



(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 201437247 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102110551

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08G59/40 (2006.01)

C08G8/28 (2006.01)

C09K21/14 (2006.01)

(71)申請人：南亞塑膠工業股份有限公司 (中華民國) NAN YA PLASTICS CORPORATION
(TW)

臺北市松山區敦化北路 201 號

(72)發明人：馮殿潤 FUNG, DEIN RUN (TW)；廖德超 LIAO, TE CHAO (TW)；趙家崢 CHAO,
CHIA CHENG (TW)；陳豪昇 CHEN, HAO SHENG (TW)

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

一種無鹵難燃及高玻璃轉移溫度之酚醛樹脂硬化劑及其製法

(57)摘要

一種酚醛型磷系硬化劑，將磷系化合物接枝於苯環上且取代氫位置，當與環氧樹脂反應硬化後，可提供較緊密的交聯密度以及優異的耐熱性，適用於作為印刷電路板的絕緣層材料或半導體封裝材料使用之無鹵、難燃樹脂硬化劑，使印刷電路板的絕緣層或半導體的封裝具備優異的難燃性及高玻璃轉移溫度性質。

發明摘要

※ 申請案號：102110551

※ 申請日：

2013.8.28

※IPC 分類：

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 8/28 (2006.01)

C09K 21/14 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

一種無鹵難燃及高玻璃轉移溫度之酚醛樹脂硬化劑及其製法

【中文】

一種酚醛型磷系硬化劑，將磷系化合物接枝於苯環上且取代氫位置，當與環氧樹脂反應硬化後，可提供較緊密的交聯密度以及優異的耐熱性，適用於作為印刷電路板的絕緣層材料或半導體封裝材料使用之無鹵、難燃樹脂硬化劑，使印刷電路板的絕緣層或半導體的封裝具備優異的難燃性及高玻璃轉移溫度性質。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

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)

一種無鹵難燃及高玻璃轉移溫度之酚醛樹脂硬化劑及其製法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種含磷之酚醛樹脂硬化劑及其製法，尤指一種具高分子量、無鹵、難燃及高玻璃轉移溫度特性之酚醛型磷系硬化劑及其製法，可作為印刷電路板的絕緣層材料或半導體封裝材料使用之無鹵、難燃樹脂硬化劑

【先前技術】

【0002】 近年來電子產業快速成長，電子材料元件已朝向高頻化、高速化、多功能化的趨勢發展，為達到此一目標，基板必須往降低線寬及減少絕緣層厚度的方向發展。在絕緣層厚度的逐漸遞減之下，為了保持電子產品的品質的優質化，絕緣層基材必須朝向低介電係數、低散逸因子、高玻璃轉移溫度、高耐熱、難燃等性質。

【0003】 基於環境保護及生命安全的考量，電子材料具備難燃特性，已成為未來發展趨勢。為了增進電子材料的難燃性，目前的現有技術大都藉添加難燃硬化劑而達成此目的。然而，難燃硬化劑的種類，按其用途及類型可分為添加型難燃硬化劑及反應型難燃硬化劑。添加型難燃硬化劑主要是利用物理方式而添加、混合或分散在聚合物中，以達到難燃效果；反應型難燃硬化劑主要是利用化學之方式將其特定之官能基與聚合物反應，進一步與聚合物進行結合而達到難燃之目的。

【0004】 一般而言，反應型難燃硬化劑常使用含鹵素之難燃樹脂，例如：傳統 FR4 之印刷電路板為符合 UL94-V0 之難燃標準，會使用四溴化丙二酚作為硬化劑，與環氧樹脂進行固化反應，以賦予基板具備難燃特性。但，四溴化丙二酚屬鹵素難燃劑，在燃燒廢棄電路板及封裝材料時，會產生苯喃(benzofuran)或戴奧辛(dioxin)等刺激性、腐蝕性的有害氣體，污染環境及危害人類生命安全，而使用抑煙劑又常導致機械性質降低及光分

解作用，而使材料劣化，同時抑煙劑在材料中有遷移與揮發現象，也會降低材料物性及難燃效果。

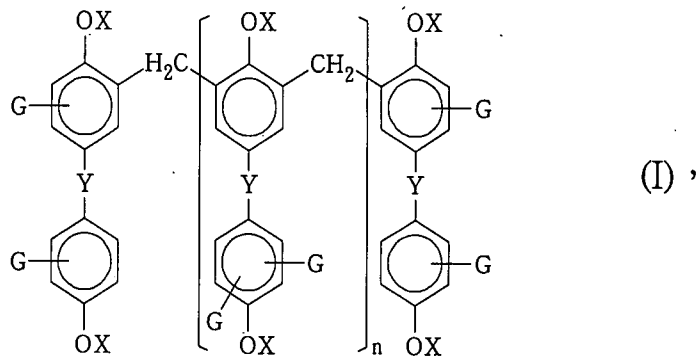
【0005】 而使用有機溴化合物之難燃劑，同樣有環境汙染與毒性的問題，在市場上難以發展及應用。然而，有機磷化合物之難燃劑，在使用上較無前述之缺點，市場的需求則呈現穩定成長狀態。此外，磷系難燃劑具有毒性低、加工性佳、添加量少、發煙量少、與樹脂相容性佳的優點。所以，近幾年來，難燃硬化劑的技術發展重點，以相關專利分析，則著重於磷系難燃材料的開發。例如，美國專利 U.S. 8,124,716 及 U.S. 8,143,357，即揭露使用含磷化合物作為環氧樹脂之硬化劑，以提供基板具有優異的機械性質、玻璃轉移溫度、難燃性及熱穩定性。但，上述專利所揭露的硬化劑，其合成製程複雜、結構變化性少、分子量控制不易，且不易應用於高玻璃轉移溫度之印刷電路板。

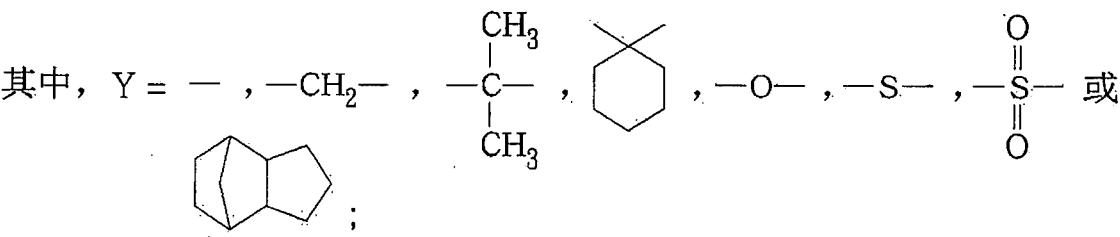
【發明內容】

【0006】 為解決上述之問題，本發明的主要目的在於提供一種含磷之酚醛樹脂硬化劑(下稱酚醛型磷系硬化劑)，分子量介於 550~12000，較佳為介於 600~10000，具高分子量、熱穩定性、無鹵、難燃及高玻璃轉移溫度特性，且使用用途可作為印刷電路板的製作材料及半導體封裝材料使用之無鹵、難燃樹脂硬化劑，以因應電子產品輕薄短小及高度整合之需求。

