(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105492542 B
(45)授权公告日 2019.10.15

(21)申请号 201480042471.7

(22)申请日 2014.10.23

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105492542 A

(43)申请公布日 2016.04.13

(30)优先权数据
2013-227675 2013.10.31 JP
2013-227674 2013.10.31 JP
2013-227673 2013.10.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/005379 2014.10.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/064064 JA 2015.05.07

(73)专利权人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本国大阪府

(72)发明人 北井佑季 藤原弘明 斋藤宏典

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
C08K 3/34(2006.01)
C08K 5/51(2006.01)
C08K 5/5399(2006.01)
C08L 63/00(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

(56)对比文件
CN 1769344 A,2006.05.10,说明书第5页第10-23行,第9页第27-29行,第15页第26-29行,第16页第5-8行,第25页第6-10行,第33页第13-14行,实施例1.
JP 特开2010-53178 A,2010.03.11,说明书第11-14,38-39,41,47-48,50-51,53,58-63,67段.
JP 特开2010-53178 A,2010.03.11,说明书第11-14,38-39,41,47-48,50-51,53,58-63,67段.
CN 1769344 A,2006.05.10,说明书第5页第10-23行,第9页第27-29行,第15页第26-29行,第16页第5-8行,第25页第6-10行,第33页第13-14行,实施例1.
US 2009/0203279 A1,2009.08.13,全文.
CN 103443159 A,2013.12.11,全文.

审查员 苏晓樱

权利要求书2页 说明书32页 附图1页

(54)发明名称

热固性树脂组合物、预浸渍体、覆金属箔层叠板、以及印刷电路板

(57)摘要

本发明提供一种热固性树脂组合物,其含有热固性树脂、与热固性树脂反应的固化剂和阻燃剂。该阻燃剂含有与热固性树脂和固化剂的混合物相容的第一磷化合物和不与该混合物相容的第二磷化合物。

CN 105492542 B

1.一种热固性树脂组合物,含有:

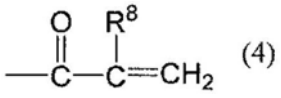
热固性树脂、

与所述热固性树脂反应的固化剂、和

阻燃剂,该阻燃剂包含与所述热固性树脂和所述固化剂的混合物相容的第一磷化合物、以及与所述混合物不相容的第二磷化合物,

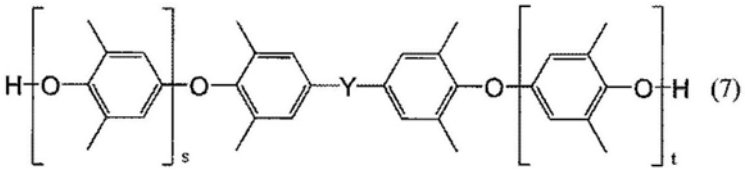
其中所述第二磷化合物是选自次膦酸盐化合物以及鏻盐化合物中的至少1种,

所述热固性树脂含有改性聚苯醚化合物,该改性聚苯醚化合物是下述式(7)所示的聚苯醚被下述式(4)所示的取代基末端改性了的改性聚苯醚化合物,



(4)

式(4)中,R^8表示氢原子或烷基,



(7)

式(7)中,s、t分别表示0以上且20以下的整数,s与t的合计为1以上且30以下,Y表示碳原子数1～3的亚烷基或直接键。

2.根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,

所述第一磷化合物的含有质量相对于所述第一磷化合物和所述第二磷化合物的总含有质量的比为20%以上且为80%以下。

3.根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,

磷原子的含量相对于所述阻燃剂以外的有机成分和所述阻燃剂的合计100质量份为1.8质量份以上且为5.2质量份以下。

4.根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,

所述第一磷化合物是选自磷酸酯化合物、磷腈化合物、亚磷酸酯化合物以及膦化合物中的至少1种。

5.根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,

还含有选自二氧化硅、云母以及滑石中的至少1种作为填充材料。

6.根据权利要求5所述的热固性树脂组合物,其中,

所述填充材料的含量相对于除去所述阻燃剂以外的有机成分和所述阻燃剂的合计100质量份为10质量份以上且为300质量份以下。

7.根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,

所述固化剂含有在分子中具有碳-碳不饱和双键的交联型固化剂。

8.根据权利要求7所述的热固性树脂组合物,其中,

所述交联型固化剂的重均分子量为100～5000,所述交联型固化剂的1个分子中所含的所述碳-碳不饱和双键的数的平均值为1以上且为20以下。

9.根据权利要求7所述的热固性树脂组合物,其中,

所述交联型固化剂是选自三链烯基异氰脲酸酯化合物、在分子中具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物、在分子中具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯

酸酯化合物以及在分子中具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物中的至少1种。

10.根据权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中,

所述改性聚苯醚化合物的重均分子量为500～5000,所述改性聚苯醚化合物的1个分子中所含的所述取代基的数的平均值为1以上且为5以下。

11.根据权利要求7所述的热固性树脂组合物,其中,

所述改性聚苯醚化合物的含有质量相对于所述改性聚苯醚化合物和所述交联型固化剂的合计的含有质量的比为30％以上且为90％以下。

12.一种预浸渍体,其具备:

纤维质基材、和

浸渗到所述纤维质基材中的权利要求1所述的热固性树脂组合物。

13.一种覆金属箔层叠板,其具备:

作为权利要求12所述的预浸渍体的固化物的绝缘层、和

层叠于所述绝缘层的金属箔。

14.一种印刷电路板,其具备:

作为权利要求12所述的预浸渍体的固化物的绝缘层、和

形成于所述绝缘层上的导体图案。

热固性树脂组合物、预浸渍体、覆金属箔层叠板、以及印刷电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及热固性树脂组合物、使用了该热固性树脂组合物的预浸渍体、使用了该预浸渍体的覆金属箔层叠板、以及使用了该覆金属箔层叠板的印刷电路板。

背景技术

[0002] 热固性树脂组合物与热塑性树脂相比通常耐热性优异，电绝缘性、尺寸稳定性等优异。由此，被作为构成印刷电路板的绝缘层的基板材料等广泛地利用。

[0003] 然而另一方面，在将热固性树脂组合物作为基板材料使用的情况下，不仅要求热固性树脂组合物的固化物的耐热性高，还要求阻燃性优异。与此相反，成为热固性树脂组合物的主成分的树脂成分是有机物质，因此阻燃性较差。由此，利用了通过使热固性树脂组合物中含有阻燃剂而对基板材料赋予阻燃性的方法。

[0004] 以往，作为此种阻燃剂，广泛地利用含有溴的有机化合物、溴化环氧树脂等卤素系阻燃剂。此种阻燃剂不会损害基板材料的电特性、耐热特性，能够以较少的添加量对热固性树脂组合物赋予阻燃性。

[0005] 然而，含有卤素系阻燃剂的基板材料在燃烧时有可能生成卤化氢等有害物质，被指出有可能对人体、自然环境造成不良影响。由此，对于基板材料要求无卤素化。因而，近年来，作为基板材料用的阻燃剂，提出取代卤素系阻燃剂而配合含有磷的化合物以赋予阻燃性的各种树脂组合物。

[0006] 例如，专利文献1～5中，公开过通过配合含有磷的化合物而被无卤素化了的作为基板材料的树脂组合物。

[0007] 专利文献1中，公开过含有环氧树脂、酚醛树脂、磷化合物、以及用偶联剂进行了表面处理的无机填料的粉末状的环氧树脂组合物。

[0008] 另外，专利文献2中，公开过如下的电层叠板用环氧树脂组合物，其以环氧树脂及固化剂作为必要成分，作为固化剂，使用规定的改性酚型树脂，并且在环氧树脂及固化剂以外，还并用了磷系阻燃剂。

