



(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 I658083 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：106140387

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*C08L25/10 (2006.01)**C08L25/00 (2006.01)**C08F212/36 (2006.01)**C08F212/06 (2006.01)**C08F212/08 (2006.01)**C08L47/00 (2006.01)**C08F236/10 (2006.01)**C08J3/02 (2006.01)**C08J5/24 (2006.01)**B32B27/30 (2006.01)**B32B15/082 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2017/08/04

中國大陸

201710662027.0

(71)申請人：廣東生益科技股份有限公司(中國大陸) SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72)發明人：曾憲平 (CN)；關遲記 (CN)；陳廣兵 (CN)；徐浩晟 (CN)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

CN 1914239A

WO 2017/115813A1

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

一種熱固性樹脂組合物及使用其製作的半固化片與覆金屬箔層壓板

(57)摘要

本發明提供一種熱固性樹脂組合物及使用其製作之半固化片與覆金屬箔層壓板，前述熱固性樹脂組合物包含(A)成分：溶劑可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物，係具有來自於包含二乙烯基芳香族化合物(a)及乙基乙烯基芳香族化合物(b)的單體的結構單元的多官能乙烯基芳香族共聚物；和(B)成分：選自數均分子量為 500~10000 的含有 10~50%重量比的苯乙烯結構的烯烴樹脂，且其分子中含有 1,2 位元加成的丁二烯結構。本發明之熱固性樹脂組合物製作的半固化片及覆銅箔層壓板具有良好的韌性，且保持了其高的玻璃轉化溫度、低的吸水率、優異的介電特性和耐濕熱性，適合高頻高速印製線路板領域使用，並適合於多層印製線路板加工。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

一種熱固性樹脂組合物及使用其製作的半固化片與覆金屬箔層壓板

【技術領域】

【0001】 本發明屬於覆銅板技術領域，關於一種熱固性樹脂組合物及使用其製作之半固化片與覆金屬箔層壓板。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著電腦和資訊通訊設備高性能化、高功能化以及網路化的發展，為了高速傳輸及處理大容量資訊，操作訊號趨向於高頻化，因而對電路基板材料提出了要求，尤其是在那些使用寬頻的電子設備如移動通訊裝置上有迅速的發展。

【0003】 現有之用於印製電路基板材料中，廣泛使用黏接特性優異之環氧樹脂。然而，環氧樹脂電路基板一般介電常數和介質損耗角正切較高（介電常數 D_k 大於 4，介質損耗角正切 D_f 在 0.02 左右），高頻特性不充分，不能適應訊號高頻化的要求。因此必須研製介電特性優異之樹脂，即介電常數和介質損耗角正切低的樹脂。長期以來所屬領域中具有通常知識者對介電性能良好之熱固性的聚苯醚樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、乙烯基苄基醚樹脂、碳氫樹脂等進行研究；習知可固化交聯的碳氫樹脂（聚烯烴樹脂）具有較低的介質損耗角正切 D_f （可以與聚四氟乙烯樹脂媲美）、且流動性較佳，進而吸引了廣大技術人員對其進行了大量的深入研究，但由於其耐熱性不足，無法滿足高多層印製線路板的工藝製作要求，必須與其他耐

熱性佳的樹脂搭配使用。

【0004】 TW200536862A 公開在有機溶劑體系中，存在路易士酸催化劑和引發劑的情況下，在 20~120°C 反應溫度下使 20~100 莫耳%的二乙烯芳香族化合物及必要時添加其他單體（如乙基乙烯芳香族化合物等其他單體）成分聚合，製備出分子量可控之可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物。該樹脂可用於電子基材等相關的高摩擦領域，具有較佳的耐熱性和加工性。雖然使用該共聚物製備的電子電路基材，其介電性能較佳，且耐熱性較佳，但同時也存在脆性大的明顯缺陷。脆性大對後續 PCB 加工產生較大的負面影響（鑽刀磨損嚴重，板材分層，鑽孔後暈圈大，導致 CAF 差），無法滿足高多層印製線路板的工藝製作要求。

【0005】 CN1914239A 利用端乙烯基改性聚苯醚和可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物進行共聚，製造出具有優異耐化學性、介電特性和耐熱性的覆銅板。為改善覆銅板的韌性，指出可以加入一種或兩種或多種的熱塑性樹脂，但是添加熱塑性之樹脂，將會大大降低基材的玻璃轉化溫度，此外，熱塑性樹脂和固化物會出現不相容，導致基材分相，大大惡化基材的耐濕熱性，使高多層印製電路板在無鉛回流焊的熱處理後出現分層爆板，無法使用。

【0006】 CN103172803A 使用可溶性多官能共聚物、含丙烯鹽基之有機矽樹脂和引發劑的組合物固化後，製備具有折射率、高光線透過率等優異的光學特性、耐熱性及加工性的光學物品。其未指出該樹脂組合物可用於覆銅板和半固化片，即使用該樹脂組合物固化後製作覆銅板，其介電特性（介質損耗角正切 D_f ）將出現明顯的惡化（該樹脂組合物使用了含丙烯

醯基的有機矽樹脂，而含丙烯醯基的有機矽樹脂極性較大)，無法滿足高頻訊號傳輸需求。

【0007】 因此，在所屬技術領域期望獲得一種使覆銅板具有韌性、介電性能以及耐濕熱性等良好綜合性能之樹脂組合物。

【發明內容】

【發明所欲解決之技術問題】

【0008】 針對先前技術存在的問題，本發明的目的係提供一種熱固性樹脂組合物及使用其製作之半固化片與覆金屬箔層壓板。

【技術手段】

【0009】 為達此目的，本發明採用以下技術手段：

一方面，本發明提供一種熱固性樹脂組合物，前述熱固性樹脂組合物包含(A)成分：溶劑可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物，該共聚物係具有來自於包含二乙烯基芳香族化合物(a)及乙基乙烯基芳香族化合物(b)的單體的結構單元的多官能乙烯基芳香族共聚物，含有大於等於 20 莫耳%來自於二乙烯基芳香族化合物(a)的重複單元，且下述式(a₁)及(a₂)所示的來自二乙烯基芳香族化合物(a)的含有乙烯基的結構單元的莫耳分率滿足 $(a_1)/[(a_1)+(a_2)] \geq 0.5$ ，且用凝膠滲透層析儀測定的聚苯乙烯換算的數均分子量 M_n 為 600~30000，重均分子量 M_w 與數均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 小於等於 20.0，



式 (a₁)式 (a₂)

其中，R13 為碳原子數 6~30 的芳香族烴基，R14 為碳原子數 6~30 的芳香族烴基；及

(B) 成分：選自數均分子量為 500~10000 的含有 10~50%重量比的苯乙烯結構之烯烴樹脂，且其分子中含有 1,2 位元加成之丁二烯結構。

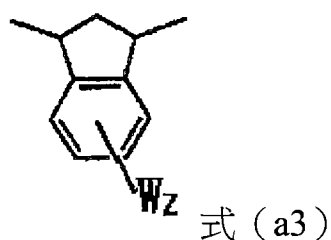
【0010】 本發明所記載之熱固性樹脂組合物之樹脂成分不含有極性的烴基基團，此外在固化加工過程中不會產生二次烴基等極性基團，可保證電路基板低吸水率以及優異的介電性能，採用前述烯烴樹脂作為溶劑可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物的交聯劑，樹脂組合物固化後交聯密度大，明顯改善可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物固化後的脆性，所製備之電路基板韌性較佳，改善 PCB 的鑽孔加工性，有利於提高多層印製電路板的可靠性。

【0011】 理想地，前述烯烴樹脂為丁二烯-苯乙烯共聚物及/或丁二烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

【0012】 理想地，在前述熱固性樹脂組合物中，相對於 (A) 成分及 (B) 成分的總和，(A) 成分的混配量為 10~98 wt% (例如 10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt%、28 wt%、30 wt%、35 wt%、38 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%或 98 wt%)，(B) 成分的混配量為 2~90 wt% (例如 2 wt%、5 wt%、8 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%或 90 wt%)。

【0013】 本發明提供之熱固性樹脂組合物中，(A) 成分係可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物，該共聚物中，在多官能乙烯基芳香族共聚物

的主鏈骨架中具有下述通式 (a₃) 所示的茚滿結構



其中，W 表示飽和或不飽和的脂肪族烴基或芳香族烴基或稠合於苯環的芳香環或取代芳香環，Z 為 0~4 的整數。

【0014】 理想地，(A)成分為下述之可溶性多官能乙炔基芳香族共聚物，即，在多官能乙炔基芳香族共聚物中，含有來自乙炔基芳香族化合物 (b) 以外的單乙炔基芳香族化合物 (c) 的結構單元。