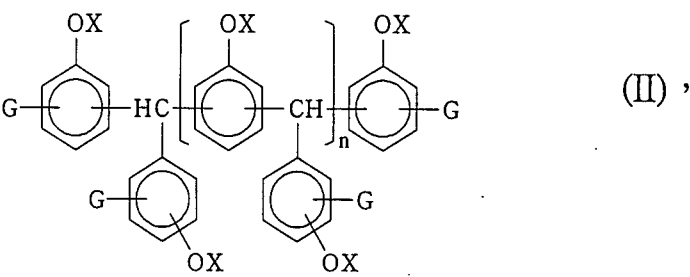
【0007】 本發明的另一主要目的在於提供一種酚醛型磷系硬化劑的製法，所製得的酚醛型磷系硬化劑，適用於作為印刷電路板的絕緣層材料或半導體封裝材料使用之無鹵、難燃樹脂硬化劑。

【0008】 本發明的酚醛型磷系硬化劑，包含下列化學結構式(I)、(II)、(III)、(IV) 或(V)：

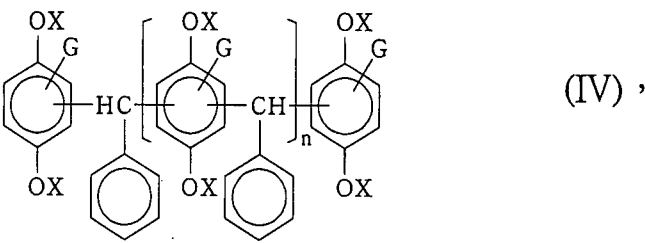
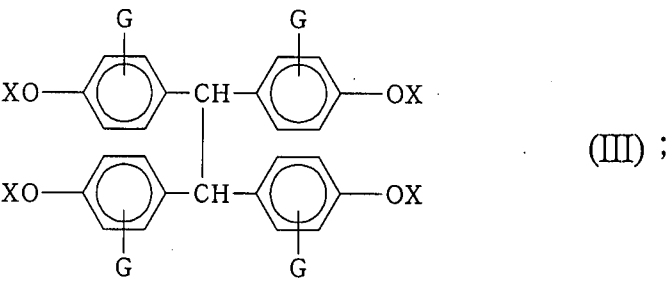




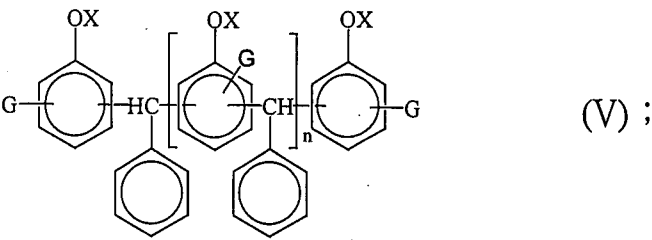
n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；



其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

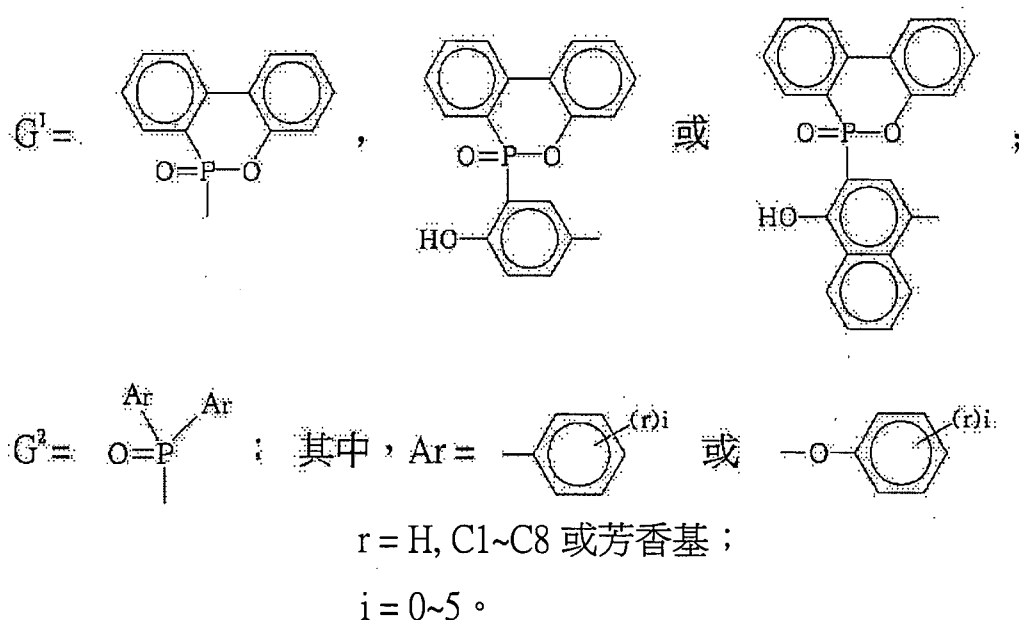


其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；



其中， n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

上述化學結構(I)~(V)的 G 可為 G^1 或 G^2 ：



【0009】 本發明的酚醛型磷系硬化劑，將磷系化合物接枝於苯環上且取代氫位置，而一般含磷之環氧樹脂是將磷系化合物鍵結於環氧之官能基上，當與環氧樹脂反應硬化後，相較之下，本發明的酚醛型磷系硬化劑可提供較緊密的交聯密度以及優異的耐熱性，進而提高環氧樹脂材料的玻璃轉移溫度。

【0010】 本發明的酚醛型磷系硬化劑，當單獨使用與環氧樹脂反應硬化時，與混合丙二酚型磷系硬化劑與環氧樹脂進行硬化相較，其分子結構排列更加整齊，可以提高交聯密度，促使硬化後的環氧樹脂材料具備更佳的玻璃轉移溫度、剝離強度及耐熱性。

【0011】 本發明的酚醛型磷系硬化劑，具有優異的阻燃性、接著性、機械及化學性質且不含鹵素，與環氧樹脂反應硬化後，可使得環氧樹脂材料具備優異的熱穩定性、難燃性及高玻璃轉移溫度，其玻璃轉移溫度可高於 $185^{\circ}C$ ，且對環境友善，在燃燒和降解過程中產生煙霧少，其降解產物對環境較不具污染，適用於高玻璃轉移溫度及阻燃性基板。

【0012】 本發明的酚醛型磷系硬化劑製法，包括以下步驟：

1. 高分子量酚醛樹脂與磷系化合物進行脫水反應；
2. 取一定當量比的酚醛樹脂與磷系化合物進行反應；
3. 加入適量催化劑進行反應；
4. 加入適量帶水劑移除反應中產生的水，以增進反應的進行。

【0013】 本發明主要目的在於合成高分子量之酚醛型磷系硬化劑以提高硬化時之架橋密度，進而提高基板材料之玻璃轉移溫度、耐熱性及難燃性。

【0014】 本發明主要目的在於提供一種結構多變之酚醛型磷系硬化劑，包括：丙二酚型、水楊醛型、乙二醛型、苯二酚型及苯甲醛型之含磷之酚醛樹脂硬化劑，其硬化劑分子量可藉由酚醛樹脂之酚、醛當量比進行控制，其磷系硬化劑之製程僅利用磷系化合物與酚醛樹脂在催化劑下進行脫水反應，反應製程簡單、副反應少、有利於工業化生產。

【0015】 前述之酚醛樹脂可選自由苯酚、苯二酚、甲酚、乙基苯酚、丁基苯酚、辛基苯酚、甲氧基苯酚、乙氧基苯酚、萘酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 和聯苯酚中的至少一種，與甲醛、乙醛、烷基醛、乙二醛、水楊醛、苯甲醛及水楊醛所組成的族群中的至少一種，經反應聚合成酚醛樹脂。