[0009] 专利文献3中，公开过含有环氧化合物、聚苯醚、氰酸酯化合物、有机金属盐、以及磷系阻燃剂的环氧树脂组合物。上述环氧化合物具有1000以下的数均分子量，在1个分子中具有至少2个环氧基并且不含有卤素原子。另外，聚苯醚的数均分子量为5000以下。

[0010] 另外，专利文献4中，公开过含有低分子量聚苯醚、环氧化合物、氰酸酯化合物、次膦酸盐系阻燃剂、和具有三嗪骨架的聚磷酸盐系阻燃剂的树脂组合物。低分子量聚苯醚具有500～2000的数均分子量，在1个分子中具有平均1.5～2个羟基。环氧化合物在1个分子中具有平均2个以上的环氧基。氰酸酯化合物在1个分子中具有平均2个以上的氰酸酯基。

[0011] 专利文献5中，公开过配合有具有规定的末端结构的聚苯醚树脂、交联型固化剂、次膦酸盐系阻燃剂、以及固化催化剂的聚苯醚树脂组合物。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2000-344917号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2001-261786号公报

[0016] 专利文献3:日本特开2009-73996号公报

[0017] 专利文献4:日本特开2011-52165号公报

[0018] 专利文献5:日本特开2010-53178号公报

发明内容

[0019] 发明所要解决的问题

[0020] 本发明提供固化物的耐热性及阻燃性优异的热固性树脂组合物、以及使用了它的预浸渍体、使用了预浸渍体的覆金属箔层叠板、使用了覆金属箔层叠板的印刷电路板。

[0021] 本发明的热固性树脂组合物含有热固性树脂、与热固性树脂反应的固化剂、和阻燃剂。此外,该热固性树脂组合物中所含的阻燃剂含有:与热固性树脂和固化剂的混合物相容的第一磷化合物、以及与该混合物不相容的第二磷化合物。

[0022] 另外,本发明的预浸渍体具有纤维质基材、和浸渍在该纤维质基材中的上述热固性树脂组合物。另外,本发明的覆金属箔层叠板具有作为上述预浸渍体的固化物的绝缘层、和层叠于该绝缘层的金属箔。另外,本发明的印刷电路板具有上述绝缘层、和形成于该绝缘层上的导体图案。

[0023] 上述构成的热固性树脂组合物的固化物具有优异的耐热性及阻燃性。另外,使用了该热固性树脂组合物的预浸渍体、使用了预浸渍体的覆金属箔层叠板、以及使用了覆金属箔层叠板的印刷电路板具有优异的耐热性及阻燃性。

附图说明

[0024] 图1是本发明的实施方式的预浸渍体的示意性剖面图。

[0025] 图2是本发明的实施方式的覆金属箔层叠板的示意性剖面图。

[0026] 图3是本发明的实施方式的印刷电路板的示意性剖面图。

具体实施方式

[0027] 在本发明的实施方式的说明之前,先对以往构成的问题进行简单说明。对于用于构成印刷电路板的绝缘层的基板材料,为了应对半导体器件的高集成化、布线的高密度化、以及多层化等安装技术的发展,各种特性的要求进一步提高。具体而言,要求在维持固化物的优异的耐热性不变的同时,进一步提高固化物的阻燃性等。在作为阻燃剂使用含有磷的化合物来提高固化物的阻燃性的情况下,提高热固性树脂组合物中的磷原子的含有率被认为是有效的做法。即,增加添加到热固性树脂组合物中的阻燃剂的含量是有效的做法。然而,只是单纯地增加阻燃剂的含量,虽然可以提高阻燃性,然而另一方面,介电常数、介质损耗角正切等介电特性、固化物的耐热性等会降低。

[0028] 然而,使用各种含有磷的化合物研究了阻燃性的性能提高,结果发现,某个特定的不同的含有磷的化合物的组合会超出根据热固性树脂组合物中的磷原子的含有率预计的效果,可以大幅度提高固化物的阻燃性。以下,基于进一步研究该影响的结果,对本发明的

实施方式的热固性树脂组合物进行说明。而且，本发明并不限定于它们。另外，以下的说明中将热固性树脂组合物简记为TRC。

[0029] 本发明的实施方式的TRC含有热固性树脂、固化剂、和阻燃剂。此外，该TRC中所含的阻燃剂含有：与热固性树脂及固化剂的混合物相容的第一磷化合物、和不与该混合物相容的第二磷化合物。

[0030] 首先，本实施方式中所用的热固性树脂只要是具有热固性的化合物，就没有特别限定。具体而言，可以举出制造印刷电路板时所用的TRC中所含的热固性树脂等。更具体而言，可以举出环氧树脂等环氧化合物、酚醛树脂、苯并噁嗪化合物、酰亚胺树脂、聚苯醚化合物、改性聚苯醚等。

[0031] 环氧化合物只要是被作为在层叠板、电路基板的制造中可以使用的各种基板的原料使用的环氧化合物，就没有特别限定。环氧化合物具体而言可以举出双酚A型环氧化合物等双酚型环氧化合物、苯酚线型酚醛型(phenol novolak)环氧化合物、双环戊二烯型环氧化合物、甲酚线型酚醛型环氧化合物、双酚A线型酚醛型环氧化合物、以及含有萘环的环氧化合物等。作为环氧化合物，也包括作为上述的各环氧化合物的聚合物的环氧树脂。另外，作为环氧化合物，在其中优选双酚A型环氧树脂等双酚型环氧树脂、苯酚线型酚醛型环氧树脂。另外，作为环氧化合物的环氧当量，优选为100～500。

[0032] 酚醛树脂只要是被作为在层叠板、电路基板的制造中可以使用的各种基板的原料使用的酚醛树脂，就没有特别限定。酚醛树脂具体而言可以举出苯酚线型酚醛树脂(phenol novolak resins)、甲酚线型酚醛树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂、双环戊二烯酚加成型树脂、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂、联苯改性苯酚芳烷基树脂、酚三羟甲基甲烷树脂、四(羟苯基)乙烷树脂、萘酚线型酚醛树脂、萘酚-苯酚共缩线型酚醛树脂、萘酚-甲酚共缩线型酚醛树脂、联苯改性酚醛树脂、氨基三嗪改性酚醛树脂等。

[0033] 另外，苯并噁嗪化合物是在分子内具有苯并噁嗪环的化合物，例如可以举出以二胺化合物、苯酚化合物和甲醛作为原料得到的P-d型苯并噁嗪化合物、以双酚化合物、苯胺和甲醛作为原料得到的F-a型苯并噁嗪化合物等。

[0034] 酰亚胺树脂可以使用具有由加成聚合带来的热固性的马来酰亚胺化合物等，例如可以举出像双马来酰亚胺那样在分子中具有2个以上的马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物等。

[0035] 聚苯醚化合物是在分子中具有聚苯醚链、在末端具有酚性羟基的化合物。改性聚苯醚是将聚苯醚化合物的末端羟基用含有不饱和双键的官能团或环氧基等其他的反应性官能团取代了的化合物。

[0036] 作为热固性树脂，既可以单独使用1种，也可以组合使用不同的2种以上。

[0037] 固化剂与热固性树脂一起参与固化反应而构成固化物。即，固化剂优选为与热固性树脂具有反应性的化合物。固化剂可以根据所用的热固性树脂化合物的种类选择合适的固化剂。