【0015】 該共聚物含有上述 (a₁)、(a₂) 及 (a₃) 表示的結構單元作為來自二乙炔基芳香族化合物 (a) 的重複單元。上述 (a₁)、(a₂) 及 (a₃) 表示的結構單元中 R₁₃、R₁₄、W 和 Z 與上述意義相同，但各結構單元在共聚物中的存在比例取決於所使用的二乙炔基芳香族化合物 (a)、乙炔基芳香族化合物 (b) 的種類及反應催化劑、反應溫度等反應條件。

【0016】 在本發明中，作為所使用的二乙炔基芳香族化合物 (a)，例如可以使用間二乙炔基苯、對二乙炔基苯、1,2-二異丙炔基苯、1,3-二異丙炔基苯、1,4-二異丙炔基苯、1,3-二異丙炔基萘、1,4-二異丙炔基萘、1,5-二異丙炔基萘、1,8-二異丙炔基萘、2,3-二異丙炔基萘、2,6-二異丙炔基萘、2,7-二異丙炔基萘、4,4'-二乙炔基聯苯、4,3'-二乙炔基聯苯、4,2'-二乙炔基聯苯、3,2'-二乙炔基聯苯、3,3'-二乙炔基聯苯、2,2'-二乙炔基聯苯、2,4-二乙炔基聯苯、1,2-二乙炔基-3,4-二甲基苯、1,3-二乙炔基-4,5,8-三丁基萘或 2,2'-二乙炔基-4-乙基-4'-丙基聯苯中的任意一種或至少兩種的組合，但不侷限於

這些物質，此外這些物質可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0017】 作為所使用的二乙烯基芳香族化合物(a)的理想具體型態，從成本及所獲得的聚合物的耐熱性來看，二乙烯基苯（間位及對位異構體兩者）、二乙烯基聯苯（包含各異構體）及二乙烯基萘（包含各異構體）是理想的。更理想為二乙烯基苯（間位及對位異構體兩者）、二乙烯基聯苯（包含各異構體）。特別是二乙烯基苯（間位及對位異構體兩者）為最理想使用的。在必須更高耐熱性的領域中，特別理想為二乙烯基聯苯（包含各異構體）及二乙烯基萘（包含各異構體）。

【0018】 在多官能乙烯基芳香族共聚物中，作為提供調節與作為(B)成分的乙烯基有機矽樹脂的相容性、改善溶劑可溶性及加工性的結構單元的(b)成分而使用的乙基乙烯基芳香族化合物，可以使用鄰乙基乙烯基苯、間乙基乙烯基苯、對乙基乙烯基苯、2-乙基-2'-乙基聯苯、2-乙基-3'-乙基聯苯、2-乙基-4'-乙基聯苯、3-乙基-2'-乙基聯苯、3-乙基-3'-乙基聯苯、3-乙基-4'-乙基聯苯、4-乙基-2'-乙基聯苯、4-乙基-3'-乙基聯苯、4-乙基-4'-乙基聯苯、1-乙基-2-乙基萘、1-乙基-3-乙基萘、1-乙基-4-乙基萘、1-乙基-5-乙基萘、1-乙基-6-乙基萘、1-乙基-7-乙基萘、1-乙基-8-乙基萘、2-乙基-1-乙基萘、2-乙基-3-乙基萘、2-乙基-4-乙基萘、2-乙基-5-乙基萘、2-乙基-6-乙基萘、2-乙基-7-乙基萘、2-乙基-8-乙基萘等，但不侷限與這些物質。這些物質可以單獨使用或兩種以上組合使用。藉由將衍生自(b)成分的結構單元引入多官能乙烯基芳香族共聚物中，不僅能防止共聚物的凝膠化、提高在溶劑的溶解性。作為理想的具體型態，從成本、防止凝膠化及所獲得的固化物的耐熱性來看，可以列

舉乙基乙烯基苯（間位及對位異構體兩者）及乙基乙烯基聯苯（包含各異構體）等。

【0019】 為提高本發明之熱固性樹脂組合物的固化物之耐熱性，或改善與其他樹脂的相容性，可以添加所加入的乙基乙烯基芳香族化合物（b）以外的單乙烯基芳香族化合物（c），理想為苯乙烯、乙基乙烯基芳香族化合物以外的環上被烷基取代的苯乙烯、乙基乙烯基芳香族化合物以外的環上被烷基取代的芳香族乙烯基化合物、 α -烷基取代苯乙烯、 α -烷基取代芳香族乙烯基化合物、 β -烷基取代苯乙烯、烷基取代芳香族乙烯基化合物、茛衍生物及茛衍生物等。

【0020】 作為環上被烷基取代的苯乙烯，例如可以使用甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯等烷基取代的苯乙烯。

【0021】 此外環上被烷基取代的苯乙烯，可以使用甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、丁氧基苯乙烯。此外，也可以使用苯氧基苯乙烯等。

【0022】 作為芳香族乙烯基化合物，例如可以使用 2-乙烯基聯苯、3-乙烯基聯苯、4-乙烯基聯苯、1-乙烯基萘或 1-乙烯基萘。

【0023】 作為環上被烷基取代的芳香族乙烯基化合物，例如可以使用乙烯基-丙基聯苯或乙烯基-丙基萘等。

【0024】 此外，作為 α -烷基取代苯乙烯，例如可以使用 α -甲基苯乙烯、 α -乙基苯乙烯等。

【0025】 作為茛衍生物，除了茛外，可以使用甲基茛、乙基茛、丙基茛、丁基茛等烷基取代茛等。此外，進一步可以使用甲氧基茛、乙氧基茛、丁氧基茛等烷氧基茛等。

【0026】 作為茛衍生物，除了茛外，可以使用甲基茛、乙基茛等烷基取代茛類；氯代茛、溴代茛等鹵代茛類；苯基茛類等。

【0027】 對於可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物而言，此等作為(c)成分的單乙烯基芳香族化合物並不侷限於這些化合物。此等物質可以單獨使用或將兩者或多種組合使用。

【0028】 在此等作為(c)成分的單乙烯基芳香族化合物中，從聚合物的骨架中的茛滿結構生成量大的方面來看，苯乙烯、 α -烷基取代的苯乙烯、 α -烷基取代的芳香族乙烯基化合物是理想的。作為最理想的具體例，從成本及所獲得的聚合物的耐熱性方面來看，可以列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及4-異丙烯及聯苯。

【0029】 對於可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物而言，作為(a)成分的二乙烯基芳香族化合物相對於由(a)成分、(b)成分及(c)成分組成的單體總和的使用量為20~99.5莫耳%，例如20莫耳%、25莫耳%、28莫耳%、30莫耳%、35莫耳%、38莫耳%、40莫耳%、45莫耳%、50莫耳%、55莫耳%、60莫耳%、65莫耳%、70莫耳%、80莫耳%、90莫耳%、95莫耳%或99莫耳%，理想為33~99莫耳%，更理想為45~95莫耳%，特別理想為50~85莫耳%。若二乙烯基芳香族化合物(a)的含量不足20莫耳%，則使生成的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物固化時，存在耐熱性降低的傾向，因而不理想。

【0030】 此外，對於可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物而言，作為(b)成分的乙基乙烯基芳香族化合物相對於由(a)成分、(b)成分及(c)成分組成的單體總和的使用量為0.5~80莫耳%，例如0.5莫耳%、0.8莫耳%、1

莫耳%、5 莫耳%、10 莫耳%、15 莫耳%、20 莫耳%、25 莫耳%、30 莫耳%、35 莫耳%、40 莫耳%、45 莫耳%、50 莫耳%、55 莫耳%、60 莫耳%、65 莫耳%、70 莫耳%、75 莫耳%或 80 莫耳%，理想為 1~70 莫耳%，更理想為 5~60 莫耳%，特別理想為 15~50 莫耳%。若乙基乙烯基芳香族化合物 (b) 的含量大於 80 莫耳%，則使生成的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物固化時，存在耐熱性降低的傾向，因而不理想。

【0031】 此外，對於可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物而言，作為 (c) 成分的單乙烯基芳香族化合物相對於由 (a) 成分、(b) 成分及 (c) 成分組成的單體總和使用量為不足 40 莫耳%，例如 38 莫耳%、35 莫耳%、33 莫耳%、30 莫耳%、28 莫耳%、25 莫耳%、23 莫耳%、20 莫耳%、18 莫耳%、15 莫耳%、13 莫耳%、10 莫耳%、8 莫耳%、5 莫耳%、3 莫耳%或 1 莫耳%，理想為小於 30 莫耳%，更理想為小於 25 莫耳%，特別理想為小於 20 莫耳%。若單乙烯基芳香族化合物 (c) 的含量大於等於 40 莫耳%，則使生成的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物固化時，存在耐熱性降低的傾向，因而不理想。