【0016】 前述之磷系化合物可為 DOPO 之衍生物，包括：ODOPM 或 DOPO-HQ、二乙基磷酸或二苯基磷酸中的至少一種。

【0017】 前述所使用之酚醛樹脂可選自其分子量介於 500~4000，較佳者分子量介於 1000~3000。

【0018】 前述所使用之酚醛樹脂和含磷之化合物可以 1:0.4 到 1:2 的相對當量比一起反應，較佳者當量比為 1:0.6 到 1:1.5。

【0019】 前述所使用之催化劑可選自硫酸、甲基磺酸、三氟甲基磺酸、對甲苯磺酸、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸鈷、醋酸鐵、醋酸鋅或醋酸鉛中的至少一種，其中以醋酸鈷效果最佳。

【0020】 前述所使用之催化劑用量，相對於反應物總量重可介於 1~10%，較佳者為 3~5%。

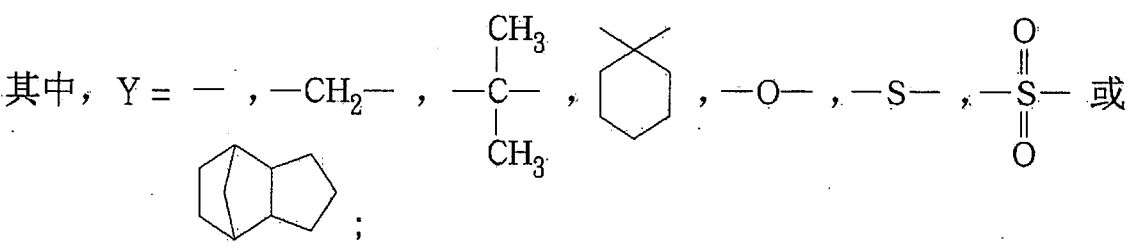
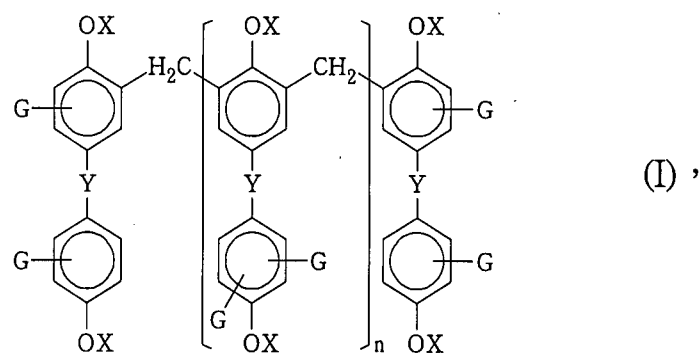
【0021】 前述所使用之帶水劑可選自苯、甲苯、二甲苯、丁酮、甲基異丁酮、環己酮或環己醇中的至少一種，其中以環己酮、環己醇帶水效果為最佳。

【0022】 前述所使用之帶水劑用量，相對於反應物量重可介於 5~20%，較佳為 10~15%。

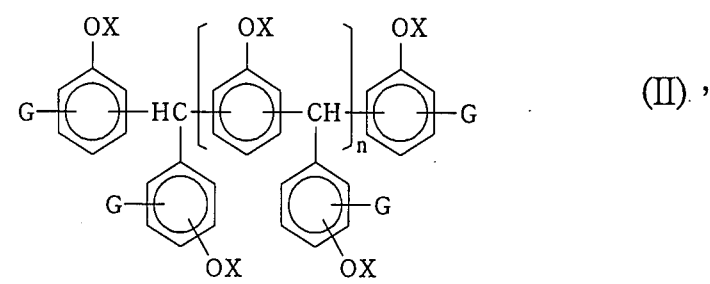
【0023】 前述水洗時所使用之溶劑可選自苯、甲苯、二甲苯、丁酮、甲基異丁酮、環己酮或環己醇中的至少一種。

【實施方式】

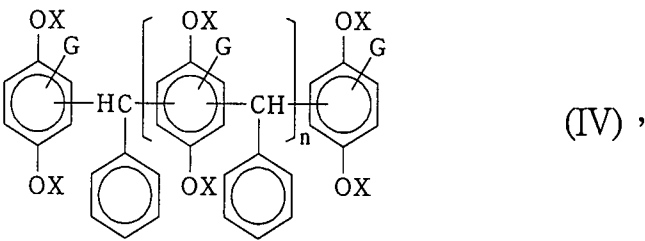
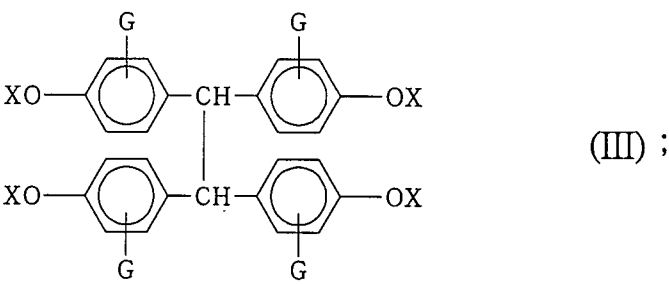
【0024】 本發明的酚醛型磷系硬化劑，包含下列化學結構式(I)、(II)、(III)、(IV) 或(V)；且分子量介於 550~12000，較佳介於 600~10000，最佳介於 700~8000