[0038] 如前所述，阻燃剂含有：与热固性树脂和固化剂的混合物相容的第一磷化合物、和不与热固性树脂和固化剂的混合物相容的第二磷化合物。

[0039] 第一磷化合物只要是作为阻燃剂发挥作用、并且与热固性树脂和固化剂的混合物相容的磷化合物，就没有特别限定。此处所谓相容，是指在热固性树脂和固化剂的混合物中

达到以分子水平微分散的状态。作为第一磷化合物，可以举出磷酸酯化合物、磷腈化合物、亚磷酸酯化合物、以及膦化合物等。另外，作为磷腈化合物，例如可以举出环状或链状的磷腈化合物。而且，环状磷腈化合物也被称作环磷腈，是在分子内具有以磷和氮作为构成元素的双键的化合物，是具有环状结构的化合物。另外，作为磷酸酯化合物，例如可以举出磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二甲苯二苯酯、磷酸甲苯二苯酯、1,3-亚苯基磷酸四(2,6-二甲苯基)酯、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、芳香族缩合磷酸酯化合物等缩合磷酸酯化合物、以及环状磷酸酯化合物等。另外，作为亚磷酸酯化合物，例如可以举出亚磷酸三甲酯、以及亚磷酸三乙酯等。另外，作为膦化合物，例如可以举出三-(4-甲氧基苯基)膦、以及三苯基膦等。另外，第一磷化合物既可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0040] 另外，第二磷化合物只要是作为阻燃剂发挥作用、并且与热固性树脂和固化剂的混合物不相容的磷化合物，就没有特别限定。此处所谓不相容，是指第二磷化合物在热固性树脂和固化剂的混合物中不相溶、而成为以岛状分散于混合物中的状态。作为第二磷化合物，可以举出次膦酸盐化合物、聚磷酸盐化合物、以及鏻盐化合物等。另外，作为次膦酸盐化合物，例如可以举出二烷基次膦酸铝、三(二乙基次膦酸)铝、三(甲基乙基次膦酸)铝、三(二苯基次膦酸)铝、双(二乙基次膦酸)锌、双(甲基乙基次膦酸)锌、双(二苯基次膦酸)锌、双(二乙基次膦酸)氧钛、双(甲基乙基次膦酸)氧钛、双(二苯基次膦酸)氧钛等。另外，作为聚磷酸盐化合物，例如可以举出聚磷酸蜜胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸蜜勒胺等。另外，作为鏻盐化合物，例如可以举出四苯基鏻四苯基硼酸盐等。另外，第二磷化合物既可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0041] 本实施方式的TRC中作为阻燃剂如上所述地将第一磷化合物与第二磷化合物并用，与仅使用第一磷化合物和第二磷化合物的任意一方的情况相比，可以提高所得的固化物的阻燃性。此外，通过将第一磷化合物和第二磷化合物并用，可以抑制对热固性树脂与固化剂的固化反应的影响。而且认为，利用第一磷化合物与第二磷化合物的协同效应可以提高固化物的阻燃性。此外认为，通过抑制对固化反应的影响，还可以充分地抑制固化物的耐热性的降低。根据这些情况可以认为，本实施方式的TRC的固化物的耐热性及阻燃性提高。

[0042] 另外，在作为阻燃剂单独地使用第一磷化合物或第二磷化合物的情况下，如果想要确保与并用时相同程度的阻燃性，就需要大量地含有第一磷化合物或第二磷化合物。即，为了获得同等的阻燃效果，将第一磷化合物与第二磷化合物并用时的合计含量可以少于第一磷化合物或第二磷化合物的单独使用时的含量。换言之，如果TRC中的磷原子的含有率相同，在并用的情况下，与单独使用的情况相比，可以获得更高的阻燃效果。像这样可以认为，如果作为阻燃剂只是单纯地增加单独一种的磷化合物的使用量，电绝缘性等电特性、固化物的耐热性等就会降低。根据该情况，如果作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用，就可以以如后所述的含量，在抑制电绝缘性等电特性、固化物的耐热性等的降低的同时，提高阻燃性。

[0043] 另外，第一磷化合物的含有质量相对于第一磷化合物和第二磷化合物的总含有质量之比优选为20％以上且为80％以下，更优选为20％以上且为50％以下。如果是此种含有比，就会在维持热固性树脂所具有的优异的特性的同时，使TRC的固化物显示出更优异的耐热性及阻燃性。对此可以认为是因为，作为阻燃剂，可以更加有效地发挥将第一磷化合物和第二磷化合物并用时的上述协同效应。

[0044] 另外，本实施方式的TRC中，磷原子的含量相对于阻燃剂以外的有机成分和阻燃剂的合计100质量份，优选为1.8质量份以上且为5.2质量份以下，更优选为1.8质量份以上且为5质量份以下，进一步优选为1.8质量份以上且为4.8质量份以下。即，作为阻燃剂的含量，优选为使TRC中的磷原子的含量为上述范围内的含量。如果是此种含量，TRC的固化物就会显示出更加优异的耐热性及阻燃性。对此可以认为是因为，可以在充分地抑制因含有阻燃剂而造成的电绝缘性等电特性或固化物的耐热性等的降低的同时，充分地提高阻燃性。而且，所谓除去阻燃剂以外的有机成分，在含有热固性树脂及固化剂等有机成分、且追加地添加其他有机成分的情况下，也包括该追加地添加的有机成分。

[0045] 另外，在本实施方式的TRC中，作为阻燃剂，也可以含有与第一磷化合物、第二磷化合物不同的其他阻燃剂。但是，从无卤素的观点考虑，作为其他阻燃剂优选不使用卤素系阻燃剂。

[0046] 另外，本实施方式的TRC也可以在热固性树脂、固化剂和阻燃剂以外，还含有其他成分。作为其他成分，例如可以举出填充材料、添加剂等

[0047] 另外，在本实施方式的TRC中，如上所述，也可以含有填充材料。作为填充材料，可以举出为了提高TRC的固化物的耐热性、阻燃性而添加的材料等，材料没有特别限定。另外，通过含有填充材料，可以进一步提高耐热性、阻燃性等。作为填充材料，具体而言，可以举出球状二氧化硅等二氧化硅、氧化铝、氧化钛、以及云母等金属氧化物，氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物，滑石，硼酸铝，硫酸钡，以及碳酸钙等。其中，优选二氧化硅、云母、以及滑石，更优选球状二氧化硅。另外，填充材料既可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。另外，作为填充材料，可以直接使用，然而也可以用硅烷偶联剂预先进行表面处理后使用。作为硅烷偶联剂，可以举出环氧基硅烷、氨基硅烷、乙烯基硅烷、异氰酸酯硅烷等。

[0048] 另外，在含有填充材料的情况下，其含量相对于除去阻燃剂以外的有机成分和阻燃剂的合计100质量份，优选为10质量份以上且为300质量份以下，更优选为30质量份以上且为200质量份以下。

[0049] 另外，在本实施方式的TRC中，如上所述，也可以含有添加剂。作为添加剂，例如可以举出硅酮系消泡剂及丙烯酸酯系消泡剂等消泡剂、热稳定剂、防静电剂、紫外线吸收剂、染料或颜料、润滑剂、湿润分散剂等分散剂等。

[0050] 出于在制造预浸渍体时对用于形成预浸渍体的基材(纤维质基材)进行浸渗的目的，本实施方式的TRC也可以制备成清漆状而使用。此种清漆状的TRC例如可以如下所示地制备。

