

93年6月16日

修正

I257525

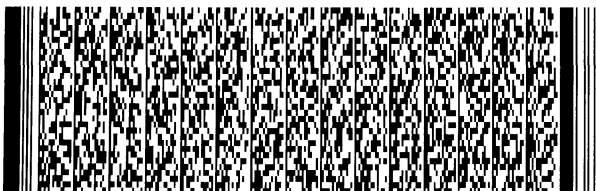
申請日期： 89.12.15	IPC分類
申請案號：89126878	G703F 5/00 93.6.17

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

修正  
補充

一、 發明名稱	中文	感光型磷酯化酚醛樹脂
	英文	Photosensitive phosphorylated phenol-formaldehyde resin
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 卓景生 2. 張信貞 3. 鄧宛容
	姓名 (英文)	1. Ching-Sheng Cho 2. Shinn-Jen Chang 3. Wan-Jung Teng
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC 2. 中華民國 ROC 3. 中華民國 ROC
	住居所 (中文)	1. 新竹市光復路二段321號 2. 新竹市光復路二段321號 3. 新竹市光復路二段321號
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或姓名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 ROC
	住居所 (營業所) (中文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
代表人 (英文)	1.	



申請日期：	IPC分類
申請案號： 89126878	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	4. 陳俊吉
	姓名 (英文)	4. Jiun-Ji Chen
	國籍 (中英文)	4. 中華民國 ROC
	住居所 (中文)	4. 新竹市光復路二段321號
	住居所 (英文)	4.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



## 一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

無

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

## 【發明領域】

本發明有關於一種新穎之感光型磷酯化酚醛樹脂及其製法，此磷酯化酚醛樹脂除具紫外線可硬化特性及鹼液可溶特性外，並兼具難燃及接著促進功能。

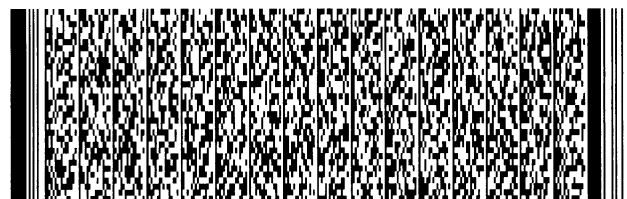
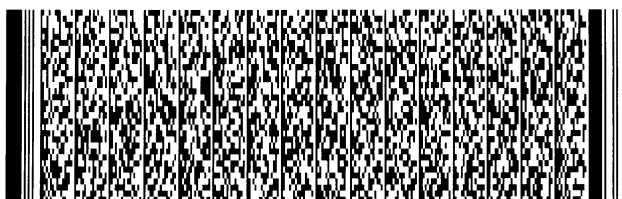
## 【發明背景】

感光樹脂由於無溶劑排放，既安全又不污染環境；硬化時間短，生產效率高；以及設備體積小，占地面積少，投資成本低等省資源、省能源之優點，已被廣泛應用於塗料、接著劑、印刷油墨、印刷用樹脂板、印刷電路板及半導體元件等領域中。近年來，由於電路板及電子元件的製程條件日趨嚴苛，以及新製程陸續開發，故對感光樹脂之複合積集功能的需求日益增高，其中相當重要的需求功能為須具有難燃特性，以及對金屬或其他基材之良好接著性。

傳統賦予感光樹脂組成物難燃性之方式大多藉由添加鹵素難燃劑來達成，但此類方式有相當多缺點，以特別常使用之溴化環氧樹脂為例，雖對抑燃具有相當的效果，但會產生具有腐蝕性和毒性的溴化氫氣體，發煙量大，且有產生戴奧辛的疑慮。

另一類被使用之難燃劑為磷系難燃劑，其具有低毒、低煙、加工性佳、添加量少且與樹脂的相容性好等優點，故已成為必然的發展趨勢。此外，含磷化合物並具有可增進樹脂與金屬或其他基材間之接著之特性。