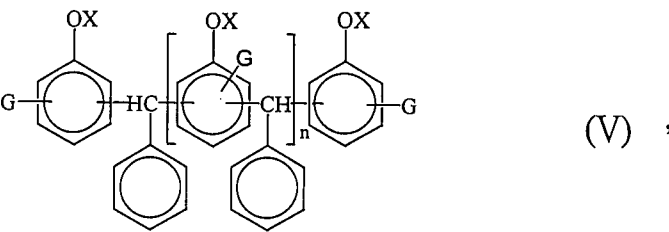
n 為大於之正整數，其 n 值由分子量決定之；



其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

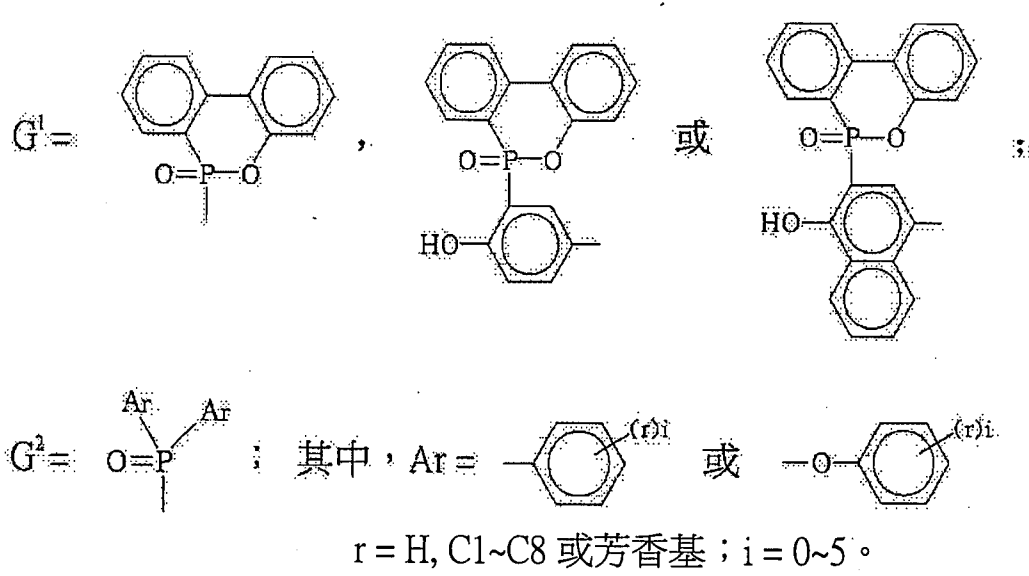


其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

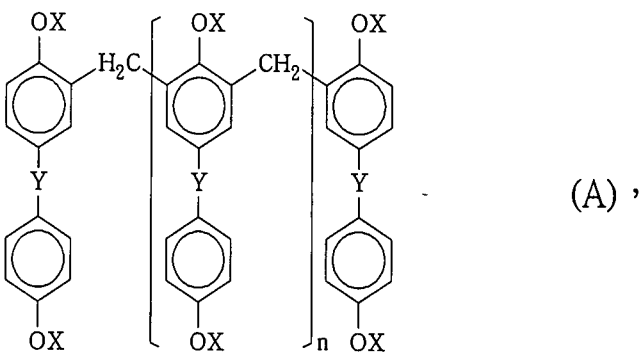


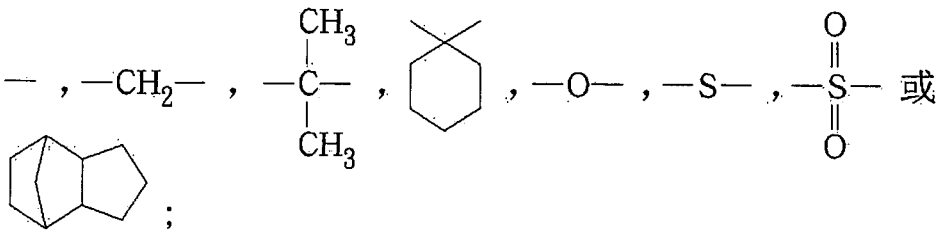
其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

上述化學結構(I)~(V)的 G 可為 G¹或 G²：

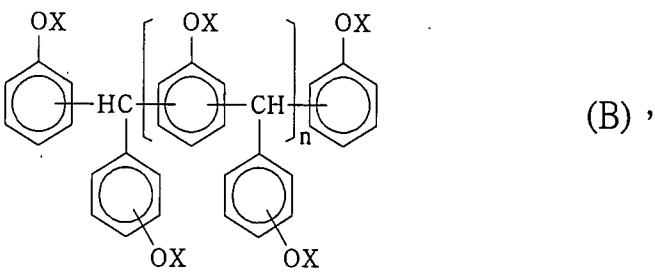


【0025】 本發明的酚醛型磷系硬化劑的製備方法，是使用具上述化學結構式 G¹ 或 G² 的含磷化合物與具備下列化學結構(A)、(B)、(C)、(D) 或 (E)的酚醛系列樹脂反應而製得：

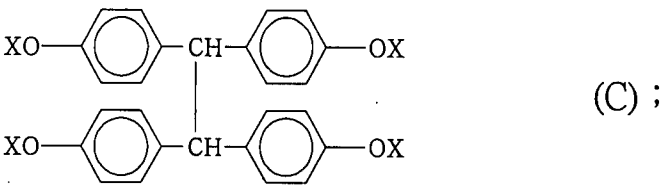


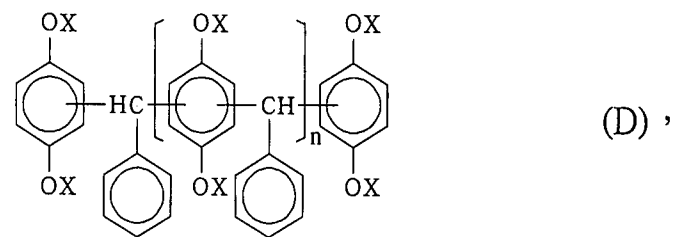
其中，Y =  ;

n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

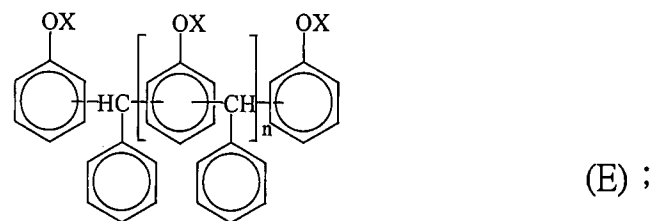


其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；





其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；



其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

【0026】 本發明的酚醛型磷系硬化劑製法，包括以下步驟：

- 1.高分子量酚醛樹脂與磷系化合物進行脫水反應；
- 2.取一定當量比的酚醛樹脂與磷系化合物進行反應；
- 3.加入適量催化劑進行反應；
- 4.加入適量帶水劑移除反應中產生的水，以增進反應的進行。

其製程詳述如下：

首先將 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物（9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide，以下簡稱 DOPO）與甲醛進行反應生成含磷系化合物 ODOPM（2-(6-Oxid-6H-dibenz<c,e><1,2>oxa-phosphorin-6-yl)methanol），或使用目前市面上已商品化之磷系化合物 DOPO-HQ（10-(2,5-dihydroxyphenyl)-10H-9-oxa-10-phospha-phenantbrene-10-oxide）做為含磷之反應起始物，再與酚醛樹脂以不同當量比進行脫水反應，加入 1~10%之催化劑及 5~20%之帶水劑進行反應，反應完畢後利用溶劑將其溶解後進行水洗，之後將溶劑移除即得高分子量之酚醛型磷系硬化劑。

製備含磷之酚醛樹脂硬化劑的方法，其製備方法包括：

【0027】 ODOPM 磷系化合物之製備：首先將 324g (1.5mol) DOPO 溶於 90℃ 的環己醇 (500ml) 中，當 DOPO 完全溶解後，逐量地添加 45g (1.5mol) 多聚甲醛(paraformaldehyde，簡稱 PFA)，為防止反應劇烈的放熱，添加時間約在 1 小時左右完成，當甲醛添加完畢後，將反應溫度升到 110℃，在氮氣下進行反應，在反應的過程中分次取樣，利用膠體滲透層析儀(Gel Permeation Chromatography，簡稱 GPC)觀察其 DOPO 之殘存量，判斷反應是否完成。當反應完畢後，最後移除溶劑，即可得到 ODOPM 產物。其產物經由核磁共振(NMR)分析，可看出化學位移於 4~4.5 間為 CH₂ 上氫原子之訊號，5.5 左右為 OH 官能基上氫原子之訊號，7~8 之間為苯環上氫原子之訊號。

【0028】 DOPO-HQ 磷系化合物：使用目前市面上已商品化之 DOPO-HQ (新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)。

【0029】 將一定量之酚醛樹脂、磷系化合物及 1~10%之催化劑(醋酸鈷)置於裝有攪拌器、溫控器、冷凝器及氮氣裝置的四頸反應器中，加入 5~20%的環己醇做為帶水劑，利用攪拌之方式，將溫度升至 170℃待其反應物溶解後，將溫度緩慢升高至 220℃進行反應，利用 Dean-Stark 蒸餾器收集反應產生之水，促使反應的進行，其反應過程中利用 LC 追蹤其 ODOPM 訊號強度之變化，作為 ODOPM 殘存量之指標，以確定反應之終點，帶水劑的使用可大幅縮短其反應時間，反應時間視磷系化合物之當量有所不同，一般介於 4~8 小時，然而未使用帶水劑其反應時間介於 16~20 小時，反應完畢後利用環己醇及二甲苯混合溶劑將其溶解後進行水洗，之後，將溶劑移除即得酚醛型磷系硬化劑產物。