[0051] 首先，将热固性树脂、固化剂、以及第一磷化合物等可以溶解于有机溶剂中的成分投入有机溶剂中溶解而制备基础清漆。此时，也可以根据需要进行加热。其后，将作为不溶于有机溶剂中的成分的第二磷化合物、和根据需要使用的无机填充材料等添加到该基础清漆中，使用球磨机、珠磨机、行星式搅拌机、辊磨机等，分散至变为均匀的状态。像这样就可以制备出清漆状的TRC。作为有机溶剂，只要是使热固性树脂、固化剂、以及第一磷化合物等溶解、不会妨碍固化反应的有机溶剂，就没有特别限定。具体而言，例如可以举出甲苯、甲乙酮(MEK)等。

[0052] 另外，通过将本实施方式的TRC向纤维质基材浸渗，可以形成图1所示的预浸渍体10。图1是预浸渍体10的示意性剖面图。预浸渍体10具有纤维质基材4、和浸渗到纤维质基材

4中的TRC2。即，预浸渍体10是将TRC2向纤维质基材4浸渗而制作。作为制造预浸渍体10的方法，例如可以举出将制备为清漆状的TRC2向纤维质基材4浸渗后进行干燥的方法。

[0053] 作为制造预浸渍体10时所用的纤维质基材4，具体而言，例如可以举出玻璃布、芳纶布、聚酯布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、纸浆纸、以及棉绒纸等。而且，如果使用玻璃布，则可以得到机械强度优异的层叠板，特别优选进行了扁平处理加工的玻璃布。作为扁平处理加工，具体而言，例如可以通过将玻璃布以恰当的压力利用压辊连续地加压将玻纱压扁而进行。而且，例如通常可以使用具有0.02～0.3㎜的厚度的纤维质基材4。

[0054] TRC2被利用浸渍及涂布等向纤维质基材4中浸渗。根据需要也可以反复进行多次浸渗。另外，此时，也可以使用组成、浓度不同的多种TRC反复进行浸渗，最终制备成所希望的组成及浸渗量。

[0055] 向纤维质基材4浸渗TRC2后，通过在所需的加热条件下、例如80～180℃加热1～10分钟而制作出半固化状态(乙阶)的预浸渍片10。

[0056] 使用如此得到的预浸渍片10，可以制作出图2所示的覆金属箔层叠板20。图2是覆金属箔层叠板20的示意性剖面图。覆金属箔层叠板20具有作为预浸渍片10的固化物的绝缘层12、和层叠于绝缘层12的金属箔14。

[0057] 作为制作覆金属箔层叠板20的方法，可以使用一片预浸渍体10或重叠多片预浸渍体10，再在其上下的两面或一面重叠铜箔等金属箔14，将该层叠体加热加压成形而层叠一体化，由此可以制作出双面覆金属箔或单面覆金属箔的层叠体。即，本发明的实施方式的覆金属箔层叠板20是在上述的预浸渍体10重叠金属箔14，进行加热加压成形而制作。

[0058] 该加热加压的条件可以根据所制造的层叠板的厚度或预浸渍体10的TRC的种类等适当地设定。例如，可以将温度设为170～210℃，将压力设为1.5～4.0MPa，将时间设为60～150分钟。

[0059] 本实施方式的TRC的固化物的耐热性及阻燃性优异。由此，利用使用该TRC制作的预浸渍体10，可以制造出耐热性及阻燃性优异的覆金属箔层叠板20。另外，利用使用了预浸渍体10的覆金属箔层叠板20，可以制造出耐热性及阻燃性优异的印刷电路板30。

[0060] 即，通过对覆金属箔层叠板20的表面的金属箔14进行蚀刻加工等而形成电路，就可以制作出如图3所示在表面作为电路设有导体图案16的印刷电路板30。图3是印刷电路板30的示意性剖面图。印刷电路板30具有绝缘层12、和形成于绝缘层12上的导体图案16。

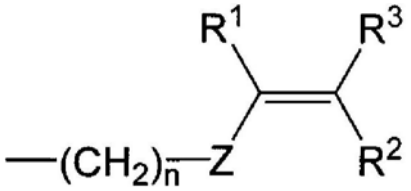
[0061] 即，印刷电路板30是通过将覆金属箔层叠板20的表面的金属箔14部分地除去而形成电路来制作。印刷电路板30的耐热性及阻燃性优异。

[0062] 以下，对热固性树脂与固化剂的组合不同的更具体的实施方式进行说明。

[0063] (实施方式1)

[0064] 本实施方式的TRC中，作为热固性树脂含有利用具有碳-碳不饱和双键的取代基进行了末端改性的改性聚苯醚化合物，作为固化剂含有在分子中具有碳-碳不饱和双键的交联型固化剂。

[0065] 改性聚苯醚化合物只要是利用具有碳-碳不饱和双键的取代基进行了末端改性的聚苯醚，就没有特别限定。作为具有碳-碳不饱和双键的取代基，没有特别限定。作为上述的取代基，例如可以举出以下述式(1)表示的取代基等。

[0066] 

(1)

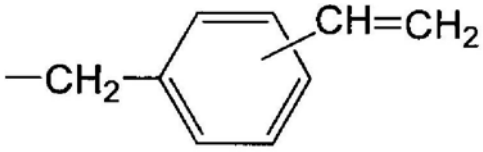
[0067] 式(1)中，n表示0以上且为10以下的整数。另外，Z表示亚芳基。另外，R^1～R^3各自独立。即，R^1～R^3分别既可以是相同的基团，也可以是不同的基团。另外，R^1～R^3表示氢原子或烷基。

[0068] 而且，式(1)中，在n为0的情况下，Z与聚苯醚的末端直接结合。

[0069] 亚芳基没有特别限定。具体而言，可以举出亚苯基等单环芳香族基、芳香族并非单环而是萘环等稠环芳香族的稠环芳香族基等。另外，在该亚芳基中，也包括与芳香族环结合的氢原子由链烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、链烯基羰基、或炔基羰基等官能团取代了的衍生物。另外，烷基没有特别限定，例如优选为碳原子数1～18的烷基，更优选为碳原子数1～10的烷基。具体而言，例如可以举出甲基、乙基、丙基、己基、以及癸基等。

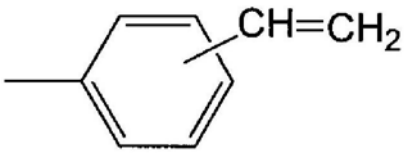
[0070] 另外，作为取代基R^1～R^3，更具体而言，可以举出对乙烯基苄基、间乙烯基苄基等乙烯基苄基(ethenylbenzyl)、乙烯基苯基、丙烯酸酯基、以及甲基丙烯酸酯基等。

[0071] 作为式(1)中所示的取代基R^1～R^3的优选的具体例，可以举出包含乙烯基苄基的官能团。具体而言，可以举出选自式(2)或式(3)中的至少1种取代基等。



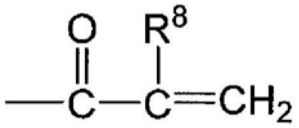
(2)

[0072]



(3)

