



(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 I766439 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：109140206

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 18 日

(51) Int. Cl. :

C08F283/14 (2006.01)**C08G61/08 (2006.01)****C08L51/08 (2006.01)****C08L65/00 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)****C08J5/24 (2006.01)****B32B15/08 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(71) 申請人：台光電子材料股份有限公司 (中華民國) (TW)

桃園市觀音區觀音工業區大同一路 18 號

(72) 發明人：謝鎮宇 (TW)

(74) 代理人：許耀華

(56) 參考文獻：

TW I601753B

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 40 頁

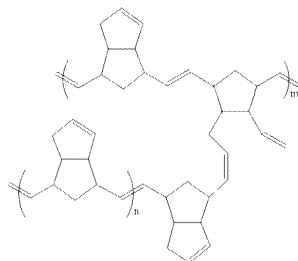
(54) 名稱

預聚物、包含其之樹脂組合物及其製品

(57) 摘要

本發明公開一種由式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應而得之預聚物及包含其之樹脂組合物。該含乙烯基化合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物或其組合。該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物係以 8:2 至 6:4 之重量份比進行預聚反應。該樹脂組合物包括前述預聚物及添加劑，且由該樹脂組合物製成之製品可包括樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

特徵化學式：





I766439

【發明摘要】

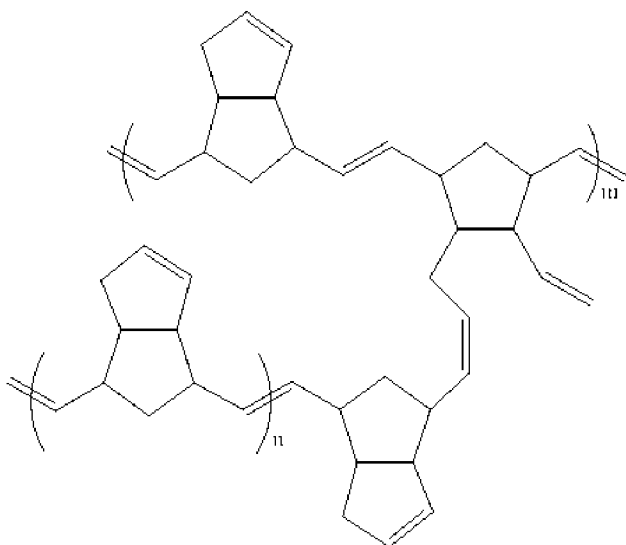
【中文發明名稱】 預聚物、包含其之樹脂組合物及其製品

【中文】本發明公開一種由式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應而得之預聚物及包含其之樹脂組合物。該含乙烯基化合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物或其組合。該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物係以8:2至6:4之重量份比進行預聚反應。該樹脂組合物包括前述預聚物及添加劑，且由該樹脂組合物製成之製品可包括樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



式 (I)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 預聚物、包含其之樹脂組合物及其製品

【技術領域】

【0001】 本發明係涉及高分子材料技術領域，特別係關於一種預聚物、包含該預聚物之樹脂組合物及由此樹脂組合物製成之製品。

【先前技術】

【0002】 隨著電子科技的高速發展，行動通訊、伺服器、大型電腦等電子產品的資訊處理也不斷向著「信號傳輸高頻化和高速數位化」的方向發展，低介電材料因此成為現今高傳輸速率基板的主要開發方向，以滿足高速資訊處理的需求。

【0003】 習知技術中普遍採用聚四氟乙烯為原料製作極低介電損耗的基板（介電損耗 D_f 小於或等於 0.0020，於 10GHz 頻率下量測）。然而，聚四氟乙烯需於超過 300°C 的高溫下壓合，加工條件嚴苛，且存在聚四氟乙烯基板難以增層，以及聚四氟乙烯與銅箔的接著力低，需要額外層疊樹脂膜以增加對銅箔拉力等問題，皆為使用聚四氟乙烯作為極低介電損耗基板的缺點。

【0004】 為解決上述問題，習知技術中也有利用聚烯烴來製作極低介電損耗的基板。然而，此類基板卻存在熱膨脹係數過高以及耐熱性不佳等缺點。

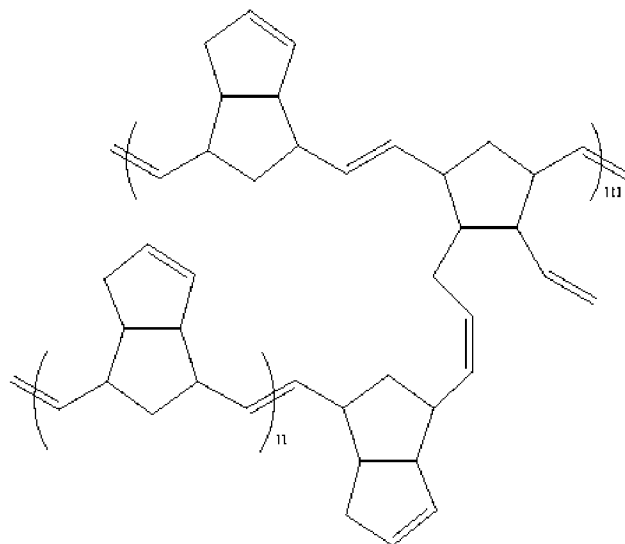
【0005】 有鑑於此，本領域有必要開發出可以解決至少一種上述技術問題的銅箔基板材料。

【發明內容】

【0006】有鑒於先前技術中所遭遇的問題，特別是現有材料無法滿足特性要求，本發明的主要目的在於提供一種預聚物、包含該預聚物的樹脂組合物及由此樹脂組合物製成的製品，藉此達到低介電損耗(Df)、高玻璃轉化溫度(Tg)及低熱膨脹係數等至少一種良好特性。

【0007】詳言之，本申請案之發明人為實現上述目的，進行了反覆深入的研究，並意外的發現，藉由使用預聚方法將雙環戊二烯及降冰片烯之共聚物與含乙烯基化合物進行預聚，可以大幅提高雙環戊二烯及降冰片烯之共聚物的玻璃轉化溫度及T288耐熱性，並同時降低熱膨脹係數進而提高基板的尺寸安定性，同時還能提升對銅箔拉力。

【0008】為了達到上述目的，本發明公開一種由式(I)所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應而得之預聚物，



式(I)

其中：

m及n各自獨立為1至10的整數(例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10)；

該含乙烯基化合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物或其組合；以及

該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物係以8:2至6:4之重量份比進行預聚反應。

【0009】 舉例而言，於一實施例中，該式 (I) 所示結構之化合物為雙環戊二烯及降冰片烯之共聚物。

【0010】 舉例而言，於一實施例中，該二乙烯基苯改質物包括二乙烯基苯及以下成分之共聚物、預聚物或衍生物：甲基丙烯酸甲酯樹脂、三烯丙基異氰脲酸酯樹脂、三烯丙基氰脲酸酯樹脂、乙基苯乙烯或其組合。

【0011】 舉例而言，於一實施例中，該預聚反應係於反應起始劑存在下進行，且相較於合計 100 重量份的該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物，該反應起始劑之用量為 0.001 至 1 重量份。

【0012】 舉例而言，於一實施例中，該反應起始劑包括格拉布觸媒、金屬氯化物或其組合。

【0013】 舉例而言，於一實施例中，該格拉布觸媒包括(1,3-雙-(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啶基)二氯(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)鈦、二氯(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)(三環己基膦)鈦(II)或其組合。

【0014】 舉例而言，於一實施例中，該金屬氯化物包括氯化鋁。

【0015】 舉例而言，於一實施例中，該預聚反應之轉化率係介於 10%與 90% 之間。

【0016】 舉例而言，於一實施例中，該預聚反應係於溫度 70 至 120°C 下進行 1 至 8 小時。

【0017】此外，本發明也提供一種樹脂組合物，其包括前述預聚物及添加劑。

【0018】舉例而言，於一實施例中，相對於 100 重量份的該預聚物，該樹脂組合物包括 20 至 108 重量份的該添加劑。

【0019】舉例而言，於一實施例中，該添加劑包括聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂、含乙烯基聚烯烴樹脂、氫化聚烯烴樹脂、雙(乙烯基苯基)乙烷、二烯基苯、二烯基苯改質物、三烯丙基異氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、苯乙烯共聚物或其組合。

