電損耗沒有顯著差異，Df值之差異大於0.0001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)。

[表1]實施例E1~E6的樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組分			E1	E2	E3	E4	E5	E6
製備例	製備例 1	A1	20	20	20	20	20	10
	製備例 2	A2						
	製備例 3	A3						
	製備例 4	A4						
	製備例 5	A5						
聚苯醚	乙烯苄基聚苯醚	OPE-2st	60	50	70	60	60	60
聚烯烴	苯乙烯/丁二烯/二乙烯基苯共聚物	Ricon257	10	10	10	5	15	10
	苯乙烯-丁二烯共聚物	Ricon184	10	10	10	5	15	10
阻燃劑	DOPO 衍生物	雙 DOPO 化合物	30	30	30	30	30	30
填料	球形 SiO ₂	SFP-30MK	45	45	45	45	45	45
引發劑	過氧化物	25B	1	1	1	1	1	1
溶劑	甲苯/丁酮混合溶劑		適量	適量	適量	適量	適量	適量

[表2]實施例E7~E13的樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組分			E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
製備例	製備例 1	A1	30	40					10
	製備例 2	A2			20				5
	製備例 3	A3				20			5
	製備例 4	A4					20		
	製備例 5	A5						20	
聚苯醚	乙烯苄基聚苯醚	OPE-2st	60	60	60	60	60	60	50
聚烯烴	苯乙烯/丁二烯/二乙烯基苯共聚物	Ricon257	10	10	10	10	10	10	10
	苯乙烯-丁二烯共聚物	Ricon184	10	10	10	10	10	10	5
阻燃劑	DOPO 衍生物	雙 DOPO 化合物	30	30	30	30	30	30	30
填料	球形 SiO ₂	SFP-30MK	45	45	45	45	45	45	45
引發劑	過氧化物	25B	1	1	1	1	1	1	1
溶劑	甲苯/丁酮混合溶劑		適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量

[表3]實施例E1~E6的樹脂組合物的特性測試結果

特性項目	測試條件	單位	E1	E2	E3	E4	E5	E6
阻燃性	UL94	無單位	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
半固化片填膠性	儀器觀測	%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
耐鹼性	20%NaOH 溶液、90℃	分鐘	20	20	20	20	20	20
Tg	DMA、35~270℃、2℃/分鐘	℃	215	213	217	219	212	213
尺寸變化率	TMA、50~260℃、Z 軸	%	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4
PCT	2atm / 5hrs、測試 3 片	無單位	000	000	000	000	000	000
P/S	RTF 銅箔，HOz	lb/inch	4.3	4.4	4.2	4.4	4.1	4.2
Dk	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Df	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	0.0049	0.0049	0.0048	0.0050	0.0047	0.0048

[表4]實施例E7~E13的樹脂組合物的特性測試結果

特性項目	測試條件	單位	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13
阻燃性	UL94	無單位	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
半固化片填膠性	儀器觀測	%	100%	90%	90%	90%	100%	80%	100%
耐鹼性	20%NaOH 溶液、90℃	分鐘	20	15	20	20	20	20	20
Tg	DMA、35~270℃、2℃/分鐘	℃	220	218	218	219	225	212	223
尺寸變化率	TMA、50~260℃、Z 軸	%	2.4	2.4	2.4	2.2	2.2	2.4	2.2
PCT	2atm / 5hrs、測試 3 片	無單位	000	000	000	000	000	000	000
P/S	RTF 銅箔，HOz	lb/inch	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5	4.4	4.5
Dk	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	3.8	3.8	3.8	3.8	3.7	3.8	3.8
Df	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	0.0050	0.0053	0.0049	0.0049	0.0047	0.0052	0.0048

[表5]比較例C1~C6的樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組分			C1	C2	C3	C4	C5	C6
製備例	製備例 6	A6	20			15.1		
	製備例 7	A7		20	12.1			
	製備例 8	A8						
	二烯丙基雙酚 A	DABPA				4.9	3.84	
	1,4-對二氯苳	D104515					4.36	
	乙烯苳基氯	C1792					3.82	
聚苯醚	乙烯苳基聚苯醚	OPE-2st	60	60	60	60	60	60
聚烯烴	苯乙烯/丁二烯/二 乙烯基苯共聚物	Ricon257	10	10	10	10	10	10
	苯乙烯-丁二烯 共聚物	Ricon184	10	10	10	10	10	10
阻燃劑	DOPO-HQ	CG-DOPO-HQ			7.9		7.98	
	DOPO 衍生物	雙 DOPO 化合物	30	30	30	30	30	30
填料	球形 SiO ₂	SFP-30MK	45	45	45	45	45	45
引發劑	過氧化物	25B	1	1	1	1	1	1
溶劑	甲苯/丁酮混合溶劑		適量	適量	適量	適量	適量	適量