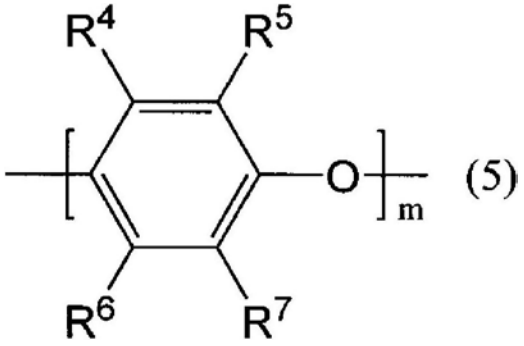
[0073] 作为在本实施方式中所用的改性聚苯醚中被进行末端改性的、具有碳-碳不饱和双键的其他取代基，可以举出(甲基)丙烯酸酯基，例如可以用下述式(4)表示。

[0074] 

(4)

[0075] 式(4)中，R^8表示氢原子或烷基。该烷基没有特别限定，例如优选为碳原子数1～18的烷基，更优选为碳原子数1～10的烷基。具体而言，例如可以举出甲基、乙基、丙基、己基、癸基。

[0076] 另外，本实施方式的改性聚苯醚在分子中具有聚苯醚链，例如优选在分子中具有以式(5)表示的重复单元。

[0077] 

[0078] 另外，式(5)中，m表示1以上且为50以下的自然数。另外，R^4～R^7各自独立。即，R^4～R^7分别既可以是相同的基团，也可以是不同的基团。另外，R^4～R^7表示氢原子、烷基、链烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、链烯基羰基、或炔基羰基。其中，优选氢原子、烷基。

[0079] 作为可以作为R^4～R^7举出的各官能团，具体而言，可以举出如下所示的官能团。

[0080] 烷基没有特别限定，然而例如优选为碳原子数1～18的烷基，更优选为碳原子数1～10的烷基。具体而言，例如可以举出甲基、乙基、丙基、己基、以及癸基等。

[0081] 链烯基没有特别限定，然而例如优选为碳原子数2～18的链烯基，更优选为碳原子数2～10的链烯基。具体而言，例如可以举出乙烯基、烯丙基、以及3-丁烯基等。

[0082] 炔基没有特别限定，然而例如优选为碳原子数2～18的炔基，更优选为碳原子数2～10的炔基。具体而言，例如可以举出乙炔基、以及丙-2-烯-1-基(丙炔基)等。

[0083] 另外，烷基羰基只要是由烷基取代了的羰基，就没有特别限定，然而例如优选为碳原子数2～18的烷基羰基，更优选为碳原子数2～10的烷基羰基。具体而言，例如可以举出乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、己酰基、辛酰基、以及环己基羰基等。

[0084] 链烯基羰基只要是由链烯基取代了的羰基，就没有特别限定，然而例如优选为碳原子数3～18的链烯基羰基，更优选为碳原子数3～10的链烯基羰基。具体而言，例如可以举出丙烯酰基、甲基丙烯酰基、以及巴豆酰基等。

[0085] 炔基羰基只要是由炔基取代了的羰基，就没有特别限定，然而例如优选为碳原子数3～18的炔基羰基，更优选为碳原子数3～10的炔基羰基。具体而言，例如可以举出丙炔酰基等。

[0086] 本实施方式中所用的改性聚苯醚化合物的重均分子量(Mw)没有特别限定。具体而言，优选为500以上且为5000以下，更优选为800以上且为4000以下，进一步优选为1000以上且为3000以下。而且，重均分子量只要利用一般的分子量测定方法测定即可，具体而言，可以举出使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值等。另外，在改性聚苯醚化合物在分子中具有以式(5)表示的重复单元的情况下，m优选为使改性聚苯醚化合物的重均分子量为此种范围内的数值。具体而言，m优选为1～50。

[0087] 如果改性聚苯醚化合物的重均分子量为此种范围内，固化物就会具有聚苯醚的优异的介电特性，不仅在耐热性方面更加优异，而且在成形性方面也优异。对此可以认为是由以下的原因所致。可以认为，通常的聚苯醚中，如果重均分子量为如上所述的范围内，则分子量较小。由此，固化物的耐热性有降低的趋势。与之不同，改性聚苯醚化合物由于在末端具有不饱和双键，因此形成具有足够高的耐热性的固化物。另外，如果改性聚苯醚化合物的重均分子量为如上所述的范围内，则分子量较小，因此成形性也优异。由此，此种改性聚苯醚化合物不仅可以形成耐热性更加优异的固化物，而且成形性也优异。

[0088] 另外，对于改性聚苯醚化合物中的、每1个分子的改性聚苯醚的分子末端的取代基的平均个数(末端官能团数)没有特别限定。具体而言，优选为1以上且为5以下，更优选为1以上且为3以下，进一步优选为1.5以上且为3以下。

[0089] 如果末端官能团数过少，则固化物的耐热性会有难以变得充分的趋势。另外，如果末端官能团数过多，则反应性过高，例如有可能产生TRC的保存性降低、TRC的流动性降低等不佳状况。即，如果使用此种改性聚苯醚，则会因流动性不足等，例如在多层成形时出现产生空隙等成形不良，有可能难以获得可靠性高的印刷电路板。

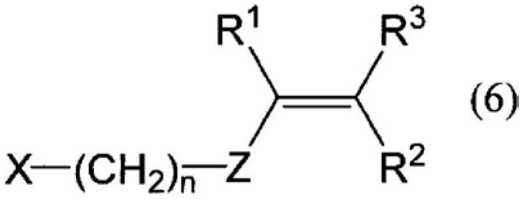
[0090] 而且，对于改性聚苯醚化合物的末端官能团的数目，可以举出表示存在于改性聚苯醚化合物1摩尔中的全部改性聚苯醚化合物的每1个分子的取代基的平均值的数值等。该末端官能团数例如可以通过测定残留于所得的改性聚苯醚化合物中的羟基数、并算出相对于改性前的聚苯醚的羟基数的减少量而测定。该相对于改性前的聚苯醚的羟基数的减少量为末端官能团数。此外，残留于改性聚苯醚化合物中的羟基数的测定方法是向改性聚苯醚化合物的溶液中，添加与羟基缔合的季铵盐(四乙基氢氧化铵)，测定该混合溶液的UV吸光度，由此可以求出。

[0091] 另外，本实施方式中所用的改性聚苯醚化合物的固有粘度没有特别限定。具体而言，只要为0.03～0.12dl/g即可，然而优选为0.04～0.11dl/g，更优选为0.06～0.095dl/g。如果该固有粘度过低，则会有分子量低的趋势，会有难以获得低介电常数或低介质损耗角正切等介电电性的趋势。另外，如果固有粘度过高，则粘度高，无法获得充分的流动性，固化物的成形性有降低的趋势。由此，如果改性聚苯醚化合物的固有粘度为上述范围内，就可以实现具有优异的耐热性及成形性的固化物。

[0092] 而且，上述的所谓固有粘度，是在25℃的二氯甲烷中测定出的固有粘度，更具体而言，例如是用粘度计测定0.18g/45ml的二氯甲烷溶液(液温25℃)而得的值。作为粘度计，例如可以使用Schott公司制的AVS500Visco System。

[0093] 另外，改性聚苯醚化合物的合成方法只要是可以合成利用具有碳-碳不饱和双键的取代基进行了末端改性的改性聚苯醚化合物，就没有特别限定。具体而言，可以举出使结合有具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤素原子的化合物与聚苯醚反应的方法。

[0094] 所谓结合有具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤素原子的化合物，例如可以举出以式(6)表示的化合物等。

[0095] 

(6)