【0020】舉例而言，於一實施例中，該樹脂組合物進一步包括阻燃劑、無機填充物、硬化促進劑、溶劑、阻聚劑、增韌劑、偶合劑或其組合。

【0021】此外，本發明也提供一種由前述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。

【0022】舉例而言，於一實施例中，前述製品具有以下一種、多種或全部特性：

參考 JIS C2565 所述的方法於 10 GHz 之頻率下測量而得的介電損耗係小於或等於 0.0015；

藉由動態機械分析儀參考 IPC-TM-650 2.4.24.4 所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度係大於或等於 200°C；以及

藉由熱機械分析儀參考 IPC-TM-650 2.4.24.5 所述的方法測量而得的 Z 軸熱膨脹係數係小於或等於 50 ppm/°C。

【圖式簡單說明】

【0023】圖1為合成例1得到的預聚物1的FTIR譜圖。

【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效果，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】本文描述和公開的理論或機制，無論是對或錯，均不應以任何方式限制本發明的範圍，只要本發明內容可以在不為任何特定的理論或機制所限制的情況下實施。

【0026】本文使用“一”、“一個”、“一種”或類似的表達來描述組分和特徵。這僅僅是為了方便並給予本發明的範圍提供一般性的意義。因此，此種描述應被理解為包含一個或至少一個，且單數也包含複數，除非明顯是另指他義。

【0027】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含物。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這些要素而已，而是還可包含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”是指涵蓋性的“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。

【0028】 在本文中，所有以範圍或百分比範圍形式界定的特徵如數值、數量、含量與濃度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，“介於 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。

【0029】 若數量、濃度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意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，否則該範圍應包含其端點以及範圍內的所有整數與分數。

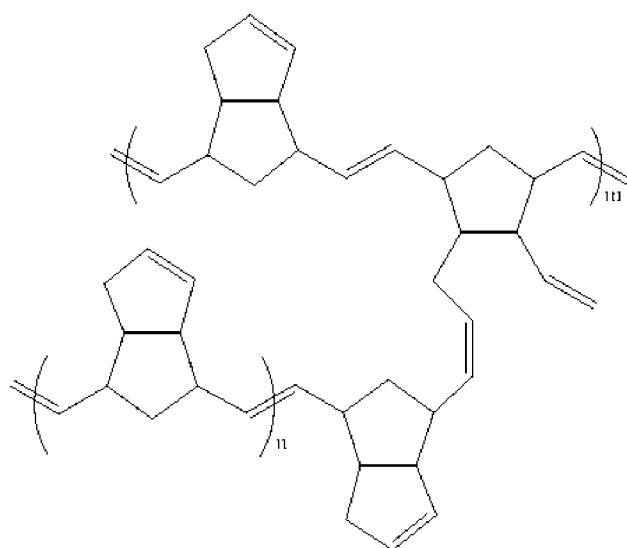
【0030】 在本文中，在可實現發明目的的前提下，數值應理解成具有該數值有效位數的精確度。舉例來說，數字 40.0 應理解成涵蓋 39.50 至 40.49 的範圍。

【0031】 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要素的次群組或任何個別要素亦可用於描述本發明。舉例而言，若 X 描述成“選自於由 X_1 、 X_2 及 X_3 所組成的群組”，亦表示已經完全描述出 X 為 X_1 的主張與 X 為 X_1 及/或 X_2 及/或 X_3 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的情況，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要素的次群組或個別要素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 及/或 X₂ 及/或 X₃ 而 Y 為 Y₁ 及/或 Y₂ 及/或 Y₃ 的主張。

【0032】下文將以具體實施方式和實施例描述本發明。應理解，這些具體實施方式和實施例僅僅是闡述性的，並非限制本發明的範圍。實施例中所採用的方法、試劑和條件，除非另有說明，否則為本領域常規的方法、試劑和條件。

【0033】大致而言，本發明公開一種由式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應而得之預聚物，



式 (I)

其中：

m及n各自獨立為1至10的整數（例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10）；

該含乙烯基化合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物或其組合；以及

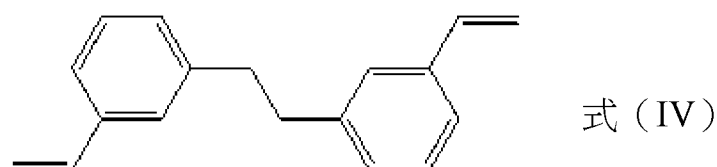
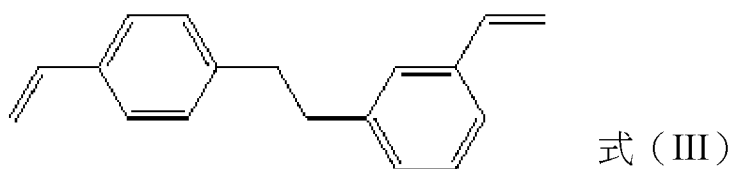
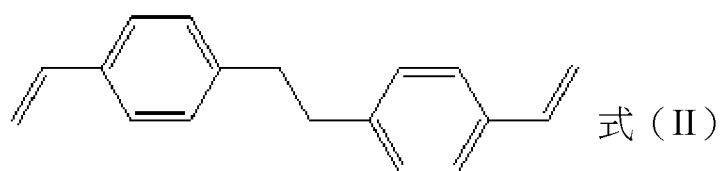
該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物係以 8:2 至 6:4 之重量份比進行預聚反應。

【0034】 所述式 (I) 所示結構之化合物可包含式 (I) 所示結構之化合物的改質物。例如，前述改質物包括式 (I) 所示結構之化合物的乙烯基置換成其他種類的取代基，例如但不限於使用胺基苯酚與式 (I) 所示結構之化合物進行反應，使胺基苯酚的胺基與式 (I) 所示結構之化合物的乙烯基進行交聯，而使得式 (I) 所示結構之化合物的部分或全部乙烯基被置換成末端羥基，且不以此為限。

【0035】 舉例而言，於一實施例中，所述式 (I) 所示結構之化合物包括雙環戊二烯及降冰片烯之共聚物，例如但不限於由 **Materia Inc.** 公司銷售的 **PROXIMA®** 樹脂（或稱 **Proxima® Thermoset Resins**）。

【0036】 於本發明中，含乙烯基化合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物或其組合。

【0037】 舉例而言，於一實施例中，該雙(乙烯基苯基)乙烷包含 **p,p**-二乙烯基-1,2-二苯基乙烷 (**p,p**-BVPE，如式 (II) 所示結構)、**m,p**-二乙烯基-1,2-二苯基乙烷 (**m,p**-BVPE，如式 (III) 所示結構) 和 **m,m**-二乙烯基-1,2-二苯基乙烷 (**m,m**-BVPE，如式 (IV) 所示結構) 等異構物中的任一種或多種。其中，**p** 代表對位，**m** 代表間位。舉例而言，於一實施例中，用於預聚反應的雙(乙烯基苯基)乙烷，其乙烯基的對位對位含量介於 80% 與 99% 之間。換句話說，乙烯基苯基官能基上的乙烯基，以及與乙烯基苯基官能基連接之基團屬於苯基的對位對位位置時，其含量占雙(乙烯基苯基)乙烷的 80% 至 99%。雙(乙烯基苯基)乙烷的具體實例如下所示：



【0038】此外，於本發明中，雙(乙烯基苯基)乙烷可為單體形式，也可以為雙(乙烯基苯基)乙烷的聚合物形式存在，且雙(乙烯基苯基)乙烷的單體或雙(乙烯基苯基)乙烷的聚合物都可與式 (I) 所示結構之化合物進行預聚反應。雙(乙烯基苯基)乙烷的聚合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷或其同分異構體的二聚物、三聚物等，且不以此為限。若無特別指明，用於預聚反應的雙(乙烯基苯基)乙烷的單體含量介於 80%與 100%之間。換句話說，本發明的預聚物可由單體含量為 80%至 100%的雙(乙烯基苯基)乙烷與式 (I) 所示結構之化合物進行預聚反應而得。