【製備例 1】

【0030】 將 228g 的丙二酚(BPA，1 當量)、492g(2 當量)ODOPM 及適量之催化劑(醋酸鈷)置於裝有攪拌器、溫控器、冷凝器及氮氣裝置的四頸反應器中，加入 10%的環己醇當帶水劑，利用攪拌之方式，將溫度升至 170℃待其反應物溶解後，將溫度緩慢升高至 220℃進行反應，利用 Dean-Stark 裝置收集反應產生之水，促使反應的進行，其反應過程中利用 LC 追

蹤其 ODOPM 訊號強度之變化，作為 ODOPM 殘存量之指標，以確定反應之終點，反應時間為 8 小時，反應完畢後利用環己醇及二甲苯混合溶劑將其溶解後進行水洗，之後將溶劑移除即得產物，其 BPA 與 ODOPM 當量比為 1:2 之丙二酚型磷系硬化劑 S-1，具有磷含量 9.06%，OH 當量為 342，產率 94.2%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 2】

【0031】 除了以 240g(1 當量)丙二酚型酚醛樹脂(分子量為 500)取代製備例 1 的 BPA 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 8 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:2 之酚醛型磷系硬化劑 S-2，具有磷含量 8.91%，OH 當量為 348，產率 93.8%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 3】

【0032】 除了以 240g(1 當量)丙二酚型酚醛樹脂(分子量為 1000)取代製備例 1 的 BPA、98.4g(0.4 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 4 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.4 之酚醛型磷系硬化劑 S-3，具有磷含量 3.74%，OH 當量為 166，產率 95.7%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 4】

【0033】 除了以 240g(1 當量)丙二酚型酚醛樹脂(分子量為 1800)取代製備例 1 的 BPA、147.6g(0.6 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 4 小

時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.6 之酚醛型磷系硬化劑 S-4，具有磷含量 4.94%，OH 當量為 188，產率 93.7%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 5】

【0034】 除了以 240g(1 當量)丙二酚型酚醛樹脂(分子量為 1800)取代製備例 1 的 BPA、184.5g(0.75 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 5 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.75 之酚醛型磷系硬化劑 S-5，具有磷含量 5.66%，OH 當量為 206，產率 92.8%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 6】

【0035】 除了以 240g(1 當量)丙二酚型酚醛樹脂(分子量為 1800)取代製備例 1 的 BPA、369g(1.5 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 7 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:1.5 之酚醛型磷系硬化劑 S-6，具有磷含量 7.99%，OH 當量為 291，產率 91.3%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 7】

【0036】 除了以 240g(1 當量)丙二酚型酚醛樹脂(分子量為 4000)取代製備例 1 的 BPA 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 8 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:2 之酚醛型磷系硬化劑 S-7，具有磷含量 8.91%，OH 當量為 348，產率 89.2%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)：

1428cm⁻¹/1476cm⁻¹ 其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 8】

【0037】 除了以 182g(1 當量)苯甲醛型酚醛樹脂(分子量為 1200)取代製備例 1 的 BPA、98.4g(0.4 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 4 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.4 之酚醛型磷系硬化劑 S-8，具有磷含量 4.54%，OH 當量為 137，產率 95.8%；FTIR 結果：酚上羥基：3300cm⁻¹；P=O：1200cm⁻¹；P-O-C(芳基)：922cm⁻¹/1115cm⁻¹；P-C(芳基)：1428cm⁻¹/1476cm⁻¹。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 9】

【0038】 除了以 198g(1 當量)水楊醛型酚醛樹脂(分子量為 2000)取代製備例 1 的 BPA、147.6g(0.6 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 4 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.6 之酚醛型磷系硬化劑 S-9，具有磷含量 5.56%，OH 當量為 167，產率 94.5%；FTIR 結果：酚上羥基：3300cm⁻¹；P=O：1200cm⁻¹；P-O-C(芳基)：922cm⁻¹/1115cm⁻¹；P-C(芳基)：1428cm⁻¹/1476cm⁻¹。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 10】

【0039】 除了以 198g(1 當量)苯二酚型酚醛樹脂(分子量為 2400)取代製備例 1 的 BPA、184.5g(0.75 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 5 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.75 之酚醛型磷系硬化劑 S-10，具有磷含量 6.30%，OH 當量為 185，產率 94.9%；FTIR 結果：酚上羥基：3300cm⁻¹；P=O：1200cm⁻¹；P-O-C(芳基)：922cm⁻¹/1115cm⁻¹；P-C(芳基)：1428cm⁻¹/1476cm⁻¹。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 11】

【0040】 除了以 398g(1 當量)乙二醛型酚醛樹脂(分子量為 1800)取代製備例 1 的 BPA、246g(1 當量) ODOPM 取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 6 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:1 之酚醛型磷系硬化劑 S-11，具有磷含量 4.95%，OH 當量為 157，產率 92.7%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-1 所示。

【製備例 12】

【0041】 除了以 182g(1 當量)苯甲醛型酚醛樹脂(分子量為 1200)取代製備例 1 的 BPA、129.6g(0.4 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 4 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.6 之酚醛型磷系硬化劑 S-12，具有磷含量 4.07%，OH 當量為 217，產率 93.7%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-2 所示。

【製備例 13】

【0042】 除了以 182g(1 當量)苯甲醛型酚醛樹脂(分子量為 1200)取代製備例 1 的 BPA、243g(0.75 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 5 小時，得到其酚醛樹脂與 ODOPM 當量比為 1:0.6 之酚醛型磷系硬化劑 S-13，具有磷含量 5.63%，OH 當量為 236，產率 92.8%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-2 所示。

【製備例 14】

【0043】 除了以 198g(1 當量)水楊醛型酚醛樹脂(分子量為 2000)取代製備例 1 的 BPA、194.4g(0.6 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 4 小時，得到其酚醛樹脂與 DOPO-HQ 當量比為 1:0.6 之酚醛型磷系硬化劑 S-14，具有磷含量 4.87%，OH 當量為 147，產率 91.8%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-3 所示。

【製備例 15】

【0044】 除了以 198g(1 當量)水楊醛型酚醛樹脂(分子量為 2000)取代製備例 1 的 BPA、324g(1 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 6 小時，得到其酚醛樹脂與 DOPO-HQ 當量比為 1:1 之酚醛型磷系硬化劑 S-15，具有磷含量 6.15%，OH 當量為 168，產率 90.7%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-3 所示。

【製備例 16】

【0045】 除了以 198g(1 當量)苯二酚型酚醛樹脂(分子量為 2400)取代製備例 1 的 BPA、243g(0.75 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 5 小時，得到其酚醛樹脂與 DOPO-HQ 當量比為 1:0.75 之酚醛型磷系硬化劑 S-16，具有磷含量 5.44%，OH 當量為 155，產率 92.3%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-4 所示。