[表6]比較例C7~C13的樹脂組合物的組成（單位：重量份）

組分			C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
製備例	製備例 6	A6							
	製備例 7	A7							
	製備例 8	A8							20
交聯劑	三丙烯基 異氰脞酸酯	TAIC				20			
	雙馬來酞亞胺	KI-70		20	20		20		
PPO	末端乙烯基含磷 聚苯醚樹脂	P-PPO						20	
	乙烯苳基聚苯醚	OPE-2st	60	60	60	60	60	60	60
聚烯烴	苯乙烯/丁二烯/二 乙烯基苯共聚物	Ricon257	10	10	10	10	10	10	10
	苯乙烯-丁二烯 共聚物	Ricon184	10	10	10	10	10	10	10
阻燃劑	DOPO-HQ	CG-DOPO-HQ							
	DOPO 衍生物	雙 DOPO 化合物	50	30	50	50	30	30	30
	含 P 酚醛樹脂	XZ92741					20		
填料	球形 SiO ₂	SFP-30MK	45	45	45	45	45	45	45
引發劑	過氧化物	25B	1	1	1	1	1	1	1
溶劑	甲苯/丁酮混合溶劑		適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量

[表7]比較例C1~C6的樹脂組合物的特性測試結果

特性項目	測試條件	單位	C1	C2	C3	C4	C5	C6
阻燃性	UL94	無單位	V-0	V-1	V-1	V-0	V-1	V-1
半固化片填膠性	儀器觀測	%	60%	100%	0%	100%	80%	90%
耐鹼性	20%NaOH 溶液、90℃	分鐘	20	20	2	20	2	15
Tg	DMA、35~270℃、2℃/分鐘	℃	207	217	205	201	186	204
尺寸變化率	TMA、50~260℃、Z 軸	%	2.6	2.4	2.6	2.9	3.5	2.7
PCT	2atm / 5hrs、測試 3 片	無單位	OOO	OOO	XXX	OOX	XXX	OOO
P/S	RTF 銅箔，HOz	lb/inch	3.8	3.7	3.5	3.9	2.5	3.3
Dk	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	3.8	3.8	4.0	4.1	4.2	3.8
Df	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	0.0051	0.0049	0.0068	0.0071	0.0081	0.0049

[表8]比較例C7~C13的樹脂組合物的特性測試結果

特性項目	測試條件	單位	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13
阻燃性	UL94	無單位	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
半固化片填膠性	儀器觀測	%	60%	50%	30%	80%	60%	60%	50%
耐鹼性	20%NaOH 溶液、90℃	分鐘	5	15	5	5	10	20	20
Tg	DMA、35~270℃、2℃/分鐘	℃	193	238	227	198	190	203	219
尺寸變化率	TMA、50~260℃、Z 軸	%	3.4	2.2	2.4	3.3	3.4	2.8	2.3
PCT	2atm / 5hrs、測試 3 片	無單位	OOX	OXX	XXX	OOX	XXX	OOO	OOO
P/S	RTF 銅箔，HOz	lb/inch	3.1	3.0	2.8	3.0	3.5	3.6	3.8
Dk	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	3.8	3.9	3.9	3.8	4.1	3.8	3.8
Df	2116 布種、55%R/C、10GHz	無單位	0.0050	0.0060	0.0061	0.0052	0.0075	0.0050	0.0052

【0157】 由表1至表8可觀察到以下現象。

【0158】 首先，樹脂組合物中使用本發明的含磷阻燃劑的實施例E1、E9至E13相較於使用末端乙烯基含磷聚苯醚樹脂的比較例C12，可發現實施例E1、E9至E13均具有較佳的半固化片填膠性、較低的尺寸變化率、較高的玻璃轉化溫度、較佳阻燃性及較高的銅箔拉力。相較於使用DOPO衍生物的比較例C6，可以發現C6的阻燃性不佳，比較例C7增加了DOPO衍生物的使用量卻造成半固化片填膠性、耐鹼性、玻璃轉化溫度、尺寸變化率變差，對比實施例E1、E9至E13和比較例C7，可以發現使用本發明的含磷阻燃劑的實施例E1、E9至E13均具有較佳的半固化片填膠性、較佳的耐鹼性、較高的玻璃轉化溫度、較高的銅箔拉力、較佳的吸濕後耐熱性。

【0159】 參考實施例E1、E9、E10、E12，比較使用四酚基乙烷和二烯丙基雙酚A兩種酚合成的含磷阻燃劑的實施例E11、以及使用本發明的三種不同含磷阻燃劑（分別為使用二烯丙基雙酚A合成的含磷阻燃劑、使用三酚基乙烷合成的含磷阻燃劑、及使用四酚基乙烷合成的合成的含磷阻燃劑）搭配的實施例E13，可以發現實施例E11及E13的玻璃轉化溫度更高、介電常數及介電損耗更低。

【0160】 參考實施例E1，比較單獨添加各反應組分(1,4-對二氯苄、二烯丙基雙酚A、DOPO-HQ、乙烯苄基氯)的比較例C5、及使用其中三個組分合成的產物的比較例C1至C4和C13、以及未使用本發明含磷阻燃劑的比較例C6、及使用其他種類阻燃劑的比較例C7至C12，可以發現實施例E1的半固化片填膠性、阻燃性、耐鹼性、玻璃轉化溫度、受熱尺寸安定性（即受熱後尺寸變化率）、吸濕後耐熱性、銅箔拉力、介電常數以及介電損耗等綜合特性均較佳，尤其是在銅箔拉力方面得到預料不到的改善。