【0039】舉例而言，於一實施例中，所述二乙烯基苯包括 1,4-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯等異構物中的任一種或多種。若無特別指明，於本發明中，用於預聚反應的二乙烯基苯，其 1,4-二乙烯基的含量介於 80%與 99%之間。

【0040】舉例而言，於一實施例中，所述二乙烯基苯改質物包括衍生自二乙烯基苯（例如 1,4-二乙烯基苯、1,3-二乙烯基苯或其組合）的各種改質物，包括但不限於二乙烯基苯共聚物、二乙烯基苯預聚物、二乙烯基苯衍生物或其組合。例如但不限於二乙烯基苯及以下成分之共聚物、預聚物或衍生物：甲基丙

烯酸甲酯樹脂、三烯丙基異氰脲酸酯樹脂、三烯丙基氰脲酸酯樹脂、乙基苯乙烯或其組合。

【0041】 舉例而言，前述二乙炔基苯預聚物為，例如但不限於，二乙炔基苯與至少一種其他化合物的預聚物，例如但不限於二乙炔基苯、甲基丙烯酸甲酯樹脂和三烯丙基異氰脲酸酯樹脂的預聚物。舉例而言，所述二乙炔基苯共聚物為，例如但不限於，二乙炔基苯與至少一種其他化合物的共聚物，例如但不限於二乙炔基苯與乙基苯乙烯的共聚物，或是二乙炔基苯、乙基苯乙烯與苯乙烯的三聚物。

【0042】 若無特別指明，於本發明中，預聚物是指單體（例如式 (I) 所示結構之化合物與含乙炔基化合物）經過一定程度的反應，而到達中間分子量狀態時的產物，此產物的分子量大於反應前單體的分子量，但小於完全反應後得到的最終聚合物的分子量，且預聚物含有反應性官能基可以再進一步進行聚合反應，而得到完全交聯或固化的高分子量產物。於本發明中，預聚反應是指一種單體、兩種單體或兩種以上的單體進行反應得到預聚物的過程。前述單體是指一種化合物，其能進行聚合或預聚反應。

【0043】 本發明所述的式 (I) 所示結構之化合物與含乙炔基化合物進行預聚反應是指，式 (I) 所示結構之化合物的轉化率大於 0% 且小於 100%（此處不包含 0% 和 100%），例如但不限於轉化率為 10% 至 90% 之間（此處包含 10% 和 90%）。少量未參與預聚（未轉化）的含乙炔基化合物可增加預聚物在樹脂組合物中的相容性及交聯程度。具體而言，含乙炔基化合物的轉化率為 0%，代表含乙炔基化合物完全沒有反應，無法形成含乙炔基化合物與式 (I) 所示結構之化合物預聚反應後的產物。同樣的，含乙炔基化合物的轉化率為 100%，代表含乙

烯基化合物完全反應，因此也無法形成含乙烯基化合物與式 (I) 所示結構之化合物預聚反應後的產物。

【0044】 若無特別指明，於本發明中，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，且不以此為限。聚合物是指一種、兩種或兩種以上化合物經聚合反應形成的化學物質，可以包括自聚物、共聚物等等，且不以此為限。此外，聚合物當然包括寡聚物，且不以此為限。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。

【0045】 一般而言，預聚物是指一種、兩種或兩種以上的化合物經預聚反應形成的化學物質。本發明所述的預聚物是指兩種或兩種以上的化合物經預聚反應形成的化學物質。

【0046】 於一實施例中，舉例而言，本發明所述的預聚物是由式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物的單體或其聚合物在反應起始劑的存在下進行預聚反應而得。

【0047】 於一實施例中，舉例而言，相較於合計 100 重量份的該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物，該反應起始劑之用量為 0.001 至 1 重量份。

【0048】 於一實施例中，舉例而言，反應起始劑的實例包括但不限於格拉布 (Grubbs) 觸媒、金屬氯化物或其組合。

【0049】 於一實施例中，舉例而言，所述格拉布觸媒可包括第二代格拉布觸媒，具體實例包括但不限於(1,3-雙-(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啶基)二氯(鄰-

異丙氧基苯基亞甲基)鈎、二氯(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)(三環己基磷)鈎(II)或其組合。

【0050】 於一實施例中，舉例而言，所述金屬氯化物可包括氯化鋁。

【0051】 為了讓反應物式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物可以進行一定程度的預聚反應，而形成中間分子量狀態的預聚物，本發明所述之預聚反應的轉化率必須控制大於 0% 且小於 100%，例如介於 10% 與 90% 之間或介於 30% 與 80% 之間，例如大約 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 或 90%。一般來說，轉化率太高可能存在以下問題：反應產物易凝膠，導致儲期不佳，或預聚過程即已出現凝膠而不可溶解的狀態；反應產物的重均分子量過高，導致反應產物在樹脂組合物中相容性不佳，從而導致製品如半固化片流動性差、外觀不良；剩餘或未參與預聚反應的式 (I) 所示結構之化合物或含乙烯基化合物的含量過少，導致在樹脂組合物中，能參與交聯作用的反應性官能基含量過少，可能會導致製品玻璃轉化溫度不高。另一方面，轉化率太低則可能會造成含乙烯基化合物與式 (I) 所示結構之化合物形成交聯的程度不足，使得反應產物的玻璃轉化溫度難以有效提升。

【0052】 於一實施例中，本發明所述的預聚物，其預聚反應的過程中反應物進行預聚反應後還保留一部分反應性乙烯基，因而可添加於樹脂組合物中與其他成分進行交聯反應。

【0053】 本發明的特徵之一，在於在適當條件下控制式 (I) 所示結構之化合物和含乙烯基化合物的反應轉化率及產物分子量。例如在反應過程中使用前述反應起始劑來控制式 (I) 所示結構之化合物和含乙烯基化合物進行預聚反應過程的轉化率，使成分間彼此部分反應，而產物仍保有殘留的乙烯基（即未反

應的乙烯基)。舉例而言，在進行預聚反應後，式(I)所示結構之化合物的反應轉化率可介於10%及90%之間，較佳介於30%及80%之間。具體而言，如果式(I)所示結構之化合物的反應轉化率為0%，代表式(I)所示結構之化合物完全沒有反應，無法形成本發明的預聚物。同樣的，如果式(I)所示結構之化合物的反應轉化率為100%，代表式(I)所示結構之化合物完全反應，也無法形成本發明的預聚物，且反應轉化率為100%的產物不具有反應性乙烯基。

【0054】 於本發明中，式(I)所示結構之化合物和含乙烯基化合物係以相對含量為8:2至6:4的重量比進行預聚合。較佳的，式(I)所示結構之化合物和含乙烯基化合物的重量比可為例如但不限於8:2、7.5:2.5、7:3、6.5:3.5或6:4。例如，在預聚反應中，式(I)所示結構之化合物和含乙烯基化合物的重量比為8:2、7:3或6:4。

【0055】 在一個實施例中，本發明用於製備預聚物的預聚反應，其反應溫度為70至120°C，例如但不限於70°C、72°C、74°C、75°C、78°C、80°C、82°C、85°C、88°C、90°C、95°C、100°C、110°C或120°C，以及上述數值之間的具體點值。限於篇幅及出於簡明的考量，本文不再窮盡列舉該範圍包含的具體點值。

【0056】 在一個實施例中，本發明用於製備預聚物的預聚反應，其反應時間為1至8小時，例如但不限於1小時、1.5小時、2小時、2.5小時、3小時、3.5小時、4小時、6小時或8小時，以及上述數值之間的具體點值。限於篇幅及出於簡明的考量，本發明不再窮盡列舉該範圍包含的具體點值。

【0057】 另一方面，本發明還公開了一種樹脂組合物，其包含前述預聚物及添加劑。

【0058】於一實施例中，舉例而言，相對於 100 重量份的預聚物，該樹脂組合物可包含 1 至 300 重量份的添加劑。該添加劑的種類並不特別限定，例如可以是任何一種或多種可以和預聚物進行交聯反應的化合物。