【製備例 17】

【0046】 除了以 198g(1 當量)苯二酚型酚醛樹脂(分子量為 2400)取代製備例 1 的 BPA、324g(1 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 6 小時，得到其酚醛樹脂與 DOPO-HQ 當量比為 1:1 之酚醛型磷系硬化劑 S-17，具有磷含量 6.15%，OH 當量為 168，產率 91.5%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-4 所示。

【製備例 18】

【0047】 除了以 398g(1 當量)乙二醛型酚醛樹脂(分子量為 1800)取代製備例 1 的 BPA、324g(1 當量) DOPO-HQ(新達精細化學公司，品名：NuFR DOPO-HQ)取代製備例 1 中 2 當量的 ODOPM 外，其餘的反應裝置與條件皆與製備例 1 相同，反應時間為 6 小時，得到其酚醛樹脂與 DOPO-HQ 當量比為 1:1 之酚醛型磷系硬化劑 S-18，具有磷含量 4.40%，OH 當量為 141，產率 90.1%；FTIR 結果：酚上羥基： 3300cm^{-1} ；P=O： 1200cm^{-1} ；P-O-C(芳基)： $922\text{cm}^{-1}/1115\text{cm}^{-1}$ ；P-C(芳基)： $1428\text{cm}^{-1}/1476\text{cm}^{-1}$ 。其磷系硬化劑製備當量及其物性詳如表 1-5 所示。

表 1-1 磷系硬化劑製備當量及物性表

項目	BPA	丙二酚型酚醛樹脂				ODOPM	OH 當量	磷含量(%)	成品
		分子量 500	分子量 1000	分子量 1800	分子量 4000				
製備例 1	1 當量					2 當量	342	9.06	S-1
製備例 2		1 當量				2 當量	348	8.91	S-2
製備例 3			1 當量			0.4 當量	166	3.74	S-3
製備例 4				1 當量		0.6 當量	188	4.94	S-4
製備例 5				1 當量		0.75 當量	206	5.66	S-5
製備例 6				1 當量		1.5 當量	291	7.99	S-6
製備例 7					1 當量	2 當量	348	8.91	S-7
製備例 8	1 當量 (苯甲醛型酚醛樹脂，分子量 1200)					0.4 當量	137	4.54	S-8
製備例 9	1 當量 (水楊醛型酚醛樹脂，分子量 2000)					0.6 當量	167	5.56	S-9
製備例 10	1 當量 (苯二酚型酚醛樹脂，分子量 2400)					0.75 當量	185	6.30	S-10
製備例 11	1 當量 (乙二醛型酚醛樹脂，分子量 1800)					1 當量	157	4.95	S-11

表 1-2 磷系硬化劑製備當量及物性表

	苯甲醛型酚醛樹脂 (分子量 1200)	DOPO-HQ	OH 當量	磷含量(%)	成品
製備例 12	1 當量	0.4 當量	217	4.07	S-12
製備例 13	1 當量	0.75 當量	236	5.63	S-13

表 1-3 磷系硬化劑製備當量及物性表

	水楊醛型酚醛樹脂 (分子量 2000)	DOPO-HQ	OH 當量	磷含量(%)	成品
製備例 14	1 當量	0.6 當量	147	4.87	S-14
製備例 15	1 當量	1 當量	168	6.15	S-15

表 1-4 磷系硬化劑製備當量及物性表

	苯二酚型酚醛樹脂 (分子量 2400)	DOPO-HQ	OH 當量	磷含量(%)	成品
製備例 16	1 當量	0.75 當量	155	5.44	S-16
製備例 17	1 當量	1 當量	168	6.15	S-17
製備例 18	1 當量 (乙二醛型酚醛樹脂，分子量 1800)	1 當量	141	4.40	S-18

【實施例 1】

【0048】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，31.8 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-2，43.8 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720H)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 135 重量份之 PM 後，分別摻混 37.6 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.61%)。根據銅箔基板製程製得銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【0049】 將玻纖布(南亞塑膠公司，布種型號 7628)，含浸上述樹脂液，然後於 170°C(含浸機)乾燥數分鐘，並調整乾燥時間將預浸漬體之最低熔融黏度調整為 2000~10000 poise 間，最後將膠片疊於二片 35 μm 後之銅箔間，在 30kg/cm² 壓力及溫度 85°C 下以 5°C/min 的加溫速率，加溫到 185°C 後，再保持恒溫 120 分鐘，接著慢慢冷卻到 130°C 以取得銅箔基板。測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 2】

【0050】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN433 及 35 重量份之 NPPN438)，76.2 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-3 及 1.7 重量份之 2-MI (2-甲基咪唑)，溶於 135.2 重量份之 PM (丙二醇甲醚)後，分別摻混 37.7 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.61%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 3】

【0051】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，60 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-4，16.4 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-

720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 135.7 重量份之 PM 後，分別摻混 37.8 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.68%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 4】

【0052】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，51.7 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-5，24.6 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 135.6 重量份之 PM 後，分別摻混 37.8 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.66%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 5】

【0053】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，37.2 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-6，39.4 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 135.8 重量份之 PM 後，分別摻混 37.8 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.68%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 6】

【0054】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，31.7 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-7，43.8 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：

NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 135 重量份之 PM 後，分別摻混 37.6 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.61%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 7】

【0055】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，58.1 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-8，3.8 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 124.6 重量份之 PM 後，分別摻混 34.7 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.63%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 8】

【0056】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，49.5 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-9，19.2 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 129.7 重量份之 PM 後，分別摻混 36.1 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.63%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 9】

【0057】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，44.7 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-10，25.7 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：

NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 131.1 重量份之 PM 後，分別摻混 36.5 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.65%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 10】

【0058】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，55.9 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-11，12 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 129.1 重量份之 PM 後，分別摻混 36 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.65%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 11】

【0059】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，74.2 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-12，13.7 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 144.5 重量份之 PM 後，分別摻混 40.3 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.61%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 12】

【0060】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，53.8 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-13，27.4 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：

NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 127.1 重量份之 PM 後，分別摻混 38.8 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.67%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 13】

【0061】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，57 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-14，8.2 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 127.1 重量份之 PM 後，分別摻混 35.4 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.68%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 14】

【0062】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，46 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-15，21.9 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.6 重量份之 2-MI，溶於 129.1 重量份之 PM 後，分別摻混 36 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.68%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 15】

【0063】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，50.9 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-16，15.3 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.6 重量份之 2-MI，溶於 127.9 重量份之 PM 後，分別摻混

35.6 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.67%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 16】

【0064】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，46 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-17，21.9 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.6 重量份之 2-MI，溶於 129.1 重量份之 PM 後，分別摻混 36 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.68%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【實施例 17】

【0065】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，61.1 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-18，2.7 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.6 重量份之 2-MI，溶於 126 重量份之 PM 後，分別摻混 35.1 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.64%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【比較例 1】

【0066】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，54.7 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720，分子量為 1800)，1.6 重量份之 2-MI，溶於 119 重量份之 PM 後，分別摻混 33.2 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，

即得環氧樹脂組成物。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【比較例 2】

【0067】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，31.2 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-1，43.8 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於 134.6 重量份之 PM 後，分別摻混 37.5 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.62%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【比較例 3】

【0068】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，23.4 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-1，13.4 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-3，21.9 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720H)及 1.6 重量份之 2-MI，溶於 111.8 重量份之 PM 後，分別摻混 31.1 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.65%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【比較例 4】