【0032】 在可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物中，上述式 (a₁) 及 (a₂) 表示的來自二乙烯基芳香族化合物 (a) 的含有乙烯基的結構單元的莫耳分率必須滿足 $(a_1)/[(a_1)+(a_2)] \geq 0.5$ ，例如該莫耳分率為 0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、0.95、0.98 等。理想為該莫耳分率大於等於 0.7，特別理想為大於等於 0.9。若不足 0.5，則生成的共聚物的固化物的耐熱性降低，固化必須較長時間，因而不理想。

【0033】 此外，可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物的主骨架上必須

具有上述通式 (a_3) 所示的茛滿結構。在通式 (a_3) 中，W 具有乙烯基等不飽和脂肪族烴基、苯基等芳香族烴基、這些烴基的取代體等，它們可以進行 0~4 個取代。此外，W 也可以是藉由與茛滿結構的苯環形成稠合環從而形成萘環等 2 階烴基，該 2 階烴基可以具有取代基。

【0034】 通式 (a_3) 所示的茛滿結構係進一步提高可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物之耐熱性及對溶劑之可溶性的結構單元，其藉由以下方式生成：在製造多官能乙烯基芳香族共聚物時，藉由在特定的溶劑、催化劑、溫度等製備條件下進行製造，使成長聚合物鏈末端的活性點攻擊來自於二乙烯基芳香族化合物及單乙烯基芳香族化合物的結構單元的芳香環。理想為茛滿結構相對於全部單體的結構單元的存在量大於等於 0.01 莫耳%，例如 0.01 莫耳%、0.03 莫耳%、0.05 莫耳%、0.08 莫耳%、0.1 莫耳%、0.2 莫耳%、0.5 莫耳%、0.8 莫耳%、1 莫耳%、1.3 莫耳%、1.5 莫耳%、1.8 莫耳%、2 莫耳%、5 莫耳%、10 莫耳%、15 莫耳%、20 莫耳%、25 莫耳%或 30 莫耳%，更理想為大於等於 0.1 莫耳%，進一步理想為大於等於 1 莫耳%，特別理想為大於等於 3 莫耳%，最理想為大於等於 5 莫耳%。上限理想為小於等於 20 莫耳%，更理想為小於等於 15 莫耳%。若多官能乙烯基芳香族共聚物的主鏈骨架中不存在上述茛滿結構，則耐熱性及對溶劑的可溶性不足，因此不理想。

【0035】 可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的數均分子量 M_n (使用凝膠滲透層析儀測定的聚苯乙烯換算的) 理想為 600~30000，例如 600、800、1000、1500、2000、4000、6000、8000、10000、15000、20000、25000 或 30000，更理想為 600~10000，最理想為 700~5000。若 M_n 不足 600，則由

於可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的黏度過低，難以上膠或形成厚膜，加工性降低，因而不理想。此外，若 M_n 大於 30000，則易生產凝膠，與其他樹脂成分之相容性降低，在上膠或成膜等情況下，導致外觀及物性下降，因而不理想。

【0036】 此外，可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的數均分子量分佈 (M_w/M_n) 的值可以小於等於 20，例如 20、18、15、10、8、6、4、2、1 等，理想為小於等於 15，更理想為小於等於 10，最理想為小於等於 5。若 M_w/M_n 超過 20，則伴隨著本發明的熱固性樹脂組合物之黏度上升，將會導致加工特性變差，與其他樹脂成分之相容性下降，伴隨而來的是產生外觀和物性下降等問題。

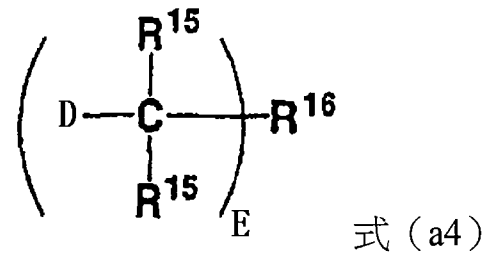
【0037】 作為 (A) 成分使用的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的金屬離子含量為各金屬離子理想為小於等於 500 ppm，例如 500 ppm、400 ppm、300 ppm、200 ppm、100 ppm、50 ppm、30 ppm、20 ppm、10 ppm、8 ppm、5 ppm、3 ppm 或 1ppm，更理想為小於等於 100ppm，進一步理想為小於等於 20ppm，最理想為小於等於 1ppm。

【0038】 可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物進一步可以除了上述 (a)、(b) 和 (c) 成分外，在不損害本發明的效果範圍內使用三乙烯基芳香族化合物、其他的二乙烯基化合物及單乙烯基化合物進行共聚而獲得的物質。

【0039】 作為三乙烯基芳香族化合物的具體例子，例如可以列舉 1,2,4-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基苯、1,2,4-三異丙基苯、1,3,5-三異丙基苯、1,3,5-三乙烯基萘、3,5,4'-三乙烯基聯苯等。此外，作為其他的二乙烯基化合

物，可以列舉丁二烯、異戊二烯等二烯化合物。作為其他的單乙烯基化合物，可以列舉烷基乙烯基醚、芳香族乙烯基醚、異丁烯、二異丁烯等。這些可以單獨使用或將 2 種或多種組合使用。相對於包含二乙烯基芳香族化合物 (a)、(b) 成分及 (c) 成分的單乙烯基芳香族化合物的單體總量，這些其他單體的使用量為不足 30 莫耳%的範圍內。

【0040】 該可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物可藉由以下方式獲得：例如，將含有二乙烯基芳香族化合物 (a)、乙基乙烯基本芳香族化合物 (b) 及乙基乙烯基芳香族化合物 (b) 以外的單乙烯基芳香族化合物 (c) 的單體成分在介電常數為 2~15 的一種或多種有機溶劑中，在路易士酸催化劑及下述通式 (a₄) 所示的引發劑的存在下，在 20~100°C 的溫度下進行聚合。



其中，R₁₅ 表示氫原子或碳原子數為 1~6 的 1 價烷基，R₁₆ 表示 E 價的芳香族烷基或脂肪族烷基，D 表示鹵原子、碳原子數為 1~6 的烷氧基或酯氧基，E 為 1~6 的整數。在一分子中具有多個 R₁₅ 和 D 的情況下，可以分別相同或相異。

【0041】 聚合反應停止後，回收共聚物的方法沒有特別限定，例如可以使用氣提法、在不良溶劑中的析出等通用使用的方法。

【0042】 作為本發明的熱固性樹脂組合物的 (B) 成分為選自數均分子量為 500~10000 (例如 500、800、1000、1300、1500、2000、3000、4000、

5000、6000、7000、8000、9000 或 10000) 的含有 10~50% (例如 10%、13%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、或 50%) 重量比的苯乙烯結構的烯烴樹脂，且其分子中含有 1,2 位元加成的丁二烯結構，可以和多官能乙烯基芳香族共聚物進行共聚反應，形成交聯網路，提供良好之介電性能，並有效地改善多官能乙烯基芳香族共聚物自固化的脆性大的問題。前述烯烴樹脂結構中含有的苯乙烯鏈段可以使其與可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物具有較佳的相容性，當苯乙烯重量比含量小於 10%時，官能化聚苯醚樹脂和交聯固化劑相容性差，無法形成均一穩定的溶液，膠液在放置過程中容易產生分相；當苯乙烯重量比含量超過 50%的時候，丁二烯單元結構比例太少，又無法提供足夠的不飽和雙鍵，而起不到良好交聯固化的作用，導致固化體系的耐熱性降低，且苯乙烯結構過多，固化體系之脆性增大，可加工性變差。

【0043】 此外，本發明中使用的烯烴樹脂，其分子中 1,2-位加成的丁二烯重量比含量不小於 20%，理想為大於或等於 30%；前述烯烴樹脂藉由其分子中 1,2 位加成的丁二烯基不飽和雙鍵，可以良好地與多官能乙烯基芳香族共聚物進行交聯固化，形成三維網路，有效地提高了最終層壓板材料的耐熱性。更理想的，烯烴樹脂為分子中 1,2 位加成的丁二烯基重量比含量理想為大於或等於 50%，進一步理想的，烯烴樹脂為分子中 1,2 位加成的丁二烯基重量比含量理想為大於或等於 70%。當分子中 1,2-位加成的丁二烯基重量比含量不足 20%時，無法提供足夠的不飽和雙鍵進行交聯反應，從而帶來固化產物的耐熱性低下。前述的烯烴樹脂可以為丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物、丁二烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物中的一種

或其混合物，可供選擇的商品化產品，如 SARTOMER 公司的 Ricon 100、Ricon 181、Ricon 184、Ricon 104、Ricon 104H、Ricon 250、R257，但不侷限於以上所列舉的產品。