在日本特開平 9-328571 中，將芳香族有機磷酸酯化合物添加於熱塑性樹脂配方中，可製得具有良好難燃性、耐



## 五、發明說明 (2)

熱性及耐衝擊性的樹脂組成物。

在日本特開平 2-153902 中，將含磷壓克力單體添加於環氧壓克力系感光樹脂配方中，可提高樹脂之接著性質。

在日本特開平 2-003454 中，將磷酸酯感光型單體添加於用作印刷電路板之防焊及電鍍阻劑之環氧壓克力系光硬化性塗料配方中，以提高接著性質。

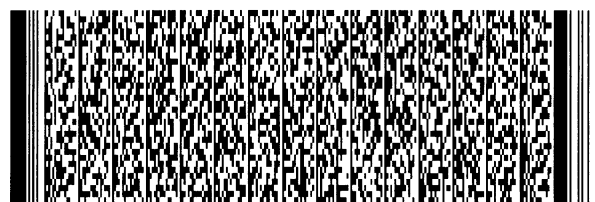
前述專利，將經感光基化學改質之含磷感光型單體加入樹脂配方中，其目的除為降低樹脂的黏度外，主要是為了大幅提升樹脂與基材間的接著強度，惟小分子型的磷化合物容易在材料中遷移與揮發，而導致整體物性及難燃效果降低，且含磷感光單體對皮膚具刺激性，其添加量不能太多，因之其在難燃領域方面之實際應用受到限制。

此外，在含磷環氧壓克力系感光樹脂系統中有如下之專利揭示，在美國 US 5512607 中，先將具有不飽合基之羧酸與 Cresol novolak 型環氧樹脂之部份環氧基反應，剩餘之環氧基再與磷酸(酯)和三級胺反應，合成具有四銨磷酯基之感光性環氧樹脂。而在日本特開平 7-157711 中，將經磷酸改質之環氧樹脂與具不飽和基之羧酸單體反應合成水溶性塗料組成物。

## 【發明概述】

本發明之目的為提供一種新穎之紫外線可硬化及鹼液可溶的感光型磷酯化酚醛樹脂。

本發明之另一目的為提供一種具難燃及接著促進功能之感光型磷酯化酚醛樹脂，以解決傳統感光樹脂配方中使用鹵素系難燃劑造成之環境污染問題，並同時提升感光樹



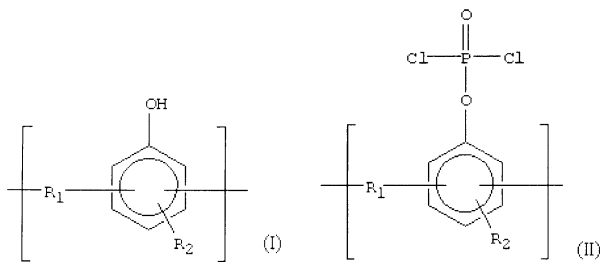
## 五、發明說明 (3)

脂與基材間的接著性質。

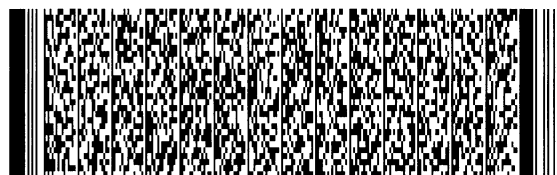
為了達到本發明之上述與其他目的，本發明之新穎感光型磷酯化酚醛樹脂，其特徵在於1分子中具有至少2個磷酯基團，且每個磷酯基團至少接有1個感光型官能基；其製法係將酚醛類樹脂與磷醯氯( $\text{POCl}_3$ )反應，生成磷酯化酚醛樹脂，然後再將之與1分子中具有1個羥基和至少1個未飽和雙鍵之感光型化合物進行脫氯化氫反應，將感光基導入樹脂中，然後再將殘留之未反應磷醯氯基水解為磷酸基而得。

## 【發明詳細說明】

根據本發明之製法，首先將具有如式(I)單體之酚醛樹脂與磷醯氯進行脫氯化氫反應，以形成一包含如下式(II)重複單元之具有磷醯氯基之酚醛樹脂，其中 $R_1$ 為 $C_{1-10}$ 烷撐或 $C_{6-10}$ 環脂族環； $R_2$ 為氫或甲基。