【0069】 將固型份 100 重量份之多官能基環氧樹脂(南亞塑膠公司，品名：65 重量份之 NPPN-433 及 35 重量份之 NPPN-438)，23.4 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-1，11.1 重量份之酚醛型磷系硬化劑 S-5，30.1 重量份之酚醛樹脂(南亞塑膠公司，品名：NPEH-720H)及 1.7 重量份之 2-MI，溶於

118.1 重量份之 PM 後，分別摻混 32.9 重量份之 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 SiO_2 ，即得無鹵難燃環氧樹脂組成物(配方磷含量 1.67%)。其餘銅箔基板製程條件皆與實施例 1 相同，得到銅箔基板，測試所製成的銅箔基板的物性，其預浸漬體配方表及基板物性表詳如表 2、表 3 所示。

【結果】

【0070】 比較表 2 的實施例 1-17 及比較例 1-4 的結果後，可以得到以下結論：

1. 由實施例 1 至實施例 17 可知，將酚醛型磷系硬化劑 S-2~S-18 分別摻入於 65 重量份數的 NPPN-433 及 35 重量份數的 NPPN-438 中，配製成磷含量介於 1.6~1.7% 的凡立水組成物，其基板之玻璃轉移溫度(T_g)隨著製備磷系硬化劑所使用酚醛樹脂之分子量增加而提高，且提供優異之玻璃轉移溫度及良好的剝離強度及耐熱性。

相較於未使用磷系硬化劑的比較例 1 的環氧樹脂組成物，使用實施例 1-14 的無鹵耐燃環氧樹脂組成物，可提供優良之耐燃性。

2. 由比較例 2 可知，當使用丙二酚型磷系硬化劑 S-1 做為環氧樹脂之硬化劑時，比較例 2 的環氧樹脂組成物，雖可提供優良之耐燃性，但無法提供基板優異之玻璃轉移溫度、剝離強度及耐熱性等特性。

3. 由比較例 3、4 可知，當同時使用丙二酚型磷系硬化劑與酚醛型磷系硬化劑做為環氧樹脂之混合硬化劑時，比較例 3、4 的環氧樹脂組成物，仍可提供優良之耐燃性，但其基板之玻璃轉移溫度、剝離強度及耐熱性，則較本發明的實施例 1-17 低；且隨著提高酚醛型磷系硬化劑之分子量，或提高酚醛型磷系硬化劑之當量比而有顯著提升，但仍以酚醛型磷系硬化劑單獨做為環氧樹脂之硬化劑較佳，單獨使用酚醛型磷系硬化劑進行硬化，可較混合硬化劑進行硬化時排列整齊，且可提高交聯密度，促使玻璃轉移溫度、剝離強度及耐熱性更佳。

表 2 實施例及比較例之預浸漬體配方表

項目	環氧樹脂		硬化劑		促進劑	填充物		溶劑	磷含量 (%)
	NPPN-433	NPPN-438	磷系 硬化劑	NPEH-720	2-MI	Al(OH) ₃	SiO ₂	PM	
實施例 1	65	35	31.8	43.8	1.7	37.6	37.6	135	1.61
實施例 2	65	35	76.2	—	1.7	37.7	37.7	135.2	1.61
實施例 3	65	35	60	16.4	1.7	37.8	37.8	135.7	1.68
實施例 4	65	35	51.7	24.6	1.7	37.8	37.8	135.6	1.66
實施例 5	65	35	37.2	39.4	1.7	37.8	37.8	135.8	1.68
實施例 6	65	35	31.7	43.8	1.7	37.6	37.6	135	1.61
實施例 7	65	35	58.1	3.8	1.7	34.7	34.7	124.6	1.63
實施例 8	65	35	45.9	19.2	1.7	36.1	36.1	129.7	1.63
實施例 9	65	35	44.7	25.7	1.7	36.5	36.5	131.1	1.65
實施例 10	65	35	55.9	12	1.7	36	36	129.1	1.65
實施例 11	65	35	74.2	13.7	1.7	40.3	40.3	144.5	1.61
實施例 12	65	35	53.8	27.4	1.7	38.8	38.8	139.4	1.67
實施例 13	65	35	57	8.2	1.7	35.4	35.4	127.1	1.68
實施例 14	65	35	46	21.9	1.6	36	36	129.1	1.68
實施例 15	65	35	50.9	15.3	1.6	35.6	35.6	127.9	1.67
實施例 16	65	35	46	21.9	1.6	36	36	129.1	1.68
實施例 17	65	35	61.1	2.7	1.6	35.1	35.1	126	1.64
比較例 1	65	35	—	54.7	1.6	33.2	33.2	119	—
比較例 2	65	35	31.2	43.8	1.7	37.5	37.5	134.6	1.62
比較例 3	65	35	36.8	21.9	1.6	31.1	31.1	111.8	1.65
比較例 4	65	35	34.5	30.1	1.7	32.9	32.9	118.1	1.67

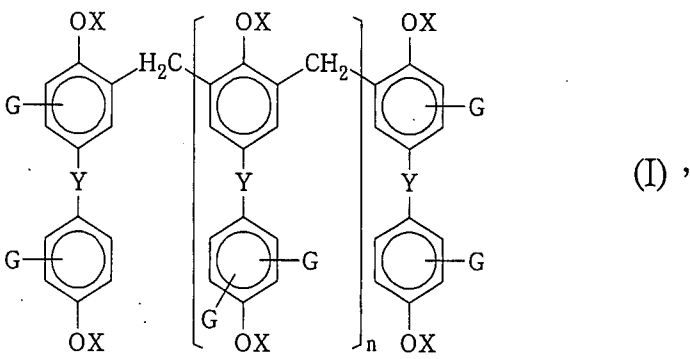
表 3 實施例及比較例之基板物性表

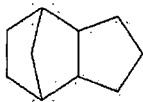
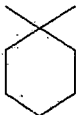
項目	板厚 (mm)	銅箔之剝離強度 (lb/in) ^{*1}	玻璃轉移溫度 (℃，DMA) ^{*2}	吸水率% (半小時壓力鍋處理後) ^{*3}	288℃ 耐焊錫耐熱性% (半小時壓力鍋處理後) ^{*4}	耐燃性 (UL-94) ^{*5}
實施例 1	1.62	8.3	185	0.17	>10 分	V-0
實施例 2	1.58	8.5	187	0.17	>10 分	V-0
實施例 3	1.61	8.8	188	0.17	>10 分	V-0
實施例 4	1.59	8.9	189	0.18	>10 分	V-0
實施例 5	1.58	8.9	189	0.20	>10 分	V-0
實施例 6	1.62	9.2	192	0.20	>10 分	V-0
實施例 7	1.62	8.7	187	0.17	>10 分	V-0
實施例 8	1.61	8.9	188	0.18	>10 分	V-0
實施例 9	1.60	8.8	189	0.19	>10 分	V-0
實施例 10	1.62	9.1	190	0.19	>10 分	V-0
實施例 11	1.61	9.0	188	0.17	>10 分	V-0
實施例 12	1.63	9.1	189	0.18	>10 分	V-0
實施例 13	1.59	9.2	191	0.19	>10 分	V-0
實施例 14	1.61	9.2	191	0.20	>10 分	V-0
實施例 15	1.59	9.2	192	0.18	>10 分	V-0
實施例 16	1.60	9.3	192	0.19	>10 分	V-0
實施例 17	1.62	9.2	191	0.19	>10 分	V-0
比較例 1	1.61	8.2	177	0.17	>10 分	V-1
比較例 2	1.59	7.2	157	0.25	3 分	V-0
比較例 3	1.61	7.6	168	0.23	5 分	V-0
比較例 4	1.62	7.9	174	0.22	8 分	V-0