【0044】 用於形成本發明的熱固性樹脂組合物的上述 (A) 及 (B) 成分的混配比可以在寬範圍內變化，但 (A) 成分及 (B) 成分的混配量 (wt%) 必須滿足下述式條件：(A) 成分的混配量為 10~98wt%，(B) 成分的混配量為 2~90wt%。理想為 (A) 成分混配量為 30~90wt%，(B) 成分混配量為 10~70wt%。

【0045】 在本發明中，若 (B) 成分混配量不足 2wt%，熱固性樹脂組合物固化後的韌性差，若超過 90wt%，熱固性樹脂組合物固化後的交聯密度不足，玻璃轉化溫度降低。由於本發明使用的多官能乙烯基芳香族共聚物和烯烴樹脂皆具有較佳之介電特性，因而可形成介電特性優異的固化物。

【0046】 在本發明所記載之熱固性樹脂組合物中，除了 (A) 成分和 (B) 成分外，亦含有作為 (C) 成分的引發劑，以 (A) 成分 + (B) 成分為 100 重量份計算，(C) 成分的用量為 0.1~10 重量份，例如 0.1 重量份、0.5 重量份、0.8 重量份、1 重量份、2 重量份、3 重量份、4 重量份、5 重量份、6 重量份、7 重量份、8 重量份、9 重量份或 10 重量份，理想為 0.5~8 重量份，進一步理想為 1~5 重量份。

【0047】 在本發明中，熱固性樹脂組合物含有作為 (C) 成分的引發劑的目的在於提高交聯固化效果。雖然多官能乙烯基芳香族共聚物和烯烴樹脂也可以在加熱加溫條件下進行固化，但是引入引發劑可以大幅度提高

工藝效率，降低加工成本。

【0048】 在本發明中，前述（C）成分引發劑的半衰期溫度 $t_{1/2}$ 不小於 130°C；前述引發劑為自由基引發劑。

【0049】 理想地，前述引發劑選自過氧化二異丙苯、過氧化苯甲酸叔丁酯、2,5-二(2-乙基己醯過氧)-2,5-二甲基己烷、二-(叔丁基過氧異丙基)苯、過氧化(2,4-二氯苯甲醯)、2,5-二甲基-2,5-雙(叔丁基過氧)己烷、過氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-雙(叔丁基過氧)-3-己炔、4,4-二(叔丁基過氧化)戊酸丁酯、1,1-雙(叔丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷、二叔丁基過氧化物或叔丁基過氧化異丙苯所成群中的一種或至少兩種的組合。

【0050】 在本發明所記載之樹脂組合物中，作為（C）成分的引發劑可以單獨使用，也可以混合使用，混合使用可以達到更佳的協同效果。

【0051】 在本發明中，前述熱固性樹脂組合物亦包含填料，前述填料包含有機填料及/或無機填料。

【0052】 理想地，前述無機填料選自結晶型二氧化矽、熔融二氧化矽、球形二氧化矽、空心二氧化矽、玻璃粉、氮化鋁、氮化硼、碳化矽、碳化矽鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、二氧化鈦、鈦酸鋇、鈦酸鋇、氧化鋅、氧化鋇、氧化鋁、氧化鈹、氧化鎂、硫酸鋇、滑石粉、黏土、矽酸鈣、碳酸鈣或雲母中的一種或至少兩種的組合。

【0053】 理想地，前述有機填料選自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚、聚醚醯亞胺、聚苯醚或聚醚砜粉末中的一種或至少兩種的組合。

【0054】 此外，本發明對無機填料的形狀和粒徑不作限定，通常使用

的粒徑為 0.01-50 μm ，例如 0.01 μm 、0.05 μm 、0.08 μm 、0.1 μm 、0.2 μm 、0.5 μm 、1 μm 、3 μm 、5 μm 、8 μm 、10 μm 、15 μm 、20 μm 、25 μm 、30 μm 、35 μm 、40 μm 、45 μm 或 50 μm 等，理想為 0.01~20 μm ，更理想為 0.01~10 μm ，此種粒徑範圍的無機填料在樹脂液中更易分散。

【0055】 再者，本發明對填料在熱固性樹脂組合物中的用量也無特定限定，以成分 (A) + (B) 為 100 重量份計，前述填料的用量理想為 5~400 重量份，例如 5 份、10 份、20 份、30 份、40 份、50 份、60 份、70 份、80 份、90 份、100 份、110 份、120 份、130 份、140 份或 150 份、200 份、250 份、300 份、350 份或 400 份，更理想為 5~200 重量份，進一步理想為 5~150 重量份。

【0056】 理想地，本發明所記載之熱固性樹脂組合物亦包含阻燃劑，前述阻燃劑可以為含溴阻燃劑或無鹵阻燃劑。

【0057】 在本發明之熱固性樹脂組合物中包含阻燃劑係由阻燃性的需求而決定的，使樹脂固化物具有阻燃特性，符合 UL 94 V-0 要求。對視需求而添加的阻燃劑並無特別限定，以不影響介電性能為佳。

【0058】 理想地，前述含溴阻燃劑為十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、乙撐雙四溴鄰苯二甲醯亞胺或溴化聚碳酸酯中的一種或至少兩種的組合。可選的商品化的溴系阻燃劑有 HT-93、HT-93W、HP-8010 或 HP-3010，但並不限於以上種類。

【0059】 理想地，前述無鹵阻燃劑為含磷無鹵阻燃劑、含氮無鹵阻燃劑及含矽無鹵阻燃劑中的一種或至少兩種的組合。

【0060】 理想地，前述無鹵阻燃劑為三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-

二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)磷基苯或 10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物、苯氧基磷氰化合物、磷酸酯或聚磷酸酯中的一種或至少兩種的組合。

【0061】 可選的商品化的無鹵阻燃劑有 SP-100、PK-200、PK-202、LR-202、LR-700、OP-930、OP-935、LP-2200，但並不限於以上種類。

【0062】 在本發明中，前述阻燃劑的用量根據固化產物達到 UL 94 V-0 級別要求而定，並沒有特別的限制。從不犧牲固化產物的耐熱性、介電性能、吸濕性方面考慮，以成分 (A) + (B) 為 100 重量份計，前述阻燃劑的用量為 5~80 重量份，例如 5 重量份、8 重量份、10 重量份、20 重量份、30 重量份、40 重量份、50 重量份、60 重量份、70 重量份或 80 重量份，理想為 10~60 重量份，更理想為 15~40 重量份。當阻燃劑添加量不足時，無法達到良好的阻燃效果；當阻燃劑添加量大於 80 份時，會帶來體系的耐熱性下降、吸水率增加的風險，此外體系的介電性能也會被惡化。

【0063】 理想地，前述熱固性樹脂組合物亦包含為了解決某些問題而引進的添加劑，前述添加劑為抗氧化劑、熱穩定劑、光穩定劑、增塑劑、潤滑劑、流動改性劑、防滴劑、防黏連劑、抗靜電劑、流動促進劑、加工助劑、基板黏合劑、脫模劑、增韌劑、低收縮添加劑或應力消除添加劑中的一種或至少兩種的組合。

【0064】 在本發明前述的熱固性樹脂組合物中，前述添加劑的用量無特別限定，以成分 (A) + (B) 為 100 重量份計，前述添加劑的用量理想為 0.1~10 重量份，例如 0.1 重量份、0.5 重量份、0.8 重量份、1 重量份、2 重量份、3 重量份、4 重量份、5 重量份、6 重量份、7 重量份、8 重量份、

9 重量份或 10 重量份，更理想為 0.5~8 重量份，進一步理想為 1~5 重量份。

【0065】 另一方面，本發明提供如上述之熱固性樹脂組合物的製備方法，前述製備方法可以採用習知的方法來配合、攪拌、混合前述的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物、烯烴樹脂、自由基引發劑、粉末填料，以及各種阻燃劑、各種添加劑，來製備。

【0066】 另一方面，本發明提供一種樹脂膠液，其係將如上述的樹脂組合物溶解或分散在溶劑中得到。

【0067】 作為本發明中的溶劑，沒有特別限定，作為具體例，可以列舉甲醇、乙醇、丁醇等醇類，乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、乙二醇-甲醚、卡必醇、丁基卡必醇等醚類，丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基異丁基甲酮、環己酮等酮類，甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴類，乙氧基乙基乙酸酯、醋酸乙酯等酯類，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等含氮類溶劑。上述溶劑可以單獨使用一種，也可以兩種或者兩種以上混合使用，理想為甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族烴類溶劑與丙酮、丁酮、甲基乙基甲酮、甲基異丁基甲酮、環己酮等酮類溶劑混合使用。前述溶劑的使用量該領域中具有通常知識者可以根據自己的經驗來選擇，使得到的樹脂膠液達到適於使用的黏度即可。