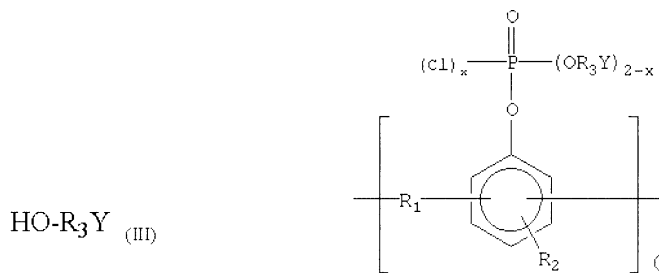
依據本發明，上述磷醯氯相對於酚醛類樹脂的用量並沒有一定的限制。較佳的用量是磷醯氯的莫耳數為具有式(I)單體之該酚醛類樹脂之酚基當量的0.5至1.3倍。



五、發明說明 (4)

此外，適用於本發明之酚醛類樹脂並無特別限制，只要是利用磷醯氯可使此酚醛類樹脂進行磷酯化反應者即可。具體的酚醛類樹脂例子如：酚型酚醛樹脂，醛型酚醛樹脂，以及環脂族型酚醛樹脂。

接下來，將上述具磷醯氯基之酚醛樹脂（具如式 (II) 之重複單元）與一分子中具有一羥基和至少一不飽和雙鍵之感光型化合物 (III) 進行脫氯化氫反應，以在酚醛樹脂上形成一含有不飽和雙鍵之磷酯基團（具如式 (IV) 之重複單元），其中 R1、R2 之尚義同前；R3 為 C<sub>2</sub>-6 直鏈或支鏈的烷撐，其中烷基鏈可以雜原子或芳香基取代；Y 為含有不飽和雙鍵之官能基；x 為 0 或 1。



依 ¼ 本發明，感光型化合物 (

具如式 (I) 之重複單元) 的用量並沒有一定的限制，較佳的用量是感光型化合物 (III) 的莫耳數為該酚醛類樹脂之酚基當量的 0.5 至 1.5 倍。

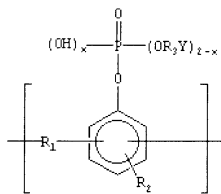
適用於本發明之感光型化合物 (III) 並無特別限制，只要 1 分子中具有單一個羥基和至少一個未飽和雙鍵之化合物者即可。例如，感光型化合物可為 1 分子中具有



五、發明說明 (5)

單 1 個 羥 基 和 至 少 1 個 丙 烯 酸 酯 基 之 化 合 物 ， 或 1 分 子 中 具 有 單 1 個 羥 基 和 至 少 1 個 甲 基 丙 烯 酸 酯 基 之 化 合 物 。 感 光 型 化 合 物 的 較 佳 實 例 包 括 ： 丙 烯 酸 -2-羥 基 乙 酯 、 甲 基 丙 烯 酸 -2-羥 基 乙 酯 、 丙 烯 酸 羥 基 丙 酯 、 甲 基 丙 烯 酸 羥 基 丙 酯 、 丙 烯 酸 羥 基 丁 酯 、 甲 基 丙 烯 酸 羥 基 丁 酯 等 。

最 後 ， 將 上 述 酚 醛 樹 脂 系 統 中 殘 留 未 反 應 的 磷 醯 氯 基 水 解 為 磷 酸 基 ， 便 得 到 本 發 明 之 磷 酯 化 酚 醛 樹 脂 ， 其 具 有 式 (V) 之 重 複 單 元 ：

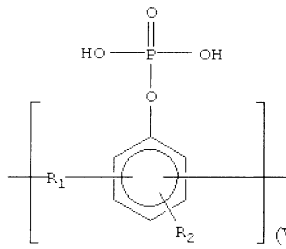


其 中 R1- [ (V) C1-6 烷 撐 尚 味 6-10 環 脂 族 環 ; R2 為 氫 或 甲 院 弋 妒 衛 鳴 峇 鞞 鶉 福 J 撐 ， 其 中 烷 基 鏈 可 以 雜 原 子 或 芳 香 基 取 代 ； Y 為 含 有 不 飽 和 雙 鍵 之 官 能 基 ； x 為 0 或 1 。

此 外 ， 上 述 之 磷 酯 化 酚 醛 樹 脂 亦 可 能 包 括 如 式 (I) 之 未 反 應 之 酚 醛 樹 脂 的 重 複 單 元 及 未 接 上 感 光 基 之 磷 酯 化 酚 醛 樹 脂 的 重 複 單 元 ( 如 式 (VI) ) ：