【0059】於一實施例中，舉例而言，該添加劑可以包含聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂、含乙烯基聚烯烴樹脂、氫化聚烯烴樹脂、雙(乙烯基苯基)乙烷(詳如前述)、二乙烯基苯(詳如前述)、二乙烯基苯改質物(詳如前述)、三烯丙基異氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、苯乙烯共聚物或其組合。此外，若無特別指明，本發明的添加劑(例如前述聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂、含乙烯基聚烯烴樹脂、氫化聚烯烴樹脂、雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物、三烯丙基異氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯及苯乙烯共聚物)在解釋時，也包括這些成分的改性物。前述改性物包括，例如但不限於，添加劑的反應官能基改性後的產物、添加劑與其它化合物預聚反應後的產物、添加劑與其它化合物交聯後的產物、添加劑自聚後的產物、添加劑與另一個相異的添加劑共聚後的產物等等。

【0060】於一實施例中，舉例而言，各添加劑或其任意組合的含量相對於 100 重量份的預聚物可為 1 至 200 重量份，較佳為 5 至 110 重量份，例如 5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或 110 重量份，又例如 20 至 108 重量份。

【0061】適用於本發明的樹脂組合物的添加劑的改性物較佳為該添加劑中的氫原子或原子團被其他原子或原子團取代而衍生的產物。例如鹵代烴、醇、醛、羧酸等可看成是烴的衍生物，因為它們是烴原子團的氫原子被取代為鹵素、羥基、氧等的產物。

【0062】 以下簡要說明可適用於本發明樹脂組合物的添加劑的具體實例。

【0063】 聚苯醚樹脂包括但不僅限於含乙烯基聚苯醚樹脂。舉例而言，若未特別指明，本發明使用的聚苯醚樹脂並不受特別限制，且可為任意一種或多種市售產品、自製產品或其組合。在某些實施方式中，可使用選自以下群組的聚苯醚樹脂：乙烯苄基封端的聚苯醚樹脂（例如 OPE-2st，可購自三菱瓦斯化學公司）、甲基丙烯酸酯封端的聚苯醚樹脂（例如 SA9000，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、含雙環戊二烯之末端甲基丙烯酸酯聚苯醚樹脂或其組合。舉例而言，前述乙烯基擴鏈聚苯醚樹脂可包含揭示於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。舉例而言，前述乙烯基擴鏈聚苯醚樹脂可包含甲基丙烯酸酯封端的擴鏈聚苯醚樹脂或乙烯基封端的擴鏈聚苯醚樹脂。

【0064】 在某些實施方式中，相較於 100 重量份的預聚物，聚苯醚樹脂的含量為 5~120 重量份，較佳為 10~100 重量份，更佳為 20~100 重量份。

【0065】 馬來醯亞胺樹脂可為化合物或混合物，且馬來醯亞胺樹脂也可為分子中具有一個以上馬來醯亞胺官能基的單體、聚合物或其組合。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馬來醯亞胺樹脂或其組合。具體實例包含但不限於 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-亞苯基雙馬來醯亞胺(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-亞苯基雙馬來醯亞胺(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-xylylmaleimide)、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樹脂、上述樹脂的預聚物或其組合。其中，馬來醯亞胺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，且不以此為限。

【0066】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 K.I 化學公司生產的馬來醯亞胺樹脂。

【0067】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。

【0068】在某些實施方式中，相較於 100 重量份的預聚物，馬來醯亞胺樹脂的含量為 5~100 重量份，較佳為 5~50 重量份，更佳為 20~45 重量份。

【0069】舉例而言，於一實施例中，本發明所述的含乙烯基聚烯烴樹脂包含，例如但不限於：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-脲酯寡聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物（例如但不限於苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物）、苯乙烯-異戊二烯共聚物、馬來酸酐-丁二烯共聚物、聚丁二烯（或稱丁二烯的均聚物）或其組合。在某些實施方式中，相較於 100 重量份的預聚物，含乙烯基聚烯烴樹脂的含量為 5~50 重量份，較佳為 5~40 重量份，更佳為 5~25 重量份。

【0070】 舉例而言，於一實施例中，本發明所述的氫化聚烯烴樹脂可為任一種或多種市售產品、自製產品或其組合。例如但不限於：氫化苯乙烯-丁二烯-二乙基苯三元聚合物、氫化苯乙烯-丁二烯-馬來酸酐三元聚合物、氫化苯乙烯-丁二烯共聚物、氫化苯乙烯-異戊二烯共聚物或其組合。在某些實施方式中，相較於 100 重量份的預聚物，氫化聚烯烴樹脂的含量為 1~10 重量份，較佳為 3~5 重量份。

【0071】 於一實施例中，舉例而言，本發明的樹脂組合物可視需要進一步包含阻燃劑、無機填充物、硬化促進劑、溶劑、阻聚劑、增韌劑及偶合劑的任意一種或至少兩種的組合。若無特別指明，相對於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，前述任一種成分的含量可為 1 至 300 重量份，例如 5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100、150、200、250 或 300 重量份，例如 30 至 150 重量份，又例如 200 至 300 重量份。

【0072】 前述阻燃劑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阻燃劑，例如但不限於含磷阻燃劑，較佳可包含多磷酸銨（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)、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物或樹脂、二苯基磷氧(diphenylphosphine oxide, DPPO)及其衍生物或樹脂、三聚氰胺氰脲酸酯(melamine cyanurate)、三(2-羥乙基)異氰脲酸酯(tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate)、磷酸鋁鹽(例如 OP-930、OP-935 等產品)或其組合。

【0073】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。

【0074】舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的阻燃劑其用量並不特別限制，例如可以是 1 重量份至 100 重量份，亦可以是 10 重量份至 90 重量份，亦可以是 20 重量份至 80 重量份，亦可以是 30 重量份至 70 重量份，亦可以是 40 重量份至 60 重量份。

【0075】前述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、氧化鋳、雲母、勃姆石 (boehmite, AlOOH)、煅燒滑石、滑石、氮化矽、煅燒高嶺土、中空多孔質粒子或其組合。此外，無機填充物可為球型、纖維狀、板狀、粒狀、片狀、針鬚狀或其組合，並可選擇性地經過矽烷偶合劑預處理。在某些實施方式中，本發明使用 Admatechs 公司銷售的球形二氧化矽 (SC-2050 SVJ)。

【0076】舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的無機填充物其用量並不特別限制，例如可以是 10 重量份至 300 重量份，亦可以是 10 重量份至 200 重量份，亦可以是 20 重量份至 150 重量份。

【0077】前述硬化促進劑 (包含硬化起始劑) 可包含路易斯鹼或路易斯酸等催化劑。其中，路易斯鹼可包含咪唑 (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。路易斯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。

【0078】硬化促進劑亦可包含硬化起始劑，例如可產生自由基的過氧化物，硬化起始劑包含但不限於：過氧化二苯甲醯、過氧化二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)-3-己炔、過氧化二叔丁基、二(叔丁基過氧化異丙基)苯、二(叔丁基過氧基)鄰苯二甲酸酯、二(叔丁基過氧基)間苯二甲酸酯、過氧苯甲酸叔丁酯、2,2-雙(叔丁基過氧基)丁烷、2,2-雙(叔丁基過氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲醯基過氧基)己烷、過氧化月桂醯、過

氧化新戊酸叔己酯、雙丁基過氧化異丙基苯、雙(4-叔丁基環己基)過氧化二碳酸酯或其組合。舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的硬化促進劑的含量為 0.01~5 重量份，較佳為 1~2 重量份。

【0079】 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。舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的溶劑的含量為 10~200 重量份，較佳為 50~150 重量份。

【0080】 於一實施例中，舉例而言，本發明的樹脂組合物可於添加溶劑後製成清漆或膠液，且其膠液儲期較佳係大於或等於 1 個月。

【0081】 前述阻聚劑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阻聚劑。舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的阻聚劑的含量為 0.0005~0.01 重量份，例如 0.0005~0.001 重量份。

【0082】 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）或其組合。舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的增韌劑的含量為 1~20 重量份，較佳為 3~10 重量份。

【0083】 前述偶合劑可包含但不限於矽烷偶合劑，矽烷偶合劑可包含各種矽烷化合物（silane，例如但不限於矽氧烷化合物（siloxane））及其組合，矽烷化合物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、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、甲基丙烯醯氧基矽烷化合物及丙烯醯氧基矽烷化合物。舉例而言，相較於總計 100 重量份的預聚物及添加劑而言，本發明採用的偶合劑的含量為 0.001~3 重量份，較佳為 0.01~1 重量份。