【0068】 在如上述的樹脂組合物溶解或分散在溶劑的過程中，可以添加乳化劑。藉由乳化劑進行分散，可以使粉末填料等在膠液中分散均勻。

【0069】 另一方面，本發明提供一種半固化片，前述半固化片包含基材及藉由含浸乾燥後附著於基材上的如上述熱固性樹脂組合物。

【0070】 本發明所記載之半固化片也可稱之為預浸料，其也可以是將

如上述的樹脂膠液浸漬基材，接著對其進行加熱烘乾以除去有機溶劑並部分固化基材內的樹脂組合物，便得到半固化片。在本發明中前述基材也可以稱之為增強材料。

【0071】 理想地，前述基材為有機纖維、碳纖維或無機纖維製得的紡織物或無紡織物。

【0072】 理想地，前述有機纖維包含芳綸纖維，如杜邦公司的 Kevlar 纖維。

【0073】 對無機纖維製得紡織物或無紡織物無特別的限定，理想地，前述無機纖維製得紡織物或無紡織物的成分中包含有重量比 50~99.9%（例如 50%、55%、58%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、88%、90%、95%或 99%）的 SiO_2 、重量比 0~30%（例如 0%、5%、10%、15%、20%、25%或 30%）的 CaO 、重量比 0~20%（例如 0%、5%、10%、15%或 20%）的 Al_2O_3 、重量比 0~25%（例如 0%、5%、10%、15%、20%或 25%）的 B_2O_3 、及重量比 0~5%（例如 0%、0.5%、1%、2%、3%、4%或 5%）的 MgO ，並不侷限於以上組分。理想地，前述基材（增強材料）理想為編製纖維布，可選為 E-Glass、T-Glass、NE-Glass、L-Glass，Q-Glass、D-Glass，特別理想為 NE-Glass。對使用的基材的厚度也沒有特別的限定。

【0074】 用來浸漬上述基材的樹脂含量，理想為使得半固化中的樹脂含量的 30 質量%或更高，例如 30 質量%、35 質量%、40 質量%、50 質量%、60 質量%或更高。由於基材的介電常數往往要高於樹脂組合物，為了降低由這些半固化片製得的層壓板的介電常數，樹脂組合物成分在半固化片中的含量理想於上述含量。

【0075】 理想地，上述之半固化片的乾燥溫度為 80~200°C，例如 80°C、90°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、170°C、190°C 或 200°C 等；前述乾燥時間為 1~30 min，例如 1 min、5 min、8 min、13 min、17 min、21 min、24 min、28 min 或 30 min 等。

【0076】 另一方面，本發明提供一種層壓板，前述層壓板包含至少一張如上述之半固化片。

【0077】 另一方面，本發明提供一種覆金屬箔層壓板，前述覆金屬箔層壓板包含一張或至少兩張疊合的如上述之半固化片，以及位於疊合後之半固化片的一側或兩側的金屬箔。

【0078】 理想地，前述金屬箔為銅箔。理想地，前述銅箔為電解銅箔或壓延銅箔，其表面粗糙度小於 5 微米，例如小於 4 微米、小於 3 微米、小於 2 微米、小於 1 微米、小於 0.8 微米、小於 0.5 微米等。可以改善及提高層壓板材料在高頻高速印製線路板使用的訊號損失。

【0079】 同時，為了提高銅箔半固化片一面的黏合力，進一步理想地，前述銅箔使用矽烷偶聯劑進行化學處理，所用的矽烷偶聯劑為環氧基矽烷偶聯劑、乙烯基矽烷偶聯劑或丙烯酸酯基矽烷偶聯劑中的一種或至少兩種的混合物。

【0080】 另一方面，本發明提供一種高頻高速電路板，前述高頻高速電路板包含一張或至少兩張疊合的如上述之半固化片。

【0081】 具體地，本發明前述高速電路板係藉由以下方法製得的：
重疊至少一張如上述之半固化片，在重疊半固化片的上下兩側放置銅箔，進行層壓成型製備得到。前述重疊理想為採用自動堆疊操作，從而使

工藝操作更加簡便。

【0082】 前述層壓成型理想為真空層壓成型，真空層壓成型可以藉由真空層壓機實現。前述層壓的時間為 70~120min，例如 70min、75min、80min、85min、90min、95min、100min、105min、110min、115min 或 120min 等；前述層壓的溫度為 180~220°C，例如 180°C、185°C、190°C、195°C、200°C、205°C、210°C、215°C 或 220°C；前述層壓的壓力為 20~60 kg/cm²，例如 20 kg/cm²、25 kg/cm²、30 kg/cm²、35 kg/cm²、40 kg/cm²、45 kg/cm²、50 kg/cm²、55 kg/cm²、58 kg/cm² 或 60 kg/cm² 等。

【0083】 用本發明前述的方法製備出的電子電路基材韌性佳，且保持了玻璃轉化溫度高、吸水率低、介電性能優異和優異的耐濕熱性等優點，非常適合高多層印製電路板加工使用。

【0084】 此外，為了進一步提高材料在高頻高速領域的應用，在本發明的覆銅箔層壓板生產中，使用的銅箔，可以選擇電解銅箔或壓延銅箔，其表面粗糙度小於 5 微米，可以改善及提高層壓板材料在高頻高速印刷線路板使用的訊號損失；同時，為了提高銅箔半固化片一面的黏合力，前述銅箔亦可以使用矽烷偶聯劑進行化學處理，所用的矽烷偶聯劑為環氧基矽烷偶聯劑、乙烯基矽烷偶聯劑及丙烯酸酯基矽烷偶聯劑中的一種或多種的混合物，目的係提供銅箔和基材之結合力，防止在印刷線路板使用過程中發生掉線、掉焊盤等風險。

【發明之效果】

【0085】 與先前技術相比，本發明至少具有如下功效：

【0086】 採用本發明前述之烯烴樹脂作為可溶性的多官能乙烯基芳

香族共聚物的交聯劑，樹脂組合物固化後交聯密度大，可提供電路基板的高玻璃轉化溫度；此外明顯改善可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物固化後的脆性，所製備的電路基板韌性較佳，改善 PCB 的鑽孔加工性，有利於提高高多層印製電路板之可靠性，此外，前述之烯烴樹脂的分子不含極性基團，可保證電路基板低吸水率及優異的介電性能，總之，採用前述的烯烴樹脂和可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物的樹脂組合物製備的電路基板的韌性佳，且保持高的玻璃轉化溫度、低的吸水率、優異的介電特性和耐濕熱性等優點，適合高頻高速印製線路板領域使用，並適合於多層印製線路板加工。

【實施方式】

【0087】 下面藉由具體實施方式來進一步說明本發明的技術手段。所屬技術領域中具有通常知識者應該明瞭，下述實施例僅僅係幫助理解本發明，不應視為對本發明的具體限制。

【0088】 製備例 1

將乙烯基苯 0.481 莫耳(68.4mL)、乙基乙烯基苯 0.0362 莫耳(5.16mL)、1-氯乙烯基苯(40mmol)的二氯乙烷溶液(濃度：0.634mmol/mL) 63mL、溴化四正丁基銨(1.5mmol)的二氯乙烷溶液(濃度：0.135mmol/mL) 11mL、及二氯乙烷 500mL 投入到 1000mL 的燒瓶內，在 70°C 下添加 1.5mmol 的 SnCl_4 的二氯乙烷溶液(濃度：0.068mmol/mL) 1.5mL，反應時間 1 小時。藉由用氮氣進行發泡的少量甲醇終止聚合反應後，在室溫下降反應混合液投入大量的甲醇中，使聚合物析出，用甲醇清洗得到的聚合物，進行過濾、乾燥、稱量，得到共聚物 VOD-A 共 54.6g (收率 49.8wt%)。

所得之聚合物 VOD-A 的 M_w 為 4180， M_n 為 2560， M_w/M_n 為 1.6。藉由日本電子製造的 JNM-LA600 型核磁共振分光裝置測得聚合物 VOD-A 含有 52 莫耳%來自二乙烯基苯的結構單元，48 莫耳%來自乙基乙烯基苯的結構單元。此外可知，共聚物 VOD-A 中存在茛滿結構。茛滿結構的存在量相對於全部單體之結構單元的 7.5 莫耳%。而且，相對於上述通式 (a_1) 及 (a_2) 所示結構單元的總量，通式 (a_1) 所示結構單元的莫耳分率為 0.99。

共聚物 VOD-A 可溶於甲苯、二甲苯、THF、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿，未發現凝膠生成。