【0161】 總體而言，可發現使用本發明的含磷阻燃劑的樹脂組合物在半固化片填膠性、阻燃性、耐鹼性、玻璃轉化溫度、受熱尺寸安定性（即受熱後尺

寸變化率)、吸濕後耐熱性、銅箔拉力、介電常數以及介電損耗等特性中的至少一種、多種或全部得到意料不到的改善。

【0162】 以上實施方式本質上僅為輔助說明，且並不意圖用以限制申請標的的實施例或這些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的或較有利者。

【0163】 此外，儘管已於前述實施方式中提出至少一個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意圖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。相反地，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之一或多種實施例。再者，可對組件的功能與排列進行各種變化而不脫離申請專利範圍所界定的範圍，且申請專利範圍的範圍包含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】

【0164】 無



202000683

【發明摘要】

【中文發明名稱】 一種含磷化合物、含磷阻燃劑及其製備方法與製品

【中文】本發明公開一種含磷化合物、含磷阻燃劑及其製備方法，同時公開一種樹脂組合物，該樹脂組合物包含上述含磷阻燃劑和具有不飽和鍵的樹脂。所述樹脂組合物可製成各類物品，例如半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板，且在半固化片填膠性、阻燃性、耐鹼性、玻璃轉化溫度、受熱尺寸安定性(即受熱後尺寸變化率)、吸濕後耐熱性、銅箔拉力、介電常數以及介電損耗等特性中的至少一種、多種或全部得到意料不到的改善。

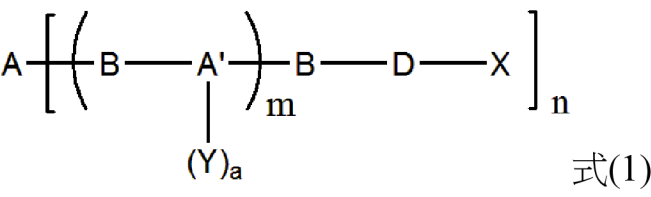
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

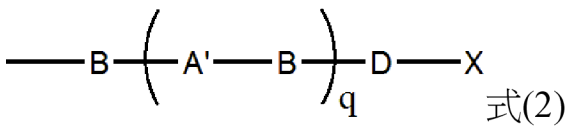
【特徵化學式】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種含磷化合物，由以下式(1)所示：



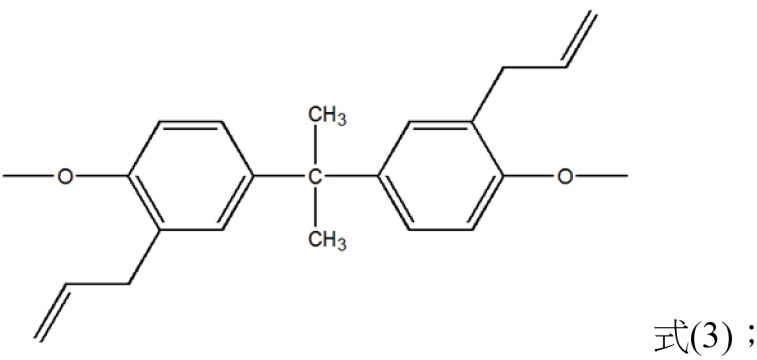
其中， m 為 0~50 的整數， n 為 2~25 的整數， a 為 0~23 的整數；
A 及 A' 各自獨立代表二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團；
B 代表二鹵化合物脫氯後的基團；
D 代表含 DOPO 官能團的二元酚或多元酚的羥基脫氫後的基團；
X 各自獨立代表含有雙鍵的官能基團或氫，且各 X 不同時為氫；
Y 可以不存在，或各自獨立代表下式(2)所示的基團，或為氫原子；

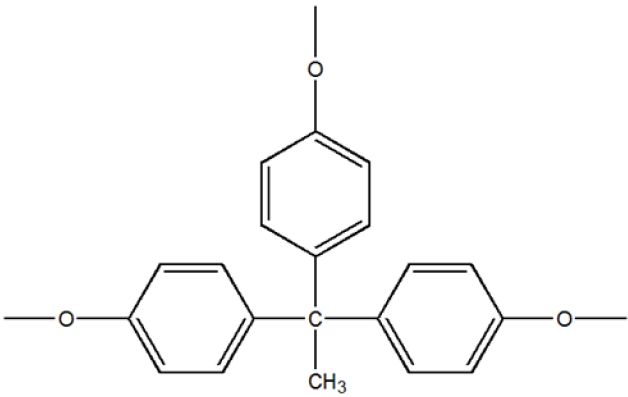


其中， q 為 0~20 的整數， A'、B、D、X 如式(1)中所定義。

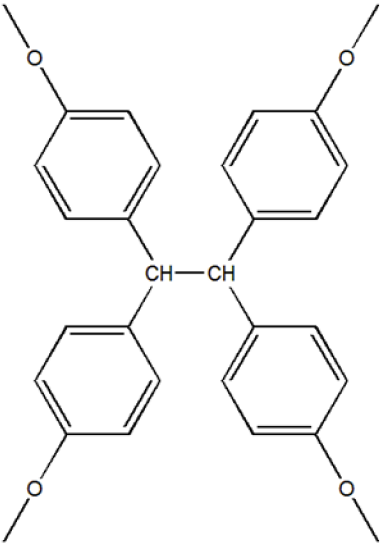
【第2項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中，所述A及A'的數均分子量小於或等於1200。