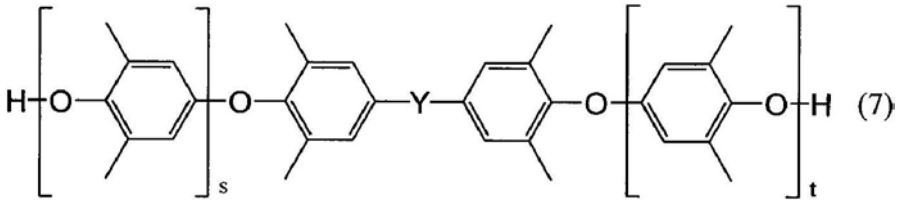
[0096] 式(6)中，n、Z、R^1～R^3与式(1)中的n、Z、R^1～R^3相同。即，n表示0以上且为10以下的自然数。另外，Z表示亚芳基。另外，R^1～R^3各自独立。即，R^1～R^3分别既可以是相同的基团，也可以是不同的基团。另外，R^1～R^3表示氢原子或烷基。另外，X表示卤素原子，具体而言，可以举出氯原子、溴原子、碘原子、以及氟原子等。其中，优选氯原子。

[0097] 另外，以式(6)表示的化合物既可以单独地使用上述例示的化合物，也可以组合使用2种以上的上述例示的化合物。

[0098] 另外，作为结合有具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤素原子的化合物，例如可以

举出对氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯等。

[0099] 作为原料的聚苯醚只要是最终可以合成规定的改性聚苯醚的聚苯醚，就没有特别限定。具体而言，可以举出由2,6-二甲基苯酚和选自2官能酚及3官能酚中的至少任意一方构成的聚苯醚、以聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等聚苯醚作为主成分的聚苯醚等。另外，所谓2官能酚，是在分子中具有2个酚性羟基的酚化合物，例如可以举出四甲基双酚A等。另外，所谓3官能酚，是在分子中具有3个酚性羟基的酚化合物。更具体而言，此种聚苯醚例如可以举出具有式(7)所示的结构的聚苯醚等。

[0100] 

[0101] 式(7)中，s、t例如优选s与t的合计值为1～30的数值。另外，s优选为0～20，t优选为0～20。即，优选s表示0～20，t表示0～20，s与t的合计表示1～30。另外，Y表示碳原子数1～3的亚烷基或直接键。作为该亚烷基，例如可以举出二甲基亚甲基等。

[0102] 另外，改性聚苯醚化合物的合成方法可以举出上述的方法。具体而言，将如上所述的聚苯醚和以式(6)表示的化合物溶解于溶剂中并搅拌。利用该操作，聚苯醚与以式(6)表示的化合物反应，得到本实施方式中所用的改性聚苯醚。

[0103] 另外，优选在碱金属氢氧化物的存在下进行该反应。可以认为，这样会使该反应适宜地进行。对此可以认为是因为，碱金属氢氧化物作为脱卤化氢剂、具体而言是作为脱盐酸剂发挥作用。即，碱金属氢氧化物使卤化氢(氯化氢)从聚苯醚的苯酚基和以式(6)表示的化合物中脱离。可以认为，由此，取代聚苯醚的苯酚基的氢原子，以式(1)表示的取代基与苯酚基的氧原子结合。

[0104] 另外，碱金属氢氧化物只要是可以作为脱卤化剂发挥作用的物质，就没有特别限定，然而例如可以举出氢氧化钠等。另外，碱金属氢氧化物通常是以水溶液的状态使用，具体而言，是作为氢氧化钠水溶液使用。

[0105] 另外，反应时间、反应温度等反应条件也会根据以式(6)表示的化合物等而不同，只要是如上所述的反应适宜地进行的条件，就没有特别限定。具体而言，反应温度优选为室温～100℃，更优选为30～100℃。另外，反应时间优选为0.5～20小时，更优选为0.5～10小时。

[0106] 另外，反应时所用的溶剂只要是可以使聚苯醚和以式(6)表示的化合物溶解、不会阻碍聚苯醚与以式(6)表示的化合物的反应的溶剂，就没有特别限定。具体而言，可以举出甲苯等。

[0107] 另外，上述的反应优选在不仅存在有碱金属氢氧化物、还存在有相转移催化剂的状态下反应。即，上述的反应优选在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下反应。可以认为，通过如此设置，上述反应就会更加适宜地进行。对此可以认为是由以下的原因所致。

[0108] 相转移催化剂具有摄取碱金属氢氧化物的功能，可溶于水之类的极性溶剂的相、和有机溶剂之类的非极性溶剂的相这两方面的相中，是可以在这些相间移动的催化剂。具体而言，在作为碱金属氢氧化物使用氢氧化钠水溶液、作为溶剂使用不与水相溶的甲苯等有机溶剂的情况下，即使将氢氧化钠水溶液滴加到用于反应的溶剂中，溶剂与氢氧化钠水

溶液也会分离，氢氧化钠难以转移到溶剂中。该情况下，作为碱金属氢氧化物的添加的氢氧化钠水溶液很难有助于促进反应。

[0109] 与之不同，如果在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下使聚苯醚与以式(6)表示的化合物反应，碱金属氢氧化物就会以被相转移催化剂摄取的状态转移到溶剂中，氢氧化钠水溶液容易有助于促进反应。由此可以认为，如果在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下使之反应，上述反应就会更加适宜地进行。

[0110] 另外，相转移催化剂没有特别限定，然而例如可以举出四正丁基溴化铵等季铵盐等。

[0111] 本实施方式的TRC中，优选作为改性聚苯醚含有如上所述地得到的改性聚苯醚。

[0112] 另外，本实施方式中所用的交联型固化剂只要是在分子中具有碳-碳不饱和双键的物质，就没有特别限定。即，交联型固化剂只要是通过与改性聚苯醚化合物反应而形成交联、使之固化的物质即可。交联型固化剂优选为在分子中具有2个以上的碳-碳不饱和双键的化合物。

[0113] 本实施方式中所用的交联型固化剂的重均分子量优选为100以上且为5000以下，更优选为100以上且为4000以下，进一步优选为100以上且为3000以下。如果交联型固化剂的重均分子量过小，交联型固化剂就有可能容易从TRC的配合成分体系中挥发。另外，如果交联型固化剂的重均分子量过大，TRC的清漆的粘度、加热成形时的熔融粘度就有可能过高。由此，如果交联型固化剂的重均分子量为此种范围内，就可以得到能够形成耐热性更加优异的固化物的TRC。对此可以认为是因为，利用与改性聚苯醚化合物的反应，可以合适地形成交联。而且，此处，重均分子量只要是利用通常的分子量测定方法测定的值即可，具体而言，可以举出使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值等。

[0114] 另外，在本实施方式中所用的交联型固化剂中，每1个分子的交联型固化剂的碳-碳不饱和双键的平均个数(末端双键数)会根据交联型固化剂的重均分子量而不同。例如，末端双键数优选为1～20个，更优选为2～18个。如果末端双键数过少，固化物就会有难以具有充分的耐热性的趋势。另外，如果末端双键数过多，反应性就会过高，例如有可能产生TRC的保存性降低、TRC的流动性降低等不佳状况。

[0115] 如果进一步考虑交联型固化剂的重均分子量，则交联型固化剂的末端双键数在交联型固化剂的重均分子量小于500(例如100以上且小于500)的情况下，优选为1～4个。另外，在交联型固化剂的重均分子量为500以上(例如500以上且为5000以下)的情况下，优选为3～20个。在各个情况下，如果末端双键数小于上述范围的下限值，交联型固化剂的反应性就会降低，TRC的固化物的交联密度降低，耐热性、玻璃化温度(Tg)有可能不够充分。另一方面，如果末端双键数大于上述范围的上限值，则TRC有可能容易凝胶化。