## 五、發明說明 (6)



其  $\alpha$  (VI) R1、R2之尚<sup>^</sup>w義悴<sup>^</sup>x如前述。

本發明之感光型磷酯化酚醛樹脂含有不飽和雙鍵之官能基(如丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基),因此具有傳統感光樹脂之紫外線可硬化特性;此外,其含有磷酸酯基,所以可促進樹脂與基材間之接著功能,且可提昇樹脂交聯後材料之難燃性質。根據本發明之感光樹脂,其限氧指數(LOI值)至少大於26,且較佳者可大於45。

在本發明之較佳實施例中,Y為丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基。在本發明之更佳實施例中,R1為CH<sub>2</sub>; R<sub>2</sub>為珞<sup>^</sup>B或C<sub>H</sub>3; R3為C<sub>H</sub>2或C<sub>H</sub>2CH<sub>2</sub>; 酚<sub>醛</sub>樹脂之單體(式(I))重複數為1~10; 磷酯化酚醛樹脂之重複單元(式(V))之重複數為1~5。

本發明所提供之新穎感光型磷酯化酚醛樹脂可與一光起始劑摻合成為紫外線可硬化的感光含磷樹脂組成物。適當的光起始劑例如有:二苯甲酮(benzophenone)、二苯乙醇酮(benzoin)、二苯乙醇酮烷基醚(benzoin alkyl ether)、苯乙酮化合物(acetophenones)等。光起始劑的添加量,以感光樹脂為基準,可為0.1~25重量百分比,較佳者約佔0.1~10重量百分比。

本發明之新穎感光型磷酯化酚醛樹脂可單獨使用或與其他感光樹脂摻和使用。因此,上述之感光樹脂組成物可



## 五、發明說明 (7)

更包括與本發明之感光型磷酯化酚醛樹脂不同之第二感光樹脂，例如環氧壓克力樹脂等。此外，除了感光樹脂，亦可添加其他熱硬化樹脂與熱硬化起始劑。

本發明感光樹脂組成物尚可包括用以調整組成物黏度之稀釋劑，該稀釋劑亦可為反應性單體，例如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯等。

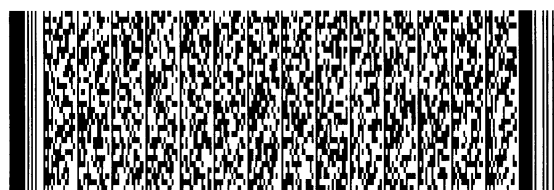
本發明之感光樹脂組成物除了上述主要成分之外，尚可添加其它習知的添加劑如，熱安定劑、抗氧化劑、光安定劑、潤滑劑、著色劑(如染料、顏料)、各種填充劑及補強材等。

本發明之含磷樹脂組成物可應用於電子元件封裝材料、印刷電路板之防焊保護塗層、感光樹脂絕緣介電材料，以及各種基材之光硬化塗裝材料。

本發明之範圍亦包括上述感光樹脂組成物經光硬化及熱硬化反應而得的產物。藉由本發明特殊之含磷感光樹脂組成物，硬化所得之樹脂材料具較佳的難燃性及接著性。

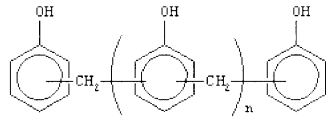
以下特舉實施例以更詳細說明本發明之方法、特徵及優點，但並非用以限制本發明，本發明的範圍應以所附之申請專利範圍為準。

各實施例中使用之化學品的結構式分別如下：

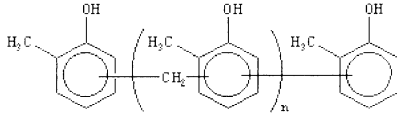


五、發明說明 (8)

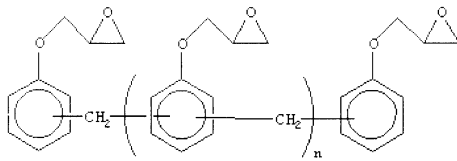
HPJ-2210



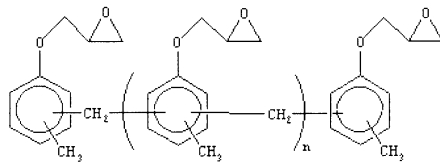
HOCN-200F



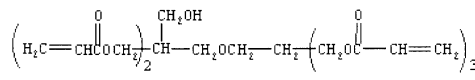
DEN-438



CNE-200



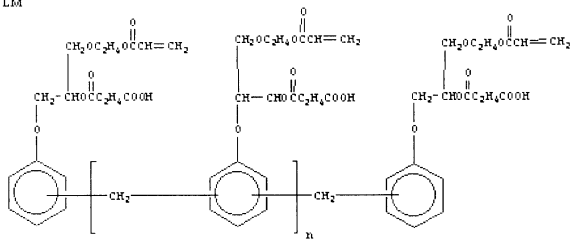
SR-399



感光樹脂

X成及評估

LM



[實施例 1]