【第3項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中，所述A及A'包括式(3)至式(23)所示基團的任一種或其任一種組合，其中p為0~23的整數：

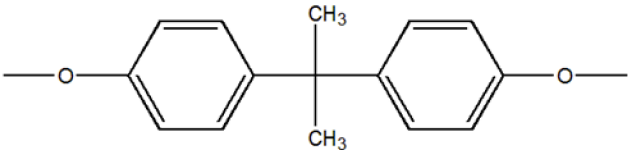




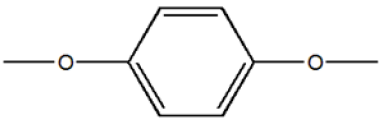
式(4)；



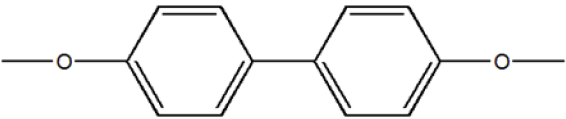
式(5)；



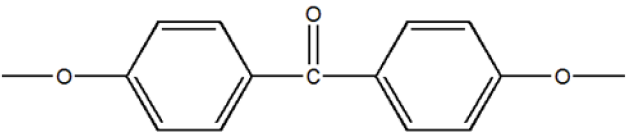
式(6)；



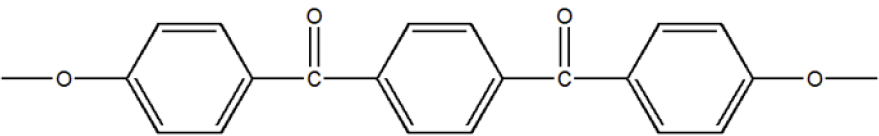
式(7)；



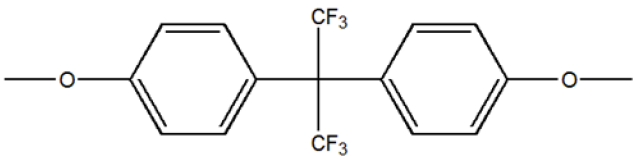
式(8)；



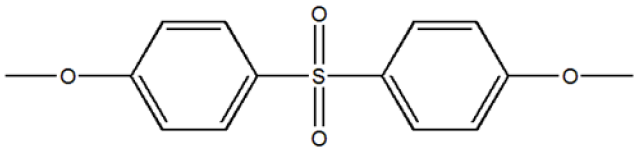
式(9)；



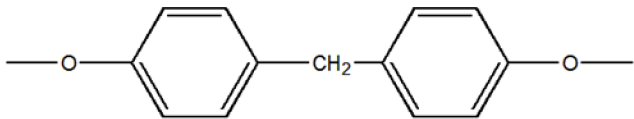
式(10)；



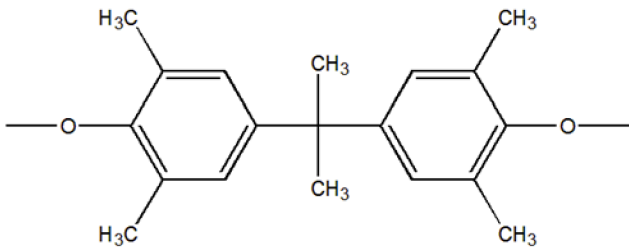
式(11)；



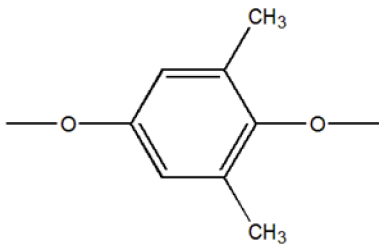