【0089】 製備例 2

將乙烯基苯 0.481 莫耳 (68mL)、乙基乙烯基苯 0.362 莫耳 (52mL)、1-氯乙烯基苯 (30mmol) 的二氯乙烷溶液 (濃度: 0.634mmol/mL) 47mL、氯化四正丁基銨 (2.25mmol) 的二氯乙烷溶液 (濃度: 0.035mmol/mL) 65mL、及二氯乙烷 500mL 投入到 1000mL 的燒瓶內，在 70°C 下添加 1.5mmol 的 $SnCl_4$ 的二氯乙烷溶液 (濃度: 0.068mmol/mL) 22mL，反應時間 1 小時。藉由用氮氣進行發泡的少量甲醇終止聚合反應後，在室溫下降反應混合液投入大量的甲醇中，使聚合物析出，用甲醇清洗得到之聚合物，進行過濾、乾燥、稱量，得到共聚物 VOD-B 共 67.4g (收率 61.4wt%)。

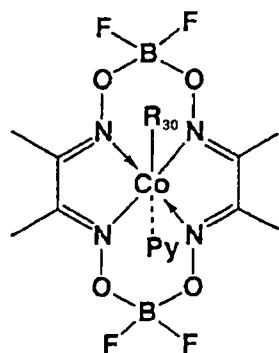
所得之聚合物 VOD-B 的 M_w 為 7670， M_n 為 3680， M_w/M_n 為 2.1。藉由日本電子製造的 JNM-LA600 型核磁共振分光裝置測得聚合物 VOD-B 含有 51 莫耳%來自二乙烯基苯的結構單元，49 莫耳%來自乙基乙烯基苯的結構單元。此外可知，共聚物 VOD-B 中存在茛滿結構。茛滿結構的存在量相對於全部單體之結構單元的 7.5 莫耳%。而且，相對於上述通式 (a_1) 及

(a2) 所示結構單元的總量，通式 (a1) 所示結構單元的莫耳分率為 0.99。

共聚物 VOD-B 可溶於甲苯、二甲苯、THF、二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿，未發現凝膠生成。

【0090】 製備例 3

將乙烯基苯 0.0481 莫耳 (6.84 mL)、乙基乙烯基苯 0.0362 莫耳 (5.16 mL)、下列通式(a₅)



式 (a₅)

(式中,R₃₀ 為異丙基,Py 為吡啶基)

所示鈷系鏈轉移劑 12.0mg 及四氫呋喃 150ml 投入 300ml 燒瓶中,50°C 下再加入 2,2'-偶氮雙 (2,4-二甲基戊腈) 反應 72 小時。在室溫下降反應混合液投入大量的甲醇中，使聚合物析出，用甲醇清洗得到之聚合物，進行過濾、乾燥、稱量，得到共聚物 VOD-C 共 3.15g (收率 28.7wt%)。

所得之聚合物 VOD-C 含有凝膠，故僅溶於 THF 溶劑，其 Mw 為 94600，Mn 為 12800，Mw/Mn 為 7.4。藉由日本電子製造的 JNM-LA600 型核磁共振分光裝置測得聚合物 VOD-C 含有 58 莫耳%來自二乙烯基苯的結構單元，42 莫耳%來自乙基乙烯基苯的結構單元。此外可知，共聚物 VOD-C 中不含茚滿結構。而且，相對於上述通式 (a₁) 及 (a₂) 所示結構單元的總量，通式 (a₁) 所示結構單元的莫耳分率為 0.25。

【0091】 表 1 所示為實施例及比較例所用原料。

表 1

製造廠商	產品名稱或型號	材料描述
自製	共聚物 VOD-A	多官能乙烯基芳香族共聚物
自製	共聚物 VOD-B	多官能乙烯基芳香族共聚物
自製	共聚物 VOD-C	多官能乙烯基芳香族共聚物
Sartomer 公司	Ricon 100	苯乙烯-丁二烯共聚物 (Mn:4500，1,2-乙烯基含量 70%)
Sartomer 公司	Ricon 181	苯乙烯-丁二烯共聚物 (Mn:3200，1,2-乙烯基含量 30%)
Sartomer 公司	Ricon 250	苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯共聚物 (Mn:5300，1,2-乙烯基含量大於 70%)
Sartomer 公司	Ricon 130MA8	馬來酸酐化的聚丁二烯 (Mn:3100，1,2-乙烯基含量約 30%)
Kraton 公司	D4272	苯乙烯-丁二烯共聚物 (苯乙烯含量為 53%，1,2-乙烯基含量大於 35%)
雅寶公司	BT-93W	乙撐雙四溴鄰苯二甲醯亞胺
三菱瓦斯	OPE-2ST-1	乙烯基改性聚苯醚
旭化成	H1041	氫化苯乙烯丁二烯嵌段共聚物
新橋化工	DCP	過氧化二異丙苯
Admatechs	S0- C2	D50：0.5um 的球矽
Nittobo	2116NE	NE-glass 玻璃纖維布

【0092】 實施例 1

將 80.0 重量份的多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A，20.0 重量份的苯乙烯-丁二烯共聚物 Ricon 100(Sartomer 公司，苯乙烯含量 25%)，3.0 重量份的自由基引發劑 DCP，25 重量份的溴阻燃劑 BT-93W，60 重量份的矽微粉 S0-C2，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。用 NE-玻纖布（Nittobo，型號 2116NE）浸潤樹脂膠液，過夾軸控製適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 的半固化片。將 6 張 2116 半固化片和 12 張 2116 半固化片分別重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力為 50kg/cm²，固化溫度為 200℃，製得兩種厚度規格

(6*2116-0.76mm 板用於測試綜合性能，12*2116-1.52mm 厚板用於測試機械性能) 的高速電路基板。

測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0093】 實施例 2

如同實施例 1 的製法，但多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A 和苯乙烯-丁二烯共聚物 Ricon 100 的配比有所變化，由原來重量比 80:20 變為 50:50。

測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0094】 實施例 3

如同實施例 1 的製法，但烯烴樹脂的成分，以苯乙烯-丁二烯共聚物 Ricon 181(Sartomer 公司，苯乙烯含量 28%)取代。測試所製成的銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0095】 實施例 4

如同實施例 1 的製法，但烯烴樹脂的成分，以苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯共聚物 Ricon 250(Sartomer 公司，苯乙烯含量 35%)取代。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0096】 實施例 5

如同實施例 4 的製法，但多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A 和苯乙烯-丁二烯-二乙烯基苯共聚物 Ricon 250 的配比有所變化，由原來重量比 80:20 變為 50:50。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0097】 實施例 6

如同實施例 1 的製法，但多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A 和苯乙烯-丁二烯共聚物 Ricon 100 的配比有所變化，由原來重量比 80:20 變為 13:87。

測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0098】 實施例 7

如同實施例 1 的製法，但多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A 和苯乙烯-丁二烯共聚物 Ricon 100 的配比有所變化，由原來重量比 80:20 變為 93: 7。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0099】 實施例 8

如同實施例 1 的製法，但多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A，以多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-B 取代。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 2。

【0100】 比較例 1

將 100 重量份的多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A，3.0 重量份的自由基引發劑 DCP，25 重量份的溴阻燃劑 BT-93W，60 重量份的矽微粉 S0-C2，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。用 NE-玻纖布（Nittobo，型號 2116NE）浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 的半固化片。將 6 張 2116 半固化片和 12 張 2116 半固化片分別重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力為 50kg/cm^2 ，固化溫度為 200°C ，製得兩種厚度規格（6*2116-0.76mm 板用於測試綜合性能，12*2116-1.52mm 厚板用於測試機械性能）的高速電路基板。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 3。

【0101】 比較例 2

將 80.0 重量份的多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-C，20.0 重量份的苯乙烯-丁二烯共聚物 Ricon 100(Sartomer 公司，苯乙烯含量 25%)，3.0 重量份

的自由基引發劑 DCP，25 重量份的溴阻燃劑 BT-93W，60 重量份的矽微粉 S0-C2，溶解於四氫呋喃與甲苯的混合溶劑中，並調節至適合黏度。用 NE-玻纖布（Nittobo，型號 2116NE）浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 的半固化片。將 6 張 2116 半固化片和 12 張 2116 半固化片分別重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力為 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度為 200°C ，製得兩種厚度規格（6*2116-0.76mm 板用於測試綜合性能，12*2116-1.52mm 厚板用於測試機械性能）的高速電路基板。