## 五、發明說明 (9)

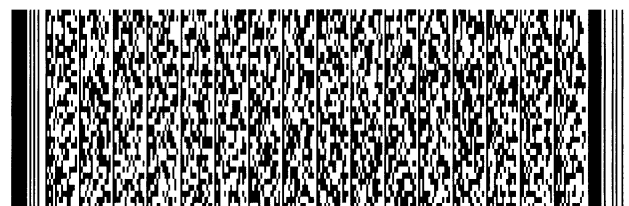
將含 88.3g 磷醯氯及 0.64g 無水氯化鋁的四氫喃溶液，放入裝有攪拌器、迴流管、通氮氣口和滴料管之 1 L 四孔反應瓶內，反應溫度控制在 50~65°C，於反應開始 2 小時內將含 51.4g 酚醛樹脂 HRJ-2210 (Novolaks 型， $M_n = 442 \text{ g/mole}$ ，Schenectady International 製造) 的四氫喃溶液滴加完畢，並以適量之三乙胺中和後，過濾除去產生之鹽類，減壓蒸餾除去殘餘之磷醯氯。接著滴入含 67g 丙烯酸-2-羥基乙酯和 65g 三乙胺的四氫口夫喃溶液，反應溫度控制在 50~65°C，滴完後持續攪拌反應 2~20 小時，停止反應，經由過濾、水洗、乾燥，以及減壓濃縮等步驟得感光型磷酯化酚醛樹脂。IR (KBr) 光譜圖顯示在下列波長有吸收： $3434 \text{ cm}^{-1}$  (-OH)， $2951 \text{ cm}^{-1}$  (-CH<sup>2</sup>-)， $1727 \text{ cm}^{-1}$  (C=O)， $127_0 \text{ cm}^{-1}$  (P=O)， $1080 \text{ cm}^{-1}$  (P-O<sup>-</sup>)；<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) 光譜圖之結果為： $\delta = 3.4\sim 4.2$ ，5.8，6.0，6.2，6.7~6.9 ppm。乾燥後之樹脂經熱重量損失分析及限氧指數測定來評析其難燃性質，結果列於表一。樹脂之數目平均分子量約為 1200 g/mole。

## [實施例 2]

酚醛樹脂以 HOCN-200F (Cresol-Novolaks 型， $M_n$  約為 1100 g/mole，長春人造樹脂公司製造) 取代實施例 1 中之 HRJ-2210，其餘合成步驟同實施例 1。合成出之樹脂平均分子量約為 1900 g/mole；IR 及 NMR 光譜圖之結果與實施例 1 者相同。

## [比較實施例 1]

將 300g 環氧樹脂 (CNE-200；長春人造樹脂廠製造)、



## 五、發明說明 (10)

147g丙烯酸、2g二甲基苯胺與200ml乙酸甲氧基乙酯，放入裝有攪拌器、迴流管、通氮氣口之1L四孔反應瓶內，反應溫度控制在90~110°C，持續攪拌反應12小時，經減壓濃縮得環氧壓克力樹脂。乾燥後之樹脂經熱重量損失分析及限氧指數測定來評析其難燃性質，結果列於表一。感光樹脂組成物之製備及評估

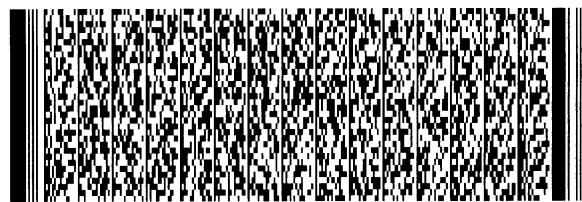
## [實施例3]