式(12)；



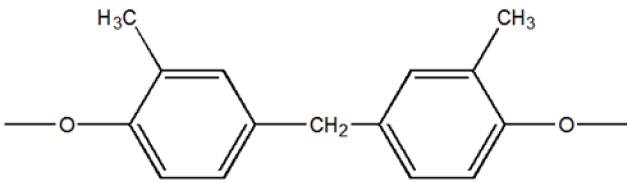
式(13)；



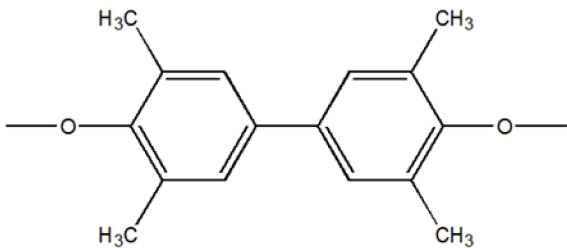
式(14)；



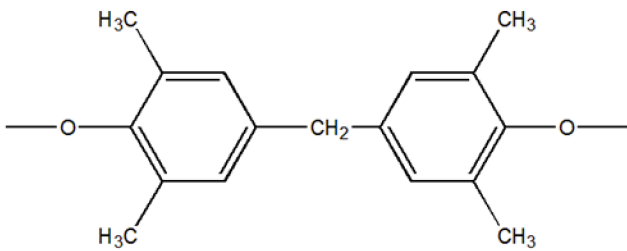
式(15)；



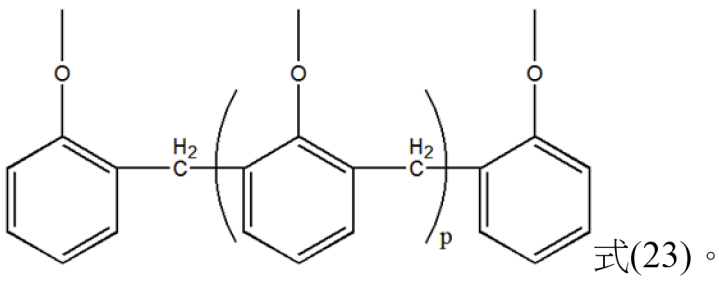
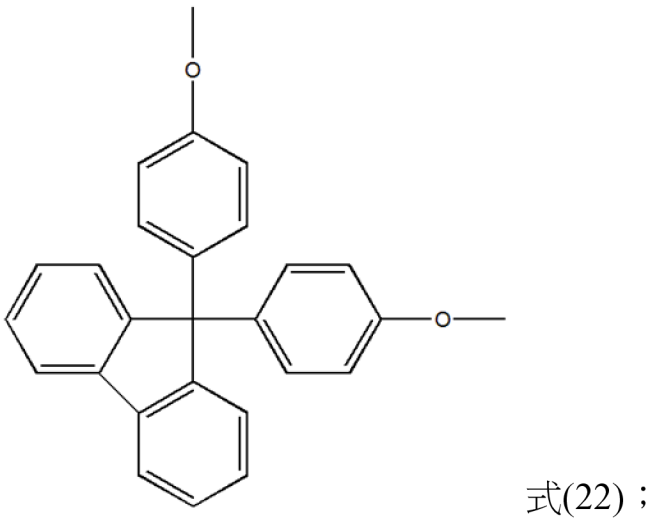
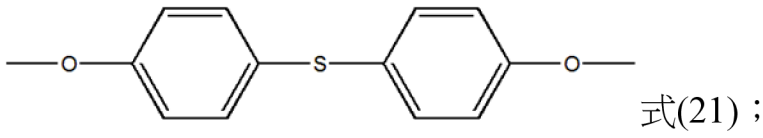
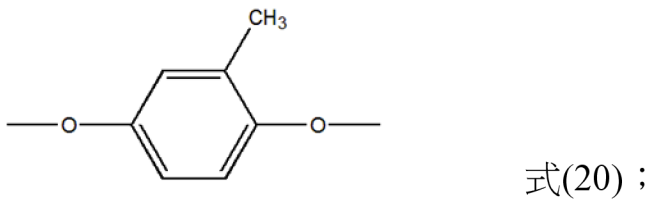
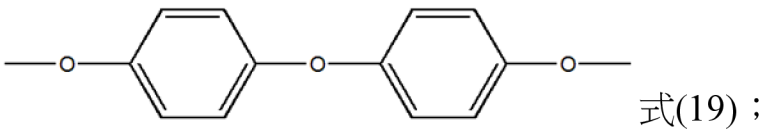
式(16)；



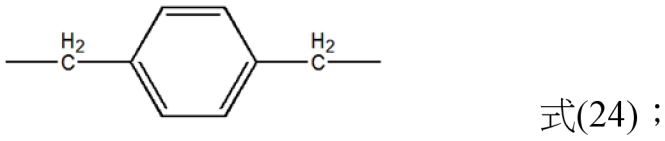
式(17)；

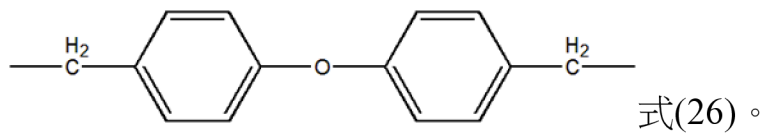
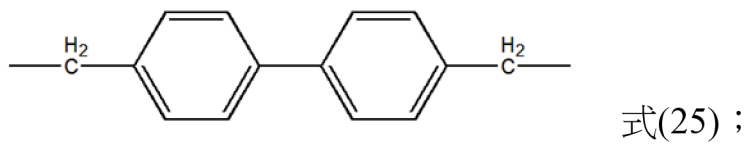


式(18)；

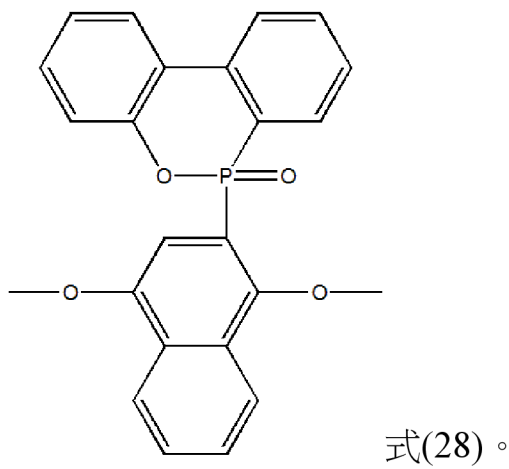
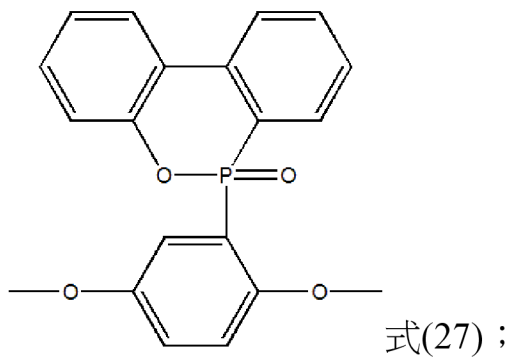