【0084】 本發明的樹脂組合物可製成各類製品。舉例而言，根據本發明所述的樹脂組合物製成的製品，可包含樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

【0085】 由樹脂組合物製成的製品可為樹脂膜，該樹脂膜由該樹脂組合物經烘烤加熱後形成半固化態（B-stage）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，poly(ethylene terephthalate) film）、聚醯亞胺膜（PI 膜，polyimide film）或液晶樹脂膜，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。也可以將該樹脂組合物塗布於銅箔上，再經由烘烤加熱後形成半固化態，而形成背膠銅箔（RCC，也稱為附銅箔的樹脂膜）。

【0086】 由樹脂組合物製成的製品可為半固化片（又稱為預浸料），其包含補強材及設置於補強材上的層狀物。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 130°C 至 170°C 之間，較佳為 140°C 至 160°C 之間。該補強材可為纖維材料、織布、不織布中的任何一種，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 型玻璃布、D 型玻璃布、S 型

玻璃布、T 型玻璃布、L 型玻璃布或 Q 型玻璃布，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。前述織布亦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。在一個較佳實施例中，該補強材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。

【0087】由樹脂組合物製成的製品可為積層板，其包含二片金屬箔及設置於這些金屬箔之間的絕緣層，該絕緣層可由前述半固化片或樹脂膜於高溫、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 190°C 至 230°C 之間，較佳為 200°C 至 220°C 之間，固化時間為 60 至 200 分鐘，較佳為 60 至 180 分鐘。該金屬箔可包含銅、鋁、鎳、鉑、銀、金或其合金，例如金屬箔可為銅箔。

【0088】較佳的，該積層板為銅箔基板（copper clad laminate，CCL）。

【0089】該積層板可進一步經由線路製程加工後製成印刷電路板。

【0090】於一或多個實施例中，由本發明的樹脂組合物製備而得的製品可滿足以下特性的至少一種，較佳滿足以下特性的至少兩種、更多種或全部：

參考 JIS C2565 所述的方法於 10 GHz 之頻率下測量而得的介電損耗係小於或等於 0.0015，例如介於 0.0012 及 0.0015 之間；

藉由動態機械分析儀參考 IPC-TM-650 2.4.24.4 所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度係大於或等於 200°C，例如大於或等於 205°C，或大於或等於 210°C，例如介於 205°C 及 220°C 之間；

藉由熱機械分析儀參考 IPC-TM-650 2.4.24.5 所述的方法測量而得的 Z 軸熱膨脹係數係小於或等於 50 ppm/°C，例如介於 30 ppm/°C 與 50 ppm/°C 之間，又例如介於 35 ppm/°C 及 49 ppm/°C 之間；

參考 IPC-TM-650 2.4.24.1 所述的方法測量而得的 T288 耐熱性係大於 120 分鐘，例如介於 120 分鐘至 150 分鐘不爆板，例如介於 120 分鐘至 130 分鐘之間不爆板；以及

參考 IPC-TM-650 2.4.8 所述的方法測量而得的對銅箔拉力大於或等於 3.0 lb/in，例如介於 3.01 lb/in 及 3.61 lb/in 之間，又例如介於 3.28 lb/in 及 3.61 lb/in 之間。

【0091】 前述特性的量測方式將於文後進行詳細說明。

【0092】 採用以下來源的各種原料，依照表1至表4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。

【0093】 本發明實施例及比較例所使用的化學原料如下：

預聚物 1：即合成例 1 得到的化合物 A。

預聚物 2：即合成例 2 得到的化合物 B。

預聚物 3：即合成例 3 得到的化合物 C。

預聚物 4：即合成例 4 得到的化合物 D。

預聚物 5：即合成例 5 得到的化合物 E。

預聚物 6：即合成例 6 得到的化合物 F。

共聚物 1：PROXIMA® resin，雙環戊二烯與降冰片烯的共聚物（結構如式 (I) 所示，其中 m 及 n 各自獨立為 1 至 10 的整數），購自 Materia Inc.。

雙(乙烯基苯基)乙烷：1,2-雙(4-乙烯基苯基)乙烷，單體含量 90%，乙烯基的對位對位含量為 90%，購自臨川化工。

二乙烯基苯改質物：製作方式可參見合成例 7。

二乙烯基苯：購自 Merck。

含乙烯基聚烯烴樹脂 1：Ricon 100，苯乙烯-丁二烯共聚物，購自 Cray Valley 公司。

含乙烯基聚烯烴樹脂 2：B-1000，聚丁二烯，購自日本曹達。

含乙烯基聚烯烴樹脂 3：Ricon 257，苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯三聚物，購自 Cray Valley 公司。

氫化聚烯烴樹脂：H1052，氫化後的苯乙烯-丁二烯共聚物，購自 Asahi-Kasei 公司。

馬來醯亞胺樹脂 1：BMI-TMH，購自大和化成。

馬來醯亞胺樹脂 2：BMI-3000，購自設計者分子。

聚苯醯樹脂 1：DCPD-PPE，含雙環戊二烯之末端甲基丙烯酸酯聚苯醯樹脂，購自捷卓公司。

聚苯醯樹脂 2：OPE-2st 2200，含乙烯苄基聚苯醯樹脂，購自三菱瓦斯化學。

三烯丙基異氰脲酸酯：TAIC，購自勤裕企業股份有限公司。

苯乙烯共聚物：5G-001S，購自 Novoset 公司。

硬化促進劑：25B，2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基過氧基)-3-己炔，購自日油株式會社。

氫化硼：CFP007ST，片狀氫化硼，購自 3M 公司。

中空多孔質粒子：MBP-8，購自積水化成。

球型二氧化矽：SC-2050 SVJ，購自 Admatechs 公司。

甲苯：市售可得。

【0094】 合成例（每一組合成例加入的各成分的固含量皆為 100%）

【0095】 合成例 1

【0096】 於三口瓶中加入 80 重量份的雙環戊二烯與降冰片烯的共聚物（PROXIMA® resin）與 20 重量份的雙(乙烯基苯基)乙烷（各合成例使用的雙(乙烯基苯基)乙烷皆為 1,2-雙(4-乙烯基苯基)乙烷，其單體含量 90%，乙烯基的對位對位含量為 90%），再加入 150 重量份的甲苯於三口瓶中，持續攪拌使上述固態原料完全溶解，以得到混合溶液。於混合溶液中再加入 0.005 重量份的(1,3-雙-(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啶基)二氫(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)鈦（購自 MERCK 公司），再將混合溶液由室溫升溫至 90°C 並持續攪拌 3 小時再降溫至室溫。純化去除部分溶劑及雜質後，得到固含量約為 60%的預聚物溶液，溶液中溶劑以外的物質為化合物 A，其為本發明的預聚物 1。

【0097】 以紅外光譜儀（FTIR）對前述預聚物 1（將預聚物溶液中溶劑去除後的固態產物）進行分析。圖 1 為預聚物 1 的紅外譜圖，其中 913.07cm^{-1} 處為乙烯基的特徵峰，代表合成後的預聚物 1 含有反應性的乙烯基。因此，預聚物 1 製備過程中的式 (I) 所示結構之化合物的轉化率大於 0%且小於 100%（此處不包含 0%和 100%），例如轉化率為 10%至 90%之間，且轉化率不會是 100%（轉化率為 100%代表不會有反應性乙烯基殘留）。

【0098】 合成例 2

【0099】基本上同合成例 1，差異為加入 60 重量份的雙環戊二烯與降冰片烯的共聚物（PROXIMA® resin）與 40 重量份的雙(乙烯基苯基)乙烷。合成例 2 得到的化合物 B 為本發明的預聚物 2。

【0100】合成例 3

【0101】基本上同合成例 1，差異為加入 80 重量份的雙環戊二烯與降冰片烯的共聚物（PROXIMA® resin）與 20 重量份的二乙烯基苯改質物（由合成例 7 製得）。合成例 3 得到的化合物 C 為本發明的預聚物 3。