[0116] 而且，根据所使用的交联型固化剂的产品的规格值可知末端双键数。作为末端双键数，具体而言，例如可以举出表示存在于交联型固化剂1摩尔中的全部交联型固化剂的每1个分子的双键数的平均值的数值等。

[0117] 本实施方式中所用的交联型固化剂具体而言可以举出三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)等三链烯基异氰脲酸酯化合物、在分子中具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物、在分子中具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物、像聚丁二烯等那样在分子中具有2个以上的乙烯基的乙烯基化合物(多官能乙烯基化合物)、以及在

分子中具有乙烯基苄基的苯乙烯、二乙烯基苯等乙烯基苄基化合物等。其中，优选在分子中具有2个以上的碳-碳双键的化合物。

[0118] 具体而言，可以举出三链烯基异氰脲酸酯化合物、多官能丙烯酸酯化合物、多官能甲基丙烯酸酯化合物、多官能乙烯基化合物、以及二乙烯基苯化合物等。如果使用它们，则认为可以利用固化反应更加合适地形成交联，可以进一步提高TRC的固化物的耐热性。另外，作为交联型固化剂既可以单独地使用例示的交联型固化剂，也可以组合使用2种以上的例示的交联型固化剂。另外，作为交联型固化剂，也可以将在分子中具有2个以上的碳-碳不饱和双键的化合物、和在分子中具有1个碳-碳不饱和双键的化合物并用。作为在分子中具有1个碳-碳不饱和双键的化合物，具体而言，可以举出在分子中具有1个乙烯基的化合物(单乙烯基化合物)等。

[0119] 另外，改性聚苯醚化合物的含量相对于改性聚苯醚化合物与交联型固化剂的合计100质量份，优选为30质量份以上且为90质量份以下，更优选为50质量份以上且为90质量份以下。另外，交联型固化剂的含量相对于改性聚苯醚化合物与交联型固化剂的合计100质量份，优选为10质量份以上且为70质量份以下，更优选为10质量份以上且为50质量份以下。即，改性聚苯醚化合物与交联型固化剂的含有比以质量比计优选为90:10～30:70，更优选为90:10～50:50。只要改性聚苯醚化合物及交联型固化剂的各含量是满足上述比的含量，就可以制作出能够形成显示出优异的耐热性及阻燃性的固化物的TRC。对此可以认为是因为，改性聚苯醚化合物与交联型固化剂的固化反应适宜地进行。

[0120] 另外，本实施方式中所用的阻燃剂含有与改性聚苯醚化合物及交联型固化剂的混合物相容的第一磷化合物、以及与该混合物不相容的第二磷化合物。第一磷化合物及第二磷化合物的具体例如前所述。

[0121] 另外，本实施方式的TRC中也可以含有反应引发剂。本实施方式的TRC即使不含有反应引发剂，固化反应也可以进行。另外，即使还不含有交联型固化剂，固化反应也可以进行。然而，根据工艺条件有时难以使温度高到使固化进行。由此，也可以添加反应引发剂。反应引发剂只要是可以促进改性聚苯醚与交联型固化剂的固化反应的物质，就没有特别限定。具体而言，例如可以举出α,α'-双(叔丁基过氧化间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、3,3',5,5'-四甲基-1,4-联苯醌、四氯苯醌、2,4,6-三-叔丁基苯酚(2,4,6-tri-t-butylphenoxyl)、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、偶氮二异丁腈等氧化剂。

[0122] 另外，根据需要可以并用羧酸金属盐等。该情况下，可以进一步促进固化反应。它们当中，优选使用α,α'-双(叔丁基过氧化间异丙基)苯。α,α'-双(叔丁基过氧化间异丙基)苯的反应开始温度较高。由此，可以抑制将预浸渍体干燥时等不需要进行固化的时刻的固化反应的促进，可以抑制TRC的保存性的降低。此外，α,α'-双(叔丁基过氧化间异丙基)苯的挥发性低，因此在将预浸渍体干燥时或保存时不会挥发，稳定性良好。另外，反应引发剂既可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0123] 另外，本实施方式的TRC也可以还含有其他成分。作为其他成分，例如可以举出填充材料、添加剂等。填充材料、添加剂的具体例如前所述。

[0124] 本实施方式的TRC中，由于改性聚苯醚化合物具有介电特性优异的聚苯醚骨架，因此其固化物具有优异的介电特性。另外，改性聚苯醚化合物和交联型固化剂因不饱和双键

的加成聚合而固化，在该固化反应中不产生羟基等极性基。由此可以认为，本实施方式的TRC的固化物显示出特别优异的介电特性。而且，本实施方式的TRC中，由于作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用，因此与以往的磷化合物的使用形态相比，显示出高阻燃性。因而，本实施方式的TRC可以形成在维持树脂成分所具有的优异的介电特性不变的同时、显示出优异的耐热性及阻燃性的固化物。由此，通过采用使用该TRC得到的预浸渍体10，可以制造介电特性、耐热性及阻燃性优异的覆金属箔层叠板20。另外，通过使用覆金属箔层叠板20，可以制造介电特性、耐热性及阻燃性优异的印刷电路板30。

[0125] 以下，利用实施例对本实施方式的效果进一步具体说明，然而本发明的范围并不受它们限定。

[0126] [实施例X-1～17、以及比较例X-1～4]

[0127] 对在本实施例中制备TRC时使用的各成分进行说明。

[0128] (聚苯醚化合物:PPE成分)

[0129] 作为聚苯醚化合物，使用以下说明的改性PPE-1～4、和未改性PPE-1、2。

[0130] 改性PPE-1是作为将聚苯醚的末端羟基用甲基丙烯酰基改性了的改性聚苯醚的、SABIC Innovative Plastics公司制的SA9000。其重均分子量(Mw)为1700，末端官能团数为2个。

[0131] 改性PPE-2是使聚苯醚与氯甲基苯乙烯反应而得的改性聚苯醚。具体而言，是如下所示地反应而得的改性聚苯醚。

[0132] 首先，向具有温度调节器、搅拌装置、冷却设备、以及滴液漏斗的1L(升)的容积的3口烧瓶中，加入聚苯醚200g、对氯甲基苯乙烯与间氯甲基苯乙烯的质量比为50:50的混合物30g、作为相转移催化剂的四正丁基溴化铵1.227g、以及甲苯400g。作为聚苯醚使用SABIC Innovative Plastics公司制的SA90(重均分子量(Mw)1700、末端羟基数2个)，作为氯甲基苯乙烯的混合物使用东京化成工业株式会社制的氯甲基苯乙烯(CMS)。

[0133] 此后，搅拌上述加入物，直至聚苯醚、氯甲基苯乙烯、以及四正丁基溴化铵溶解于甲苯中。此时，慢慢地加热，加热至最终液温为75℃。此后，向该溶液中作为碱金属氢氧化物用20分钟滴加氢氧化钠水溶液(氢氧化钠20g/水20g)。其后，再在75℃搅拌4小时。

[0134] 然后，在用10质量％的盐酸将烧瓶的内容物中和后，投入大量的甲醇。此种操作的结果是，在烧瓶内的液体中产生沉淀物。即，使烧瓶内的反应液中所含的生成物再沉淀。此后，过滤该沉淀物并取出，用甲醇与水的质量比为80:20的混合液清洗3次后，在减压下、80℃干燥3小时。