【第4項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中，所述B包括式(24)、式(25)及式(26)所示基團的任一種或其任一種組合：

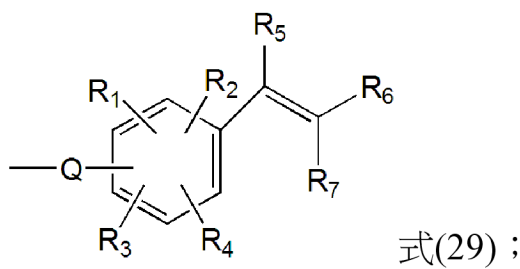


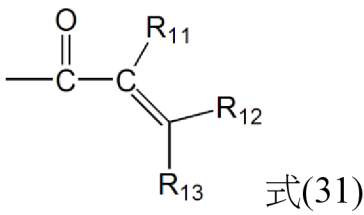
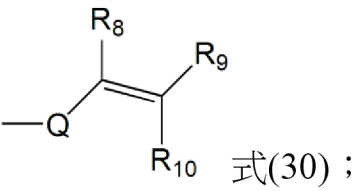


【第5項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中，所述D包括式(27)及式(28)所示基團的任一種或其任一種組合：



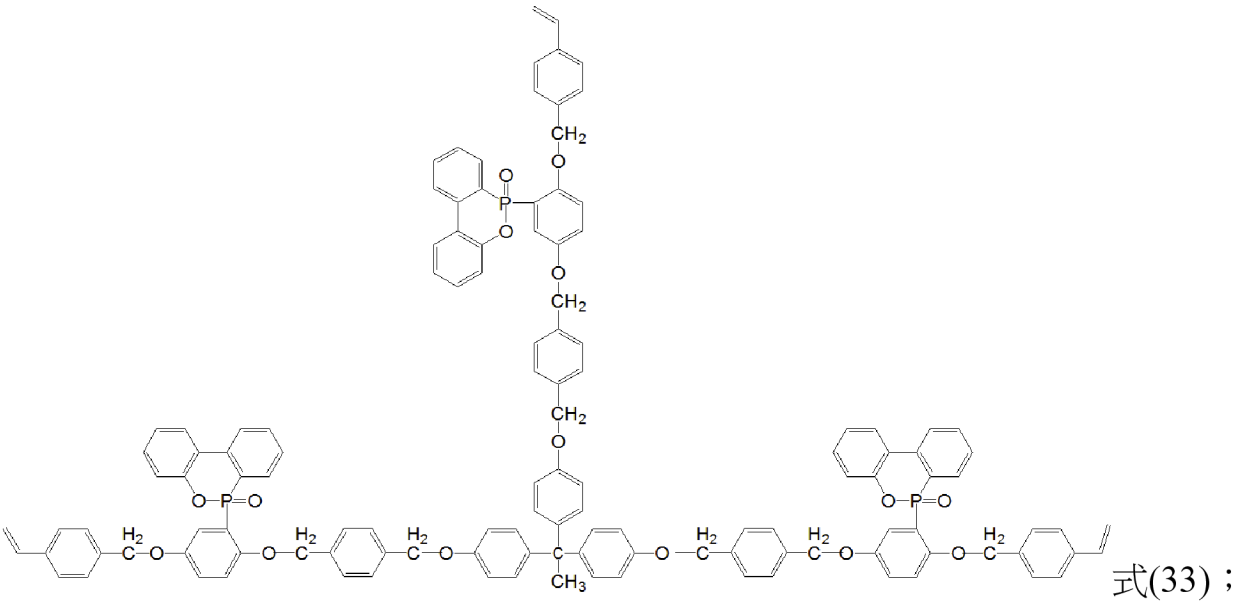
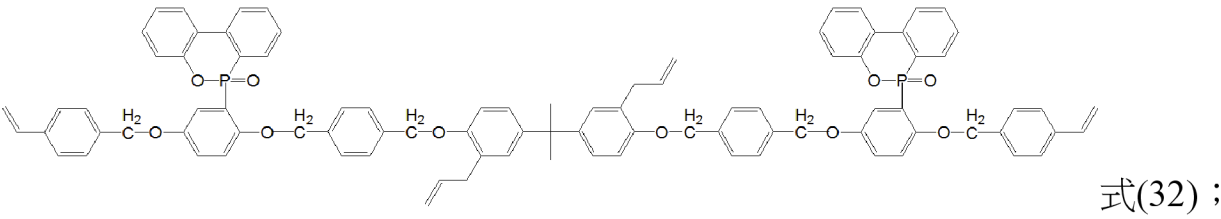
【第6項】 如請求項1所述的含磷化合物，其中，所述含X各自獨立為式(29)、式(30)及式(31)所示基團的任一種：