【0102】合成例 4

【0103】基本上同合成例 2，差異為加入 60 重量份的雙環戊二烯與降冰片烯的共聚物（PROXIMA® resin）與 40 重量份的二乙烯基苯改質物（由合成例 7 製得）。合成例 4 得到的化合物 D 為本發明的預聚物 4。

【0104】合成例 5

【0105】基本上同合成例 1，差異為加入 80 重量份的雙環戊二烯與降冰片烯的共聚物（PROXIMA® resin）與 20 重量份的二乙烯基苯。合成例 5 得到的化合物 E 為本發明的預聚物 5。

【0106】合成例 6

【0107】基本上同合成例 1，差異為使用 0.01 重量份的氯化鋁替換 0.005 重量份的(1,3-雙-(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啶基)二氯(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)鈎。合成例 6 得到的化合物 F 為本發明的預聚物 6。

【0108】合成例 7

【0109】於三口瓶中加入 100 重量份的甲苯溶劑，再加入 60 重量份的 1,4-二乙烯基苯化合物及 40 重量份的 4-乙基苯乙烯，再加入 2 重量份的四正丁基銨以及 1

重量份的四氯化錫，在100°C下持續攪拌並反應3小時。反應結束後，將產物過濾並經由甲醇純化析出，並進行冷卻降溫，即可得到固態的二乙烯基苯改質物，其為二乙烯基苯共聚物。

【0110】 調配樹脂組合物實施例 E1(各實施例及比較例加入的各成分的重量份皆為其固體含量，不包含溶劑的含量)

【0111】 將 100 重量份的預聚物 1 及 120 重量份的甲苯攪拌混合均勻為液態。繼續加入 1 重量份的 25B 並攪拌 0.5 小時，再加入 100 重量份的 SC-2050 SVJ 並持續攪拌 2 小時，得到樹脂組合物實施例 E1。

【0112】 依照以下表 1 至表 4 所列成分用量，參考上述實施例 E1 的製備方式，可製備含有本發明預聚物的其他樹脂組合物實施例 E2~E11 以及比較例 C1~C10。

【0113】 分批將不同的實施例 (E1 至 E11) 及比較例 (C1 至 C10) 的樹脂組合物分別加入攪拌槽中混合均勻並攪拌至完全溶解為膠液 (varnish)，再將樹脂組合物膠液置入含浸槽中。將玻璃纖維布 (例如規格為 2116 或 1080 的 L-玻璃纖維布) 經過上述含浸槽，使樹脂組合物附著於玻璃纖維布上，在 140°C 至 160°C 下加熱成半固化態 (B-Stage)，得到半固化片。

【0114】 根據以下說明製備測試樣品，並依照以下條件進行各項特性測試。

1、銅箔基板 (六張半固化片壓合而成)

分批準備兩張厚度為 18 微米的超低表面粗糙度 (hyper very low profile, HVLP) 銅箔以及六張由各樹脂組合物所製得的半固化片 (使用 2116 L-玻璃纖維布)。每一張半固化片的樹脂含量約 55%。依銅箔、六張半固化片

及銅箔的順序進行疊加，在真空條件、溫度 220°C 下壓合 2 小時形成各銅箔基板。其中，六張相互疊加的半固化片會固化（C-stage）形成兩銅箔之間的絕緣層，絕緣層的樹脂含量約 55%。

2. 無銅基板（不含銅基板，六張半固化片壓合而成）

將上述銅箔基板經蝕刻去除兩面的銅箔，以獲得無銅基板，其由六張半固化片所壓合而成，且具有樹脂含量約 55%。

3. 無銅基板（不含銅基板，兩張半固化片壓合而成）

分批準備兩張厚度為 18 微米的超低表面粗糙度（hyper very low profile，HVLP）銅箔以及兩張由各樹脂組合物所製得的半固化片（使用 1080 L-玻璃纖維布）。每一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加，在真空條件、溫度 220°C 下壓合 2 小時形成各銅箔基板。接著，將上述銅箔基板經蝕刻去除兩面的銅箔，以獲得無銅基板，其由兩張半固化片所壓合而成，且具有樹脂含量約 70%。

【0115】 各測試方法及其特性分析項目說明如下。

1. 介電損耗（dissipation factor，Df）

在介電損耗的測量中，選用上述不含銅基板（兩張半固化片壓合而成）為待測樣品。採用微波誘電分析儀（microwave dielectrometer，購自日本 AET 公司），參照 JIS C2565 所述方法，於室溫（約 25°C）且在 10 GHz 之頻率下測量各待測樣品。介電損耗越低代表待測樣品的介電特性越佳。在 10 GHz 之量測頻率下且 Df 值小於 0.0030 以下的範圍，Df 值之差異小於 0.0001 代表不同基板間之介電損耗沒有顯著差異，Df 值之差異大於或等於 0.0001 代表不同基板間之介電損耗存在顯著差異（存在顯著的技術困難度）。

2. 玻璃轉化溫度 (glass transition temperature, Tg)

在玻璃轉化溫度測試中，選用上述不含銅基板（六張半固化片壓合而成）為待測樣品。使用動態機械分析儀（dynamic mechanical analyzer, DMA），參照 IPC-TM-650 2.4.24.4 所述的方法測量待測樣品的玻璃轉化溫度（DMA Tg，單位為 °C）。量測溫度區間為 50~300°C、溫升速率為 2°C/分鐘。就本領域而言，玻璃轉化溫度越高越佳。

3. Z 軸熱膨脹係數 (coefficient of thermal expansion, Z-axis, Z-CTE)

在 Z 軸熱膨脹係數(Z-CTE)的量測中，選用上述不含銅基板（六張半固化片壓合而成）作為待測樣品，使用熱機械分析儀(thermal mechanical analyzer, TMA)，以溫升速率每分鐘 10°C 加熱樣品，由 35°C 升溫至 300°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在 50°C 至 110°C 溫度範圍內(α_1) 的 Z 軸熱膨脹係數（單位為 ppm/°C）。Z 軸熱膨脹係數越低，代表尺寸脹縮特性越佳。Z 軸熱膨脹係數差異大於或等於 1 ppm/°C 時為顯著差異。舉例而言，根據本發明公開的樹脂組合物所製成的物品，參考 IPC-TM-650 2.4.24.5 所述方法測量而得的 Z 軸熱膨脹係數小於或等於 50 ppm/°C，例如介於 30 ppm/°C 與 50 ppm/°C 之間，又例如介於 35 ppm/°C 與 49 ppm/°C 之間。

4. 膠液析出性 (即膠液儲期)

依表 1 至表 4 各組實施例及比較例的樹脂組合物調配膠液（但均不添加球形二氧化矽），將均勻混合且完全溶解的膠液，在 25°C 環境下靜置擺放一個月（30 天），於第 30 天以人員肉眼觀察膠液有無褐色固態物質析出。若無析出則標示為「無」，代表膠液儲期大於或等於一個月，例如膠液儲期為一個月至一個半月，又例如膠液儲期為一個月至一個月又一週。若產生至少一個長度約 0.5

至 5 公厘的析出物（通常為褐色），則標示為「析出」。膠液若產生析出物會造成後續基板特性產生變異。

5. T288 耐熱性

於 T288 耐熱性測試中，選用上述銅箔基板（六張半固化片壓合而成，長寬為 6.5 毫米×6.5 毫米）為待測樣品。使用熱機械分析儀（thermal mechanical analyzer，TMA），於恆溫 288°C 下，參考 IPC-TM-650 2.4.24.1 所述方法測量各待測樣品，並記錄銅箔基板受熱爆板的時間。爆板的時間越長代表利用所述樹脂組合物所製得的銅箔基板的耐熱性越高。若測試時間超過 120 分鐘仍未爆板，則標示為「>120」，代表 T288 耐熱性測試可超過 120 分鐘不會爆板。

舉例而言，根據本發明公開的樹脂組合物所製成的製品，以熱機械分析儀參照 IPC-TM-650 2.4.24.1 所述的方法測量而得的不爆板時間大於或等於 120 分鐘，例如介於 120 分鐘至 150 分鐘之間，例如介於 120 分鐘至 130 分鐘之間。