將實施例1所製備之感光型磷酯化酚醛樹脂作為固著劑(Binder)，使其與商用之Novolac型環氧樹脂(DEN438; Dow Chemical製造)、熱硬化促進劑(二甲基苯胺; BDMA)、感光起始劑(Irgacure-907; Ciba Geigy製造)、光增敏感劑(Speedcure-ITX; Ciba Geigy製造)，以及具5個丙烯酸酯基之感光性單體(SR-399; 台灣恆橋公司製造)等摻合成含磷感光樹脂組成物，組成重量百分比列於表二。其經80°C預烘30分鐘，以1000mJ/cm<sup>2</sup>能量紫外線曝光硬化，回A於150°C熱烤硬化1小時，硬化後之材料經熱重量損失分析及限氧指數測定來評析其難燃性質。另將感光樹脂組成物塗佈於銅箔上，經前述硬化條件處理後，以測試用百格規及膠帶測試其接著性質。結果列於表三。

## [比較實施例2]

固著劑以商用環氧壓克力樹脂(LM; 台灣力美特殊化工公司製造)取代實施例1所製備之感光型磷酯化酚醛樹脂，其餘同實施例3。

表一 感光樹脂之評估



五、發明說明 (11)

註：

	熱重量損失(in N <sub>2</sub> )		熱重量損失 (in air)		限氧指數 (%)
	T <sub>max</sub> (°C)	炭渣量 (% , 800°C)	T <sub>max</sub> (°C)	炭渣量 (% , 800°C)	
實施例 1	479	29.0	793	1.9	45.9
比較實施例 1	403	6.1	420	1.3	23.3

T<sub>max</sub>：最快裂解溫度

表二 感光樹脂組成物之組成比例

組成 (wt%)	Binder	DEN438	BDMA	Irgacure-907	Speedcure-ITX	SR-399
實施例 3	59.7	10.2	0.1	8.0	2.0	20
比較實施例 2	59.7	10.2	0.1	8.0	2.0	20

表三 感光樹脂

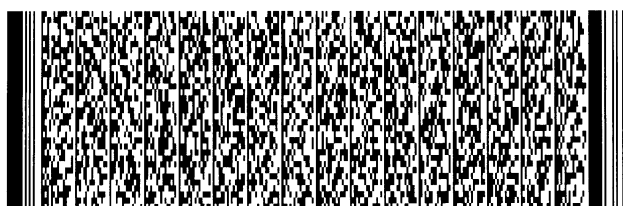
註：T<sub>max</sub>：最快裂解溫度

	熱重量損失(in N <sub>2</sub> )		熱重量損失 (in air)		限氧指數 (%)	接著性
	T <sub>max</sub> (°C)	炭渣量 (% , 800°C)	T <sub>max</sub> (°C)	炭渣量 (% , 800°C)		
實施例 3	391	35.5	394	15.5	29.8	100/100
比較實施例 2	368	12.3	405	0.3	24.2	100/100

如 <sup>a</sup>

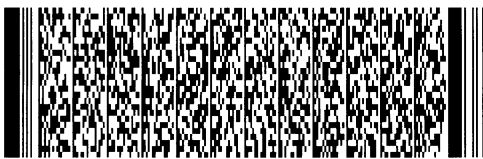
一以及表三之熱重損失

可看出，不論是感光樹脂本身或是經硬化後之感光樹脂組成物材料，使用本發明之感光型磷酯化酚醛樹脂均比習知環氧壓克力樹脂之炭渣量 (char yield) 為高，且限氧指數也明顯比習知環氧壓克力樹脂為高。因此，本發明之感光型磷酯化酚醛樹脂具有較佳的難燃性，且因其中不含鹵化合物，故燃燒時不會產生腐蝕性和毒性的鹵化氫氣體，其加工安全性佳。此外，本發明之感光型磷酯化酚醛樹脂對銅箔之接著性亦可符合百格測試要求。