測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 3。

【0102】 比較例 3

將 48 重量份的多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A，12 重量份的乙烯基改性聚苯醚樹脂 OPE-2ST-1，40 重量份的氫化苯乙烯丁二烯嵌段共聚物 H1041，3.0 重量份的自由基引發劑 DCP，25 重量份的溴阻燃劑 BT-93W，60 重量份的矽微粉 S0-C2，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。用 NE-玻纖布（Nittobo，型號 2116NE）浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 的半固化片。將 6 張 2116 半固化片和 12 張 2116 半固化片分別重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力為 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度為 200°C ，製得兩種厚度規格（6*2116-0.76mm 板用於測試綜合性能，12*2116-1.52mm 厚板用於測試機械性能）的高速電路基板。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 3。

【0103】 比較例 4

將 80 重量份的多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A，20 重量份的端(甲基)丙烯酸基的籠型倍半矽氧烷 A，3.0 重量份的自由基引發劑 DCP，25 重量份的溴阻燃劑 BT-93W，60 重量份的矽微粉 S0-C2，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。用 NE-玻纖布（Nittobo，型號 2116NE）浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 的半固化片。將 6 張 2116 半固化片和 12 張 2116 半固化片分別重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力為 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度為 200°C ，製得兩種厚度規格（6*2116-0.76mm 板用於測試綜合性能，12*2116-1.52mm 厚板用於測試機械性能）的高速電路基板。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 3。

【0104】 比較例 5

將 80.0 重量份的多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A，20.0 重量份的苯乙烯-丁二烯共聚物 D4272(Kraton 公司，苯乙烯含量 53%)，3.0 重量份的自由基引發劑 DCP，25 重量份的溴阻燃劑 BT-93W，60 重量份的矽微粉 S0-C2，溶解於甲苯溶劑中，並調節至適合黏度。用 NE-玻纖布（Nittobo，型號 2116NE）浸潤樹脂膠液，過夾軸控制適合單重，並在烘箱中乾燥，除去甲苯溶劑，製得 2116 的半固化片。將 6 張 2116 半固化片和 12 張 2116 半固化片分別重疊，上下兩面配以 1OZ 厚度的銅箔，在壓機中真空層壓固化 120min，固化壓力為 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ ，固化溫度為 200°C ，製得兩種厚度規格（6*2116-0.76mm 板用於測試綜合性能，12*2116-1.52mm 厚板用於測試機械性能）的高速電路基板。

測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 3。

【0105】 比較例 6

如同比較例 5 的製法，但烯烴樹脂的成分，以馬來酸酐化的聚丁二烯 Ricon 130MA8 (Sartomer 公司，苯乙烯含量 35%)取代。測試所製成之銅箔基板的物性，其結果詳見表 3。

【0106】 表 2

原料和性能	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
共聚物 VOD-A	80	50	80	80	50	13	93	
共聚物 VOD-B								80
共聚物 VOD-C								
Ricon 100	20	50				87	7	20
Ricon 181			20					
Ricon 250				20	50			
Ricon 130MA8								
D4272								
OPE-2ST-1								
H1041								
籠型倍半矽 氧烷 A								
DCP	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
BT-93W	25	25	25	25	25	25	25	25
S0-C2	60	60	60	60	60	60	60	60
Tg-DMA(°C)	293.3	269.6	292.2	294.3	272.2	213.2	292.6	291.2
Td-5%loss (°C)	416.2	415.3	416.3	413.2	416.3	417.3	416.5	414.2
PCT 吸水率 (%)	0.14	0.15	0.15	0.16	0.16	0.15	0.15	0.14
介電常數 (10GHz)	3.40	3.41	3.40	3.41	3.40	3.41	3.41	3.40
介質損耗因 數(10GHz)	0.0020	0.0021	0.0019	0.0021	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
擺錘衝擊強 度 (kJ/m ²)	63.547	65.368	64.589	64.201	65.365	66.175	62.751	64.547
落錘衝擊韌	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

性								
PCT	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s

【0107】 表 3

原料和性能	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
共聚物 VOD-A	100		48	80	80	80
共聚物 VOD-B						
共聚物 VOD-C		80				
Ricon 100		20				
Ricon 181						
Ricon 250						
Ricon 130MA8						20
D4272					20	
OPE-2ST-1			12			
H1041			40			
籠型倍半矽氧烷 A				20		
DCP	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
BT-93W	25	25	25	25	25	25
S0-C2	60	60	60	60	60	60
Tg-DMA(°C)	291.6	210.3	202.6	289.3	288.2	285.3
Td-5%loss (°C)	416.2	360.2	412.3	414.2	413.3	410.3
PCT 吸水率(%)	0.14	0.15	0.25	0.15	0.14	0.15
介電常數(10GHz)	3.40	3.40	3.43	3.55	3.41	3.54
介質損耗因數(10GHz)	0.0020	0.0020	0.0030	0.0050	0.0021	0.0052
擺錘衝擊強度 (kJ/m ²)	45.687	58.654	55.501	54.632	46.598	52.132
落錘衝擊韌性	△	○	○	○	△	○
PCT	>300s	10s; 分層	2s; 分層	>300s	>300s	>300s

【0108】 以上特性的測試方法如下：

【0109】 (1)玻璃轉化溫度(Tg)：根據動態熱機械分析法(DMA)，按照 IPC-TM-650 2.4.24.4 所規定的 DMA 方法進行測定層壓板的 Tg。

【0110】 (2)熱分解溫度溫度(Td-5%loss)：根據熱重分析法 (TGA)，按照 IPC-TM-650 2.4.24.6 所規定的 TGA 方法進行測定層壓板的 5%熱失重時的溫度 Td。

【0111】 (3)PCT 吸水率：將覆銅板表面的銅箔蝕刻後，將基材烘乾

稱量原始重量，再將基板放置壓力鍋中，在 120°C、150KPa 條件下，處理兩個小時，取出用乾布擦乾，稱量吸水後的樣品重量，PCT 吸水率為（蒸煮後重量-蒸煮前重量）/蒸煮前重量。

【0112】 (4)介電常數 D_k 和介電損耗因數 D_f ：根據分離介質柱諧振腔 SPDR（Split Post Dielectric Resonator）方法測試，測試頻率為 10GHz。

【0113】 (5)擺錘衝擊強度：使用簡支梁非金屬材料擺錘式衝擊試驗機，將約 1.6mm 的層壓板製成 120mm*10mm 帶缺口樣品數條（缺口深度 2mm），擺錘以 3.8m/s 的速度衝擊樣品，樣品斷裂後，讀取擺錘式衝擊試驗機的吸收功，最後計算出擺錘衝擊強度。

【0114】 (6)落錘衝擊韌性：使用落錘衝擊儀，衝擊儀落錘高度 100cm，下落重錘重量為 1Kg，韌性好壞評價：十字架清晰，說明產品韌性越佳，以字元◎表示；十字架模糊，說明產品的韌性差、脆性大，以字元△表示；十字架清晰程度介於清晰和模糊之間，說明產品之韌性一般，以字元○表示。

【0115】 (7) PCT：將覆銅板表面的銅箔蝕刻後，將基板放置壓力鍋中，在 120°C、150KPa 條件下，處理兩個小時，後浸漬於 288°C 的錫爐中，當基材分層時，記錄相應時間；當基板在錫爐中超過 5min 還沒出現氣泡或分層時即可結束評價。

【0116】 物性分析：

從表 2 和表 3 的物性資料對比可知，比較例 1 中，採用多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A 自固化後，基材的玻璃轉化溫度較高、電性能較佳、吸水率較低，但其韌性極差；比較例 2 中使用多官能乙烯基芳香族共聚物

VOD-C，在該共聚物中相對於通式（ a_1 ）及（ a_2 ）所示結構單元的總量，通式（ a_1 ）所示結構單元的莫耳分率為 0.25，即 $(a_1)/[(a_1)+(a_2)]=0.25$ ，此時，基材的耐熱性降低，此外韌性較差；比較例 3 中，加入氫化苯乙烯丁二烯嵌段共聚物後，基材的韌性得到一定改善，但玻璃轉化溫度明顯降低，且出現分層爆板，耐濕熱性較差；而比較例 4 中，引入端(甲基)丙烯鹽基的籠型倍半矽氧烷 A 作為交聯劑，由於其極性較大，介電性能較差。比較例 5 中，使用的苯乙烯-丁二烯共聚物中苯乙烯含量高於 50%，導致基材的韌性顯著降低；比較例 6 中，使用馬來酸酐化的聚丁二烯 Ricon 130MA8，此種聚烯烴樹脂具有極性結構，使得其製備得到的基材的介電性能變差，韌性也有所降低。實施例 1~8 中採用烯烴樹脂(苯乙烯-丁二烯共聚物)作為多官能乙烯基芳香族共聚物 VOD-A/VOD-B，固化後基材具有良好的韌性，且保持了其高的玻璃轉化溫度、低的吸水率、優異的介電特性和耐濕熱性。