6. 對銅箔拉力（peeling strength, P/S）

將銅箔基板（六張半固化片壓合而成）裁成寬度為 24 毫米且長度大於 60 毫米的長方形樣本，並將表面銅箔蝕刻，僅留寬度為 3.18 毫米且長度大於 60 毫米的長條形銅箔，利用萬能拉伸強度試驗機，在室溫下（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絕緣層表面所需的力量大小，單位為 lb/in。就本領域而言，對於介電損耗在 10 GHz 之頻率下量測值小於 0.0030 的銅箔基板而言，對銅箔拉力之差異大於 0.1 lb/in 為存在顯著差異。

【0116】表1至表4為各實施例及比較例的樹脂組合物的組成，表中的數值代表固態物質含量。舉例而言，實施例E1中使用100重量份的預聚物1意指不含溶劑的固態預聚物1的使用量為100重量份（100重量單位）。

[表1]樹脂組合物的組成（單位：重量份）及特性測試結果

組分	名稱	E1	E2	E3	E4	E5	E6
預聚物 1	化合物 A	100		70		70	
預聚物 2	化合物 B		100	30			
預聚物 3	化合物 C				50	20	
預聚物 4	化合物 D				50		
預聚物 5	化合物 E					10	
預聚物 6	化合物 F						100
共聚物 1	PROXIMA						
雙(乙烯基苯基)乙烷	同左						
二乙烯基苯改質物	同左						
二乙烯基苯	同左						
含乙烯基聚烯烴樹脂	Ricon 100						
	B-1000						
	Ricon 257						
氫化聚烯烴樹脂	H1052						
馬來醯亞胺樹脂	BMI-TMH						
	BMI-3000						
聚苯醯樹脂	DCPD-PPE						
	OPE-2st 2200						
三烯丙基異氰脲酸酯	TAIC						
苯乙烯共聚物	5G-001S						
硬化促進劑	25B	1	1	1	1	1	1
氫化硼	CFP007ST						
中空多孔質粒子	MBP-8						
球型二氧化矽	SC-2050 SVJ	100	100	100	100	100	100
溶劑	甲苯	120	120	120	120	120	120
特性	單位	E1	E2	E3	E4	E5	E6
介電損耗	無	0.0013	0.0013	0.0013	0.0014	0.0015	0.0013
玻璃轉化溫度	°C	205	207	206	205	205	215
Z 軸熱膨脹係數	ppm/°C	41	35	39	48	49	40
膠液析出性	無	無	無	無	無	無	析出

[表2]樹脂組合物的組成（單位：重量份）及特性測試結果

組分	名稱	C1	C2	C3	C4
預聚物 1	化合物 A				
預聚物 2	化合物 B				
預聚物 3	化合物 C				
預聚物 4	化合物 D				
預聚物 5	化合物 E				
預聚物 6	化合物 F				

共聚物 1	PROXIMA	100	80	80	60
雙(乙烯基苯基)乙烷	同左		20		
二乙烯基苯改質物	同左			20	
二乙烯基苯	同左				40
含乙烯基聚烯烴樹脂	Ricon 100				
	B-1000				
	Ricon 257				
氫化聚烯烴樹脂	H1052				
馬來醯亞胺樹脂	BMI-TMH				
	BMI-3000				
聚苯醯樹脂	DCPD-PPE				
	OPE-2st 2200				
三烯丙基異氰脲酸酯	TAIC				
苯乙烯共聚物	5G-001S				
硬化促進劑	25B	1	1	1	1
氮化硼	CFP007ST				
中空多孔質粒子	MBP-8				
球型二氧化矽	SC-2050 SVJ	100	100	100	100
溶劑	甲苯	120	120	120	120
特性	單位	C1	C2	C3	C4
介電損耗	無	0.0012	0.0015	0.0014	0.0016
玻璃轉化溫度	°C	145	208	178	186
Z 軸熱膨脹係數	ppm/°C	70	55	65	61
膠液析出性	無	無	析出	無	無

[表3]樹脂組合物的組成（單位：重量份）及特性測試結果

組分	名稱	E1	E7	E8	E9	E10	E11
預聚物 1	化合物 A	100	100	70	70	100	60
預聚物 2	化合物 B			30	30		20
預聚物 3	化合物 C						15
預聚物 4	化合物 D						5
預聚物 5	化合物 E						
預聚物 6	化合物 F						
共聚物 1	PROXIMA						
雙(乙烯基苯基)乙烷	同左			3			5
二乙烯基苯改質物	同左			2			
二乙烯基苯	同左						
含乙烯基聚烯烴樹脂	Ricon 100		15	5		5	5
	B-1000				10		
	Ricon 257		10	5			3
氫化聚烯烴樹脂	H1052			5		3	3
馬來醯亞胺樹脂	BMI-TMH				30		10
	BMI-3000				15		10
聚苯醯樹脂	DCPD-PPE					50	15

	OPE-2st 2200					50	5
三烯丙基異氰脲酸酯	TAIC						5
苯乙烯共聚物	5G-001S						3
硬化促進劑	25B	1	1	1	1	1	2
氮化硼	CFP007ST		10	10	10	10	15
中空多孔質粒子	MBP-8		5	5	5	5	8
球型二氧化矽	SC-2050 SVJ	100	100	100	100	100	140
溶劑	甲苯	120	120	120	120	120	130
特性	單位	E1	E7	E8	E9	E10	E11
介電損耗	無	0.0013	0.0012	0.0013	0.0014	0.0015	0.0014
玻璃轉化溫度	°C	205	205	208	210	220	217
Z 軸熱膨脹係數	ppm/°C	41	41	45	40	39	36
T288 耐熱性	分鐘	>120	>120	>120	>120	>120	>120
對銅箔拉力	lb/in	3.01	3.43	3.35	3.52	3.61	3.28

[表4]樹脂組合物的組成（單位：重量份）及特性測試結果

組分	名稱	C5	C6	C7	C8	C9	C10
預聚物 1	化合物 A						
預聚物 2	化合物 B						
預聚物 3	化合物 C						
預聚物 4	化合物 D						
預聚物 5	化合物 E						
預聚物 6	化合物 F						
共聚物 1	PROXIMA	100	80	80	80	60	
雙(乙烯基苯基)乙烷	同左			20			
二乙烯基苯改質物	同左				20		
二乙烯基苯	同左					40	
含乙烯基聚烯烴樹脂	Ricon 100	15	15	15	15	15	15
	B-1000						
	Ricon 257	10	10	10	10	10	10
氮化聚烯烴樹脂	H1052						
馬來醯亞胺樹脂	BMI-TMH						
	BMI-3000						
聚苯醚樹脂	DCPD-PPE						
	OPE-2st 2200						100
三烯丙基異氰脲酸酯	TAIC						
苯乙烯共聚物	5G-001S						
硬化促進劑	25B	1	1	1	1	1	1
氮化硼	CFP007ST	10	10	10	10	10	10
中空多孔質粒子	MBP-8	5	5	5	5	5	5
球型二氧化矽	SC-2050 SVJ	100	100	100	100	100	100
溶劑	甲苯	120	120	120	120	120	120
特性	單位	C5	C6	C7	C8	C9	C10

介電損耗	無	0.0013	0.0014	0.0015	0.0014	0.0016	0.0025
玻璃轉化溫度	°C	158	150	198	190	195	198
Z 軸熱膨脹係數	ppm/°C	70	77	56	68	65	62
T288 耐熱性	分鐘	30	30	90	50	55	>120
對銅箔拉力	lb/in	2.78	2.65	3.00	2.89	2.67	3.41

【0117】 綜合參照表 1 至表 4 的測試結果，可清楚觀察到以下現象。

【0118】 實施例 E1 至 E2 與比較例 C1 相比，可知式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應後（即實施例 E1 與 E2），相較於直接使用式 (I) 所示結構之化合物（即比較例 C1），實施例 E1 至 E2 可以大幅提高玻璃轉化溫度，並大幅降低熱膨脹係數。

【0119】 實施例 E1 至 E2 與比較例 C2 至 C4 相比，可知式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應後（即實施例 E1 與 E2），相較於未進行預聚而分別添加式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物（即比較例 C2 至 C4），實施例 E1 至 E2 可以同時達到較高的玻璃轉化溫度以及較低的熱膨脹係數。