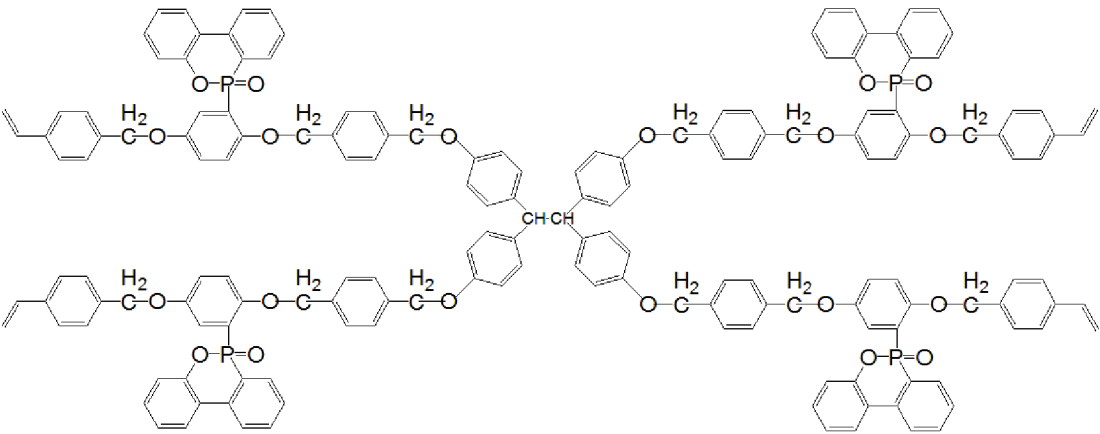




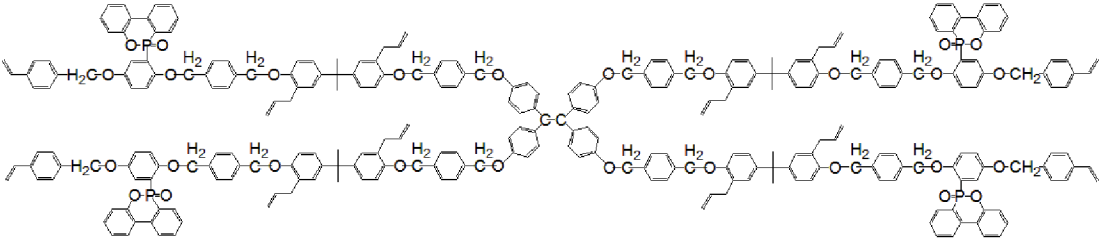
其中， $R_1 \sim R_{13}$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、烷基或者鹵素取代烷基中的一種或多種；Q 為共價鍵或具有至少一個碳原子的官能基團。

【第7項】 如請求項1所述的含磷化合物，包括以下式(32)至式(38)所示結構中的任一種：

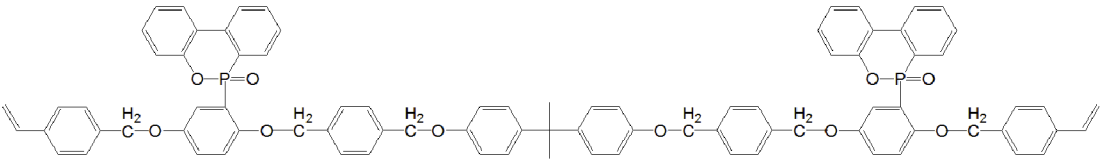




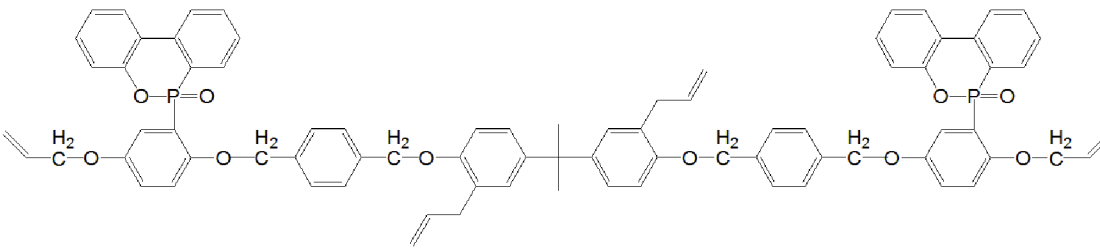
式(34)；



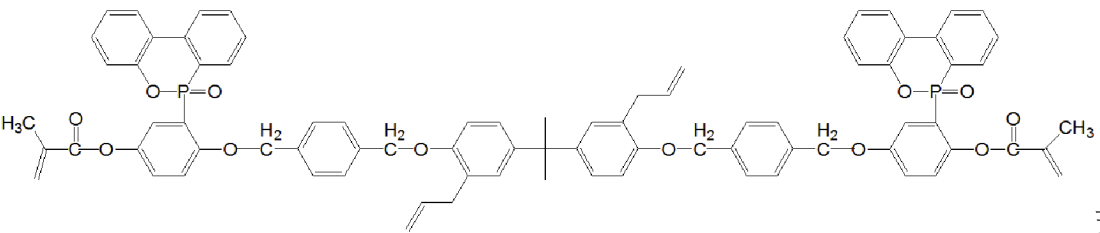
式(35)；



式(36)；



式(37)；



式(38)。

【第8項】 一種含磷阻燃劑，包含如請求項1至7中任一項所述的含磷化合物中的一種或多種。

【第9項】 一種樹脂組合物，包含請求項8所述的含磷阻燃劑及具有不飽和鍵的樹脂。

【第10項】 如請求項9所述的樹脂組合物，其中，所述具有不飽和鍵的樹脂包含二乙烯基苯、雙乙烯苄基醚、1,2-雙(乙烯基苯基)乙烷、三烯丙基異氰脲酸

酯、三烯丙基異氰脲酸酯預聚物、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基異氰脲酸酯預聚物、1,2,4-三乙基環己烷、乙烯苄基馬來醯亞胺、二烯丙基雙酚A、苯乙烯、丙烯酸酯、乙烯基聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂及聚烯烴的任一種或其任一種組合。