【0117】 如上述，與一般的層壓板相比，本發明之電路基板具有良好的韌性，且保持了其高的玻璃轉化溫度、低的吸水率、優異的介電特性和耐濕熱性。

【0118】 申請人聲明，本發明藉由上述實施例而說明本發明之熱固性樹脂組合物及使用其製作之半固化片與覆銅箔層壓板，但本發明並不侷限於上述實施例，即不意味著本發明必須依賴上述實施例才能實施。該領域中具有通常知識者應該明瞭，對本發明的任何改進，對本發明產品各原料的均等置換及輔助成分的添加、具體方式的選擇等，均落在本發明的保護範圍和公開範圍之內。

【符號說明】

(無)

I658083

發明摘要

※ 申請案號：106140387

※ 申請日：106/11/21

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

一種熱固性樹脂組合物及使用其製作的半固化片與覆金屬箔層壓板

【中文】

本發明提供一種熱固性樹脂組合物及使用其製作之半固化片與覆金屬箔層壓板，前述熱固性樹脂組合物包含(A)成分：溶劑可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物，係具有來自於包含二乙烯基芳香族化合物(a)及乙基乙烯基芳香族化合物(b)的單體的結構單元的多官能乙烯基芳香族共聚物；和(B)成分：選自數均分子量為500~10000的含有10~50%重量比的苯乙烯結構的烯烴樹脂，且其分子中含有1,2位元加成的丁二烯結構。本發明之熱固性樹脂組合物製作的半固化片及覆銅箔層壓板具有良好的韌性，且保持了其高的玻璃轉化溫度、低的吸水率、優異的介電特性和耐濕熱性，適合高頻高速印製線路板領域使用，並適合於多層印製線路板加工。

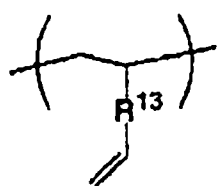
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

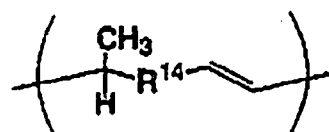
【本代表圖之符號簡單說明】：無。

申請專利範圍

1. 一種熱固性樹脂組合物，其特徵係，前述熱固性樹脂組合物包含（A）成分：溶劑可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物，該共聚物係具有來自於包含二乙烯基芳香族化合物（a）及乙基乙烯基芳香族化合物（b）的單體的結構單元的多官能乙烯基芳香族共聚物，含有大於等於 20 莫耳 % 來自於二乙烯基芳香族化合物（a）的重複單元，且下述式（a₁）及（a₂）所示的來自二乙烯基芳香族化合物（a）的含有乙烯基的結構單元的莫耳分率滿足 $(a_1)/[(a_1)+(a_2)] \geq 0.5$ ，且用凝膠滲透層析儀測定的聚苯乙烯換算的數均分子量 M_n 為 600~30000，重均分子量 M_w 與數均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 小於等於 20.0，



式（a₁）



式（a₂）

且，R₁₃ 為碳原子數 6~30 的芳香族烴基，R₁₄ 為碳原子數 6~30 的芳香族烴基；和

（B）成分：選自數均分子量為 500~10000 的含有 10~50%重量比的苯乙烯結構的烯烴樹脂，且其分子中含有 1,2 位元加成的丁二烯結構；其中 1,2-位加成的丁二烯重量比含量不小於 20%；

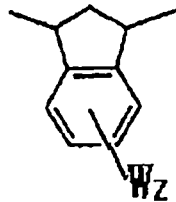
在前述熱固性樹脂組合物中，相對於（A）成分及（B）成分的總和，

（A）成分的混配量為 10~98 wt%，（B）成分的混配量為 2~90 wt%。

2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述烯烴樹脂為丁二烯-苯乙烯共聚物及/或丁二烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述可溶性的多官能乙烯基芳香族共聚物的主鏈骨架中具有下述通式

(a3) 所示的茚滿結構



式 (a3)

- 且，W 表示飽和或不飽和的脂肪族烴基或芳香族烴基或稠合於苯環的芳香環或取代芳香環，Z 為 0~4 的整數。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的數均分子量 M_n 為 600~10000。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的數均分子量分佈 M_w/M_n 的值小於等於 15。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物的金屬離子含量為各金屬離子含量之和小於等於 500 ppm。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，(A)成分為下述的可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物：在多官能乙烯基芳香族共聚物中，含有來自乙基乙烯基芳香族化合物 (b) 以外的單乙烯基芳香族化合物 (c) 的結構單元。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，除了 (A) 成分和 (B) 成分外，亦含有作為 (C) 成分的引發劑，以 (A)

成分+ (B) 成分為 100 重量份計算，(C) 成分的用量為 0.1~10 重量份。

9. 如申請專利範圍第 8 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述 (C) 成分引發劑的半衰期溫度 $t_{1/2}$ 不小於 130°C；前述引發劑為自由基引發劑。
10. 如申請專利範圍第 8 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述引發劑選自過氧化二異丙苯、過氧化苯甲酸叔丁酯、2,5-二(2-乙基己醯過氧)-2,5-二甲基己烷、二-(叔丁基過氧異丙基)苯、過氧化(2,4-二氯苯甲醯)、2,5-二甲基-2,5-雙(叔丁基過氧)己烷、過氧化-2-乙基己基碳酸叔丁酯、2,5-二甲基-2,5-雙(叔丁基過氧)-3-己炔、4,4-二(叔丁基過氧化)戊酸丁酯、1,1-雙(叔丁基過氧化)-3,3,5-三甲基環己烷、3,3,5,7,7-五甲基-1,2,4-三氧雜環庚烷、二叔丁基過氧化物或叔丁基過氧化異丙苯所成群中的一種或至少兩種的組合。
11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂組合物亦包含填料，前述填料包含有機填料及/或無機填料。
12. 如申請專利範圍第 11 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述無機填料選自結晶型二氧化矽、熔融二氧化矽、球形二氧化矽、空心二氧化矽、玻璃粉、氮化鋁、氮化硼、碳化矽、碳化矽鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂、二氧化鈦、鈦酸鋁、鈦酸鋇、氧化鋅、氧化鋇、氧化鋁、氧化鈹、氧化鎂、硫酸鋇、滑石粉、黏土、矽酸鈣、碳酸鈣或雲母中的一種或至少兩種的組合；

前述有機填料選自聚四氟乙烯粉末、聚苯硫醚、聚醚醯亞胺、聚苯醚或聚醚砜粉末中的一種或至少兩種的組合。

13. 如申請專利範圍第 1 或 2 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述熱固性樹脂組合物亦包含阻燃劑，前述阻燃劑可以為含溴阻燃劑或無鹵阻燃劑。
14. 如申請專利範圍第 13 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述含溴阻燃劑為十溴二苯醚、十溴二苯乙烷、乙撐雙四溴鄰苯二甲醯亞胺或溴化聚碳酸酯中的一種或至少兩種的組合；
前述無鹵阻燃劑為含磷無鹵阻燃劑、含氮無鹵阻燃劑及含矽無鹵阻燃劑中的一種或至少兩種的組合。
15. 如申請專利範圍第 13 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，前述無鹵阻燃劑為三(2,6-二甲基苯基)膦、10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物、2,6-二(2,6-二甲基苯基)膦基苯或 10-苯基-9,10-二氫-9-氧雜-10-膦菲-10-氧化物、苯氧基膦氮化合物、磷酸酯或聚磷酸酯中的一種或至少兩種的組合。
16. 如申請專利範圍第 13 項所記載之熱固性樹脂組合物，其中，以成分 (A) + (B) 為 100 重量份計，前述阻燃劑的用量為 5~80 重量份。
17. 一種樹脂膠液，其特徵係，其係將如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項所記載之樹脂組合物溶解或分散在溶劑中得到。
18. 一種半固化片，其特徵係，前述半固化片包含基材及藉由含浸乾燥後附著於基材上的如申請專利範圍第 1 至 16 項中任一項所記載之熱固性樹脂組合物。

19. 如申請專利範圍第18項所記載之半固化片，其中，前述基材為有機纖維、碳纖維或無機纖維製得的紡織物或無紡織物。
20. 一種層壓板，其特徵係，前述層壓板包含至少一張如申請專利範圍第19項所記載之半固化片。
21. 一種覆金屬箔層壓板，其特徵係，前述覆金屬箔層壓板包含一張或至少兩張疊合的如申請專利範圍第18項所記載之半固化片，以及位於疊合後之半固化片的一側或兩側的金屬箔。
22. 一種高頻高速電路板，其特徵係，前述高頻高速電路板包含一張或至少兩張疊合的如申請專利範圍第18項所記載之半固化片。