【0120】 實施例 E7 與比較例 C5~C9 相比，可知式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應後（即實施例 E7），相較於直接使用式 (I) 所示結構之化合物（即比較例 C5 及 C6），或是相較於未進行預聚而分別添加式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物（即比較例 C7 至 C9），實施例 E7 可以同時達到較高的玻璃轉化溫度以及較低的熱膨脹係數，並且 T288 耐熱性測試大於 120 分鐘不發生爆板。

【0121】 實施例 E1 至 E11 與比較例 C1 至 C10 相比，可知實施例 E1 至 E11 可同時達到介電損耗小於或等於 0.0015、玻璃轉化溫度 (DMA Tg) 大於或等於 200°C 以及 Z 軸熱膨脹係數小於或等於 50 ppm/°C 等功效。

【0122】 以上實施方式本質上僅為輔助說明，且並不意欲用以限制本申請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”或“實例”代表“作為一個實例、範例或說明”。本文中任意一種例示性的實施形態並不必然可解讀為相對於其他實施形態而言為較佳或較有利的情况，除非另有指明。

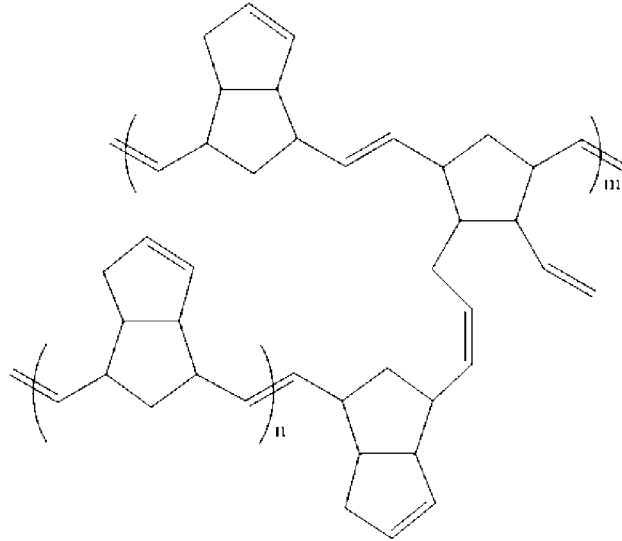
【0123】 此外，儘管已於前述實施方式中提出至少一例示性實施例或比較例，但應瞭解本發明仍可存在大量的變化。同樣應瞭解的是，本文所述的實施例並不欲用以藉由任何方式限制所請求的申請標的之範圍、用途或組態。相反的，前述實施方式將可提供本領域具有通常知識者一種簡便的指引以實施所述的一或多種實施例。再者，申請專利範圍包括已知的均等物及在本專利申請案提出申請時的所有可預見均等物。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種由式 (I) 所示結構之化合物與含乙烯基化合物進行預聚反應而得之預聚物，



式 (I)

其中：

m及n各自獨立為1至10的整數；

該含乙烯基化合物包括雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物或其組合；以及

該式 (I) 所示結構之化合物與該含乙烯基化合物係以8:2至6:4之重量份比進行預聚反應。

【請求項2】 如請求項1所述的預聚物，其中，該式 (I) 所示結構之化合物為雙環戊二烯及降冰片烯之共聚物。

【請求項3】 如請求項1所述的預聚物，其中，該二乙烯基苯改質物包括二乙烯基苯及以下成分之共聚物、預聚物或衍生物：甲基丙烯酸甲酯樹脂、三烯丙基異氰脲酸酯樹脂、三烯丙基異氰脲酸酯樹脂、乙基苯乙炔或其組合。

【請求項4】如請求項1所述的預聚物，其中，該預聚反應係於反應起始劑存在下進行，且相較於合計100重量份的該式(I)所示結構之化合物與該含乙烯基化合物，該反應起始劑之用量為0.001至1重量份。

【請求項5】如請求項4所述的預聚物，其中，該反應起始劑包括格拉布觸媒、金屬氯化物或其組合。

【請求項6】如請求項5所述的預聚物，其中，該格拉布觸媒包括(1,3-雙-(2,4,6-三甲基苯基)-2-亞咪唑啶基)二氯(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)鈦、二氯(鄰-異丙氧基苯基亞甲基)(三環己基膦)鈦(II)或其組合。

【請求項7】如請求項5所述的預聚物，其中，該金屬氯化物包括氯化鋁。

【請求項8】如請求項1所述的預聚物，其中，該預聚反應之轉化率係介於10%與90%之間。

【請求項9】如請求項1所述的預聚物，其中，該預聚反應係於溫度70至120°C下進行1至8小時。

【請求項10】一種樹脂組合物，包括如請求項1所述的預聚物及添加劑。

【請求項11】如請求項10所述的樹脂組合物，其中，相對於100重量份的該預聚物，該樹脂組合物包括20至108重量份的該添加劑。

【請求項12】如請求項10所述的樹脂組合物，其中，該添加劑包括聚苯醚樹脂、馬來醯亞胺樹脂、含乙烯基聚烯烴樹脂、氫化聚烯烴樹脂、雙(乙烯基苯基)乙烷、二乙烯基苯、二乙烯基苯改質物、三烯丙基異氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯、苯乙烯共聚物或其組合。

【請求項13】如請求項10所述的樹脂組合物，其進一步包括阻燃劑、無機填充物、硬化促進劑、溶劑、阻聚劑、增韌劑、偶合劑或其組合。

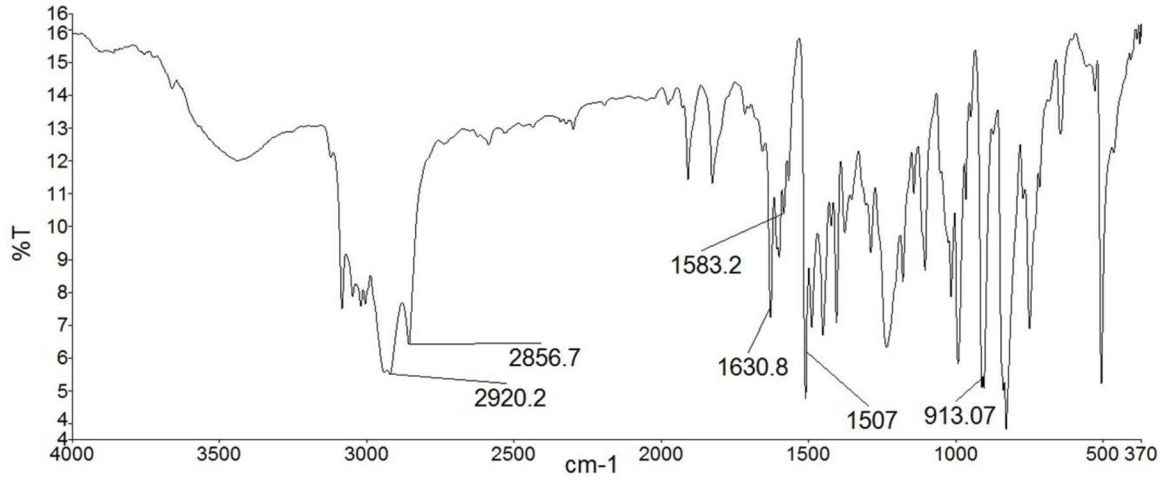
【請求項14】 一種由請求項 10 所述的樹脂組合物製成的製品，其包括樹脂膜、半固化片、積層板或印刷電路板。

【請求項15】 如請求項 14 所述的製品，其中，參考 JIS C2565 所述的方法於 10 GHz 之頻率下測量而得的介電損耗係小於或等於 0.0015。

【請求項16】 如請求項 14 所述的製品，其中，藉由動態機械分析儀參考 IPC-TM-650 2.4.24.4 所述的方法測量而得的玻璃轉化溫度係大於或等於 200°C。

【請求項17】 如請求項 14 所述的製品，其中，藉由熱機械分析儀參考 IPC-TM-650 2.4.24.5 所述的方法測量而得的 Z 軸熱膨脹係數係小於或等於 50 ppm/°C。

【發明圖式】



【圖1】