註： *1.使用銅箔抗剝離強度拉力計測試。
*2.使用動態機械分析儀(DMA)測試。
*3.試樣在 120℃ 及 2atm 壓力鍋中加熱 30 分鐘。
*4.試樣在 120℃ 及 2atm 壓力鍋中加熱 30 分鐘後浸入 288℃ 焊錫爐，
紀錄試樣爆板分層所需時間。
*5.根據 UL-94 標準方法測試該試樣的阻燃性。

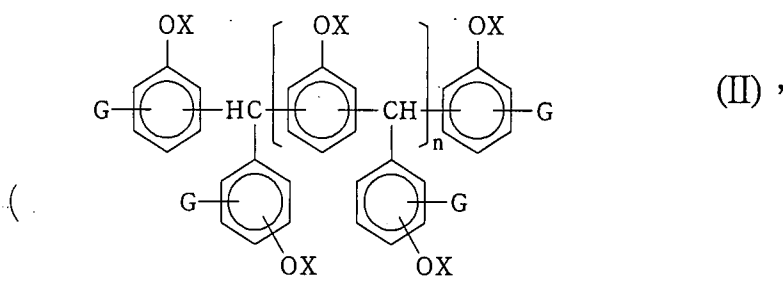
申請專利範圍

1. 一種酚醛型磷系硬化劑，分子量介於 550~12000，且具無鹵、難燃及高玻璃轉移溫度特性，其特徵在於，其化學結構為選自下列(I)至(V)式中一種或一種以上所組成族群之化學結構：

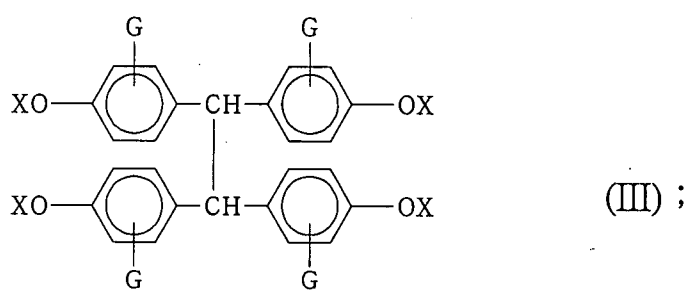


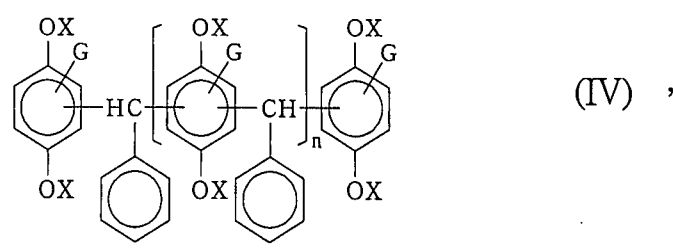
其中，Y =  , $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$,  , $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或

n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

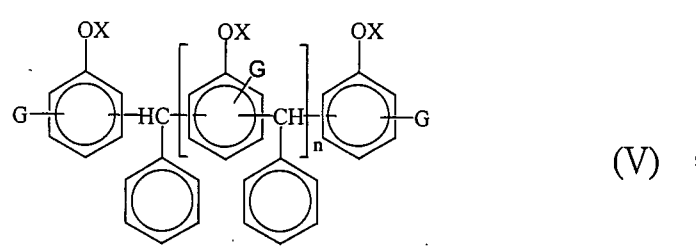


其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；



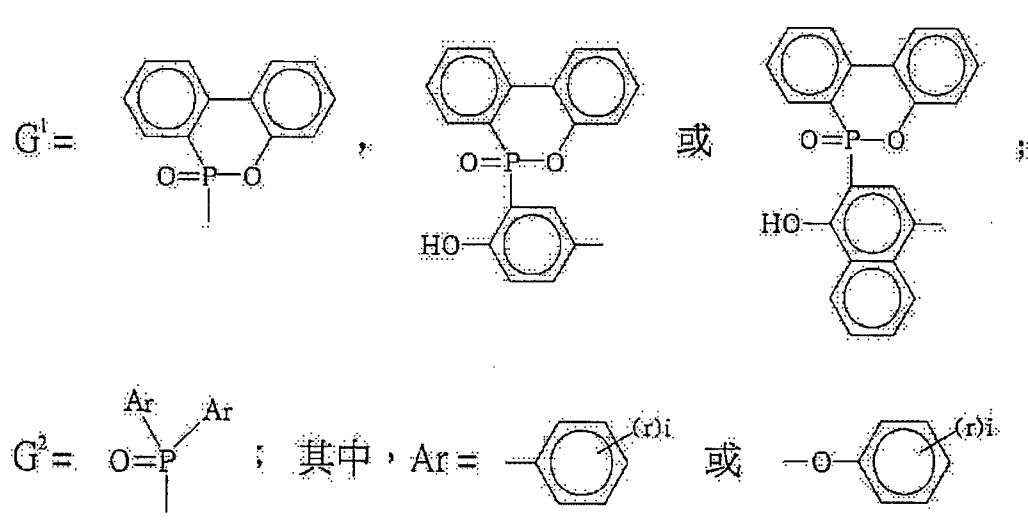


其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；



其中，n 為大於零之正整數，其 n 值由分子量決定之；

上述化學結構(I)~(V)的 G 可為 G¹ 或 G²：



r = H, C1~C8 或芳香基；i = 0~5。

2. 一種申請專利範圍第 1 項之酚醛型磷系硬化劑的製法，包括：
- (1) 高分子量之酚醛樹脂與磷系化合物進行脫水反應；
 - (2) 取一定當量比之酚醛樹脂與磷系化合物進行反應；
 - (3) 加入適量催化劑進行反應；
 - (4) 加入適量帶水劑移除反應中產生的水，以增進反應的進行。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之酚醛型磷系硬化劑的製法，其中，所述酚醛樹脂選自丙二酚型酚醛樹脂、水楊醛型酚醛樹脂、乙二醛型酚醛樹脂、苯二酚型酚醛樹脂或苯甲醛型酚醛樹脂中的至少一種。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之酚醛型磷系硬化劑的製法，其中，所述磷系化合物選自 ODOPM 或 DOPO-HQ 中的至少一種。
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之酚醛型磷系硬化劑的製法，其中，所述酚醛樹脂與所述磷系化合物當量比介於 1:0.4 到 1:2。
6. 如申請專利範圍第 2 項所述之酚醛型磷系硬化劑的製法，其中，所述酚醛樹脂的分子量介於 350~4000。
7. 如申請專利範圍第 2 項所述之酚醛型磷系硬化劑的製法，其中，所述催化劑的用量介於 3~5%，且選自硫酸、甲基磺酸、三氟甲基磺酸、對甲苯磺酸、醋酸鈉、醋酸鉀、醋酸鈷、醋酸鐵、醋酸鋅或醋酸鉛中的至少一種。
8. 如申請專利範圍第 2 項所述之酚醛型磷系硬化劑的製法，其中，所述帶水劑的用量介於 10~15%，且選自苯、甲苯、二甲苯、丁酮、甲基異丁酮、環己酮及環己醇中的至少一種。