## 五、發明說明 (12)

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



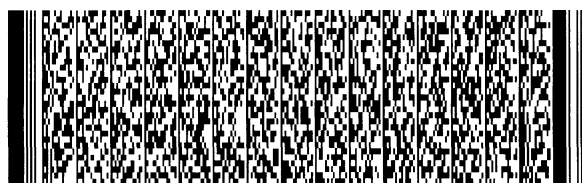
圖式簡單說明

## 四、中文發明摘要 (發明名稱：感光型磷酯化酚醛樹脂及其製法)

本發明提供一種感光型磷酯化酚醛樹脂及其製備方法，此酚醛樹脂之特徵在於1分子中具有至少2個磷酯基團，且每個磷酯基團至少接有1個感光型官能基團。其製法，是將酚醛類樹脂與磷醯氯反應，生成磷酯化酚醛樹脂，然後再將之與1分子中具有1個羥基和至少1個感光基(如丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基)之化合物進行脫氯化氫反應，將感光基導入樹脂中，然後再將殘留之未反應磷醯氯基水解為磷酸基，合成出可鹼溶之新型含磷感光樹脂。此感光型磷酯化酚醛樹脂除具有傳統感光樹脂之紫外線可硬化特性及鹼水溶液可顯影性外，並兼具難燃及接著功能，不但可解決傳統感光樹脂配方中使用鹵素系難燃劑造成之環境污染問題，並同時可提昇感光樹脂與基材間的接著性。

## 五、英文發明摘要 (發明名稱：Photosensitive phosphorylated phenol-formaldehyde resin and method for preparing the same)

This invention discloses a photosensitive phosphorylated phenol-formaldehyde resin, characterized by containing in its molecule at least two phosphate groups, each coupled with at least one photo-sensitive group. The photosensitive resin of the present invention is prepared by reacting a phenol-formaldehyde resin with phosphorus oxychloride to form a



四、中文發明摘要 (發明名稱：感光型磷酯化酚醛樹脂及其製法)

五、英文發明摘要 (發明名稱：Photosensitive phosphorylated phenol-formaldehyde resin and method for preparing the same)

phosphorylated phenol-formaldehyde resin; then reacting the resin with a compound having one hydroxyl group and at least one ethylenically unsaturated bond, thereby esterifying some of the phosphorochloridate groups to prepare a resin having ethylenically unsaturated bonds and unreacted phosphorochloridate groups; and then hydrolyzing the unreacted phosphorochloridate



四、中文發明摘要 (發明名稱：感光型磷酯化酚醛樹脂及其製法)

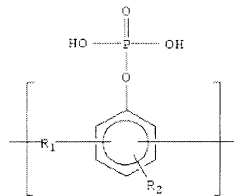
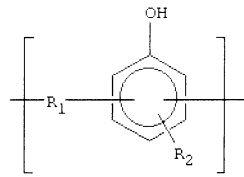
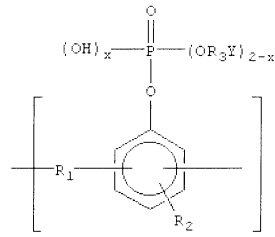
五、英文發明摘要 (發明名稱：Photosensitive phosphorylated phenol-formaldehyde resin and method for preparing the same)

groups into phosphoric acid groups. The photosensitive resin according to the invention is UV-curable and alkali-soluble as traditional photosensitive resins are; moreover, it exhibits flame retardant and adherent characteristics.



## 六、申請專利範圍

1. 一種感光型磷酯化酚醛樹脂，其特徵在於具有下列基團：



其中

$\text{R}_1$  為  $\text{CH}_2$ ；

$\text{R}_2$  為  $\text{H}$  或  $\text{CH}_3$ ；

$\text{R}_3$  為  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ；

$\text{Y}$  為丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基；以及

$x$  為 0 或 1；且



## 六、申請專利範圍

於 1 磷酯化酚醛樹脂分子中具有至少 2 個磷酯基團，每個磷酯基團至少接有 1 個具有不飽和雙鍵之官能基 Y；其中該酚醛樹脂係擇自由酚型酚醛樹脂、醛型酚醛樹脂、以及環脂族型酚醛樹脂所組成之族群中。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光型磷酯化酚醛樹脂，其被用作為難燃劑。

3. 如申請專利範圍第 1 項之感光型磷酯化酚醛樹脂，其被用作為接著促進劑。

4. 一種感光樹脂組成物，包括：

(a) 申請專利範圍第 1 項所述之感光型磷酯化酚醛樹脂；以及

(b) 一光起始劑，其中光起始劑之量為感光型磷酯化酚醛樹脂之 0.1~25wt%。

5. 如申請專利範圍第 4 項之感光樹脂組成物，其中更包括第二感光樹脂。

6. 如申請專利範圍第 5 項之感光樹脂組成物，其中該第二感光樹脂為環氧壓克力樹脂。



六、指定代表圖