【第11項】如請求項9所述的樹脂組合物，進一步包含環氧樹脂、氰酸酯樹脂、酚樹脂、苯并噁嗪樹脂、苯乙烯馬來酸酐樹脂、聚酯、胺類固化劑、聚醯胺及聚醯亞胺的任一種或其任一種組合。

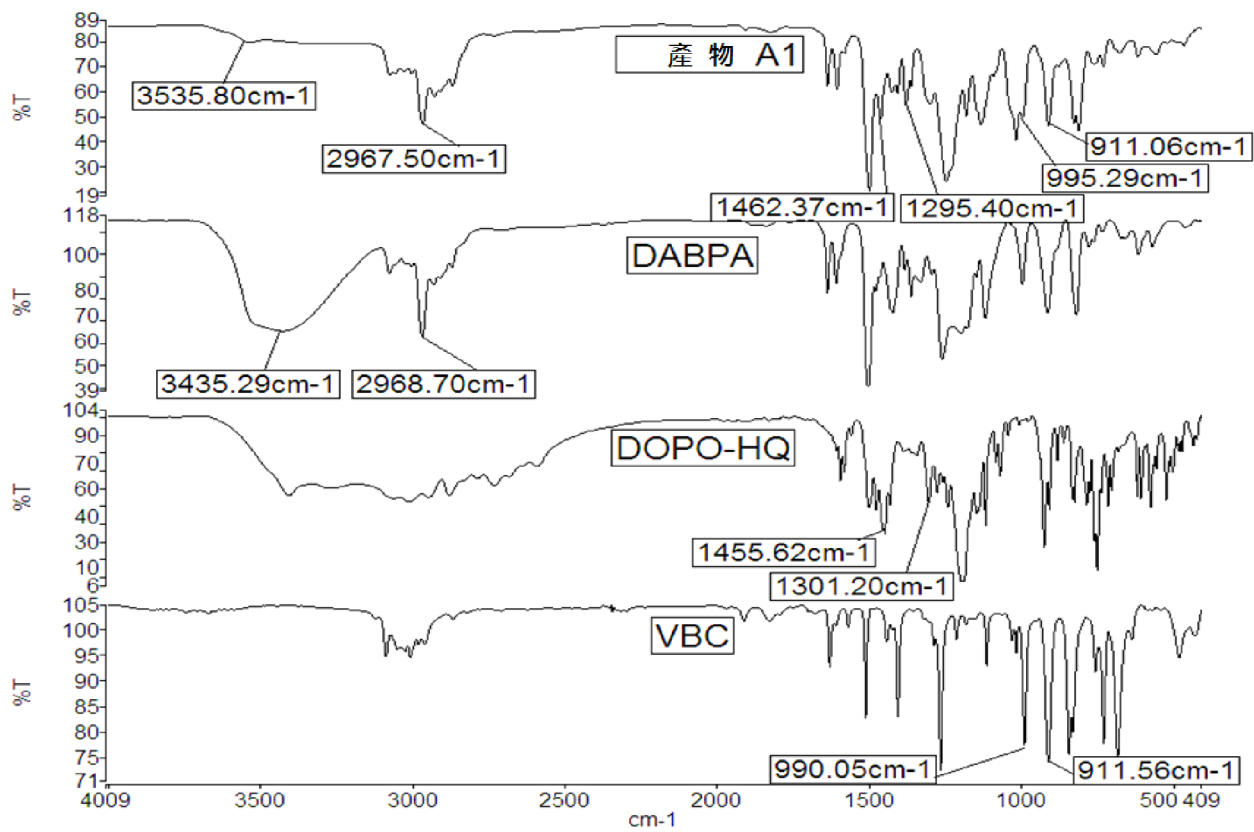
【第12項】如請求項9所述的樹脂組合物，進一步包含阻燃劑、無機填料、硬化促進劑、溶劑、矽烷偶聯劑、表面活性劑、染色劑及增韌劑的任一種或其任一種組合。

【第13項】如請求項9至12中任一項所述的樹脂組合物，包含所述含磷阻燃劑5重量份至40重量份，以及所述具有不飽和鍵的樹脂50重量份至100重量份。

【第14項】一種由請求項9至12中任一項所述的樹脂組合物製成的物品，其包括半固化片、樹脂膜、背膠銅箔、積層板或印刷電路板。

【第15項】一種含磷阻燃劑的製造方法，其中，所述含磷阻燃劑包含如請求項1至7中任一項所述的含磷化合物的一種或多種，所述方法包括如下步驟：先將二元酚或多元酚與二氯化合物進行反應，再加入含DOPO官能團的二元酚或多元酚的金屬鹽進行反應，之後加入乙烯基鹵化物進行反應，進行過濾，以得到所述含磷阻燃劑。

【發明圖式】



【圖1】