[0135] 对所得的固体用1H-NMR(400MHz、CDCl3、TMS)进行分析。其结果是，在5～7ppm确认有来自于乙烯基苄基(乙烯基苄基)的峰。由此确认，所得的固体是在分子末端作为取代基具有乙烯基苄基的改性聚苯醚。具体而言，是被乙烯基苄基化了的聚苯醚。

[0136] 另外，如下所示地测定改性聚苯醚的末端官能团数。首先，准确地称量改性聚苯醚。将此时的重量设为X(mg)。此后，使该称量出的改性聚苯醚溶解于25mL的二氯甲烷中，向该溶液中，添加100μL的10质量％的四乙基氢氧化铵(TEAH)的乙醇溶液(TEAH:乙醇(体积比)＝15:85)。该溶液是以体积比相对于乙醇的85份预先混合TEAH的15份而制备。其后，使用UV分光光度计(株式会社岛沣制作所制的UV-1600)，测定318nm的吸光度(Abs)。此后，根据该测定结果，使用下式，算出改性聚苯醚的末端羟基数。

[0137] 残存OH量(μmol/g)＝[(25×Abs)/(ε×OPL×X)]×106

[0138] 此处,ε表示吸光系数,为4700L/mol·cm。另外,OPL为吸收池光路长度,为1cm。

[0139] 由于如此算出的改性聚苯醚的残存OH量(末端羟基数)大致上为零,因此可知改性前的聚苯醚的羟基大部分被改性。另外,相对于改性前的聚苯醚的末端羟基数的减少量与改性前的聚苯醚的末端羟基数相同。即,改性前的聚苯醚的末端羟基数为改性聚苯醚的末端官能团数。也就是说,末端官能团数为2个。

[0140] 另外,测定改性聚苯醚在25℃的二氯甲烷中的固有粘度(IV)。具体而言,作为改性聚苯醚的固有粘度(IV),用粘度计(Schott公司制的AVS500 Visco System)测定改性聚苯醚的0.18g/45ml的二氯甲烷溶液(液温25℃)。其结果是,改性聚苯醚的固有粘度(IV)为0.086dl/g。

[0141] 另外,使用GPC测定改性聚苯醚的分子量分布。此后,根据该所得的分子量分布,算出重均分子量(Mw)。其结果是,(Mw)为1900。

[0142] 改性PPE-3除了作为聚苯醚使用后述的聚苯醚、设为后述的条件以外,利用与改性PPE-2的合成相同的方法合成。

[0143] 所用的聚苯醚是SABIC Innovative Plastics公司制的SA120,其固有粘度(IV)为0.125dl/g,末端羟基数为1个,重均分子量(Mw)为2400。

[0144] 然后,使用200g的聚苯醚(SA120)、15g的CMS、0.92g的相转移催化剂(四正丁基溴化铵),取代氢氧化钠水溶液(氢氧化钠20g/水20g)而使用氢氧化钠水溶液(氢氧化钠10g/水10g)。除了这些以外,利用与改性PPE-2相同的方法合成出改性PPE-3。

[0145] 对所得的固体利用1H-NMR(400MHz、CDCl3、TMS)进行分析,结果在5～7ppm确认有来自于乙烯基苄基的峰。由此确认,所得的固体是在分子中作为取代基具有乙烯基苄基的改性聚苯醚。具体而言,是被乙烯基苄基化了的聚苯醚。

[0146] 另外,利用与上述相同的方法测定改性聚苯醚的末端官能团数,其结果是,末端官能团数为1个。

[0147] 另外,利用与上述的方法相同的方法测定改性聚苯醚在25℃的二氯甲烷中的固有粘度(IV),其结果是,改性聚苯醚的固有粘度(IV)为0.125dl/g。

[0148] 另外,利用与上述的方法相同的方法测定改性聚苯醚的(Mw),其结果是,(Mw)为2800。

[0149] 改性PPE-4除了作为聚苯醚使用后述的聚苯醚、并设为后述的条件以外,利用与改性PPE-2的合成相同的方法合成。

[0150] 作为聚苯醚,对SABIC Innovative Plastics公司制的Noryl 640-111进行分配和重新排列后使用。而且,Noryl 640-111的固有粘度(IV)为0.45dl/g,末端羟基数为1个,重均分子量(Mw)为47000。具体而言,如下所示地进行分配和重新排列。

[0151] 分别称量200g的Noryl 640-111、65g的作为酚类的双酚A、65g的作为引发剂的过氧化苯甲酰(日油株式会社制的Nyper BW),再加入作为溶剂的甲苯400g,将它们的混合物在90℃混合1小时。利用该操作,得到被进行了分配和重新排列的聚苯醚(末端羟基数5个、重均分子量(Mw)2000)。

[0152] 然后,使用200g的上述的被分配和重新配列的聚苯醚、65g的CMS、1.92g的作为相转移催化剂的四正丁基溴化铵,且取代氢氧化钠水溶液(氢氧化钠20g/水20g)而使用氢氧

化钠水溶液(氢氧化钠40g/水40g)。除了这些以外,利用与改性PPE-2相同的方法合成出改性PPE-4。

[0153] 对所得的固体利用1H-NMR(400MHz、CDCl3、TMS)进行分析,结果在5～7ppm确认有来自于乙烯基苄基的峰。由此确认,所得的固体是在分子中作为取代基具有乙烯基苄基的改性聚苯醚。具体而言,是被乙烯基苄基化了的聚苯醚。

[0154] 另外,利用与上述相同的方法测定出改性聚苯醚的末端官能团数,其结果是,末端官能团数为5个。

[0155] 另外,利用与上述的方法相同的方法测定改性聚苯醚在25℃的二氯甲烷中的固有粘度(IV),其结果是,改性聚苯醚的固有粘度(IV)为0.068dl/g。

[0156] 另外,利用与上述的方法相同的方法测定改性聚苯醚的Mn,其结果是,(Mw)为2000。

[0157] 未改性PPE-1是作为在末端具有羟基的聚苯醚的SABIC Innovative Plastics公司制的SA120。其固有粘度(IV)为0.125dl/g,末端羟基数为1个,重均分子量(Mw)为2600。

[0158] 未改性PPE-2是作为在末端具有羟基的聚苯醚的SABIC Innovative Plastics公司制的Noryl 640-111。其固有粘度(IV)为0.45dl/g,末端羟基数为1个,重均分子量(Mw)为47000。

[0159] (交联型固化剂)

[0160] 作为交联型固化剂使用了TAIC、苯乙烯单体、双环戊二烯型甲基丙烯酸酯(DCP)、二乙烯基苯(DVB)、聚丁二烯低聚物。

[0161] TAIC为日本化成株式会社制,其重均分子量(Mw)为249,末端双键数为3个。

[0162] 苯乙烯单体的分子量为104,末端双键数为1个。

[0163] DCP为新中村化学工业株式会社制,其重均分子量(Mw)为332,末端双键数为2个。

[0164] DVB为新日铁住金株式会社制的DVB810,其分子量为130,末端双键数为2个。

[0165] 聚丁二烯低聚物为日本曹达株式会社制的B1000,其重均分子量(Mw)为1100,末端双键数为15个。

[0166] (第一磷化合物)

[0167] 作为第一磷化合物,使用磷酸酯化合物和磷腈化合物。

[0168] 磷酸酯化合物是作为芳香族缩合磷酸酯化合物的大八化学工业株式会社制的PX-200。其磷浓度为9质量%。

[0169] 磷腈化合物是作为环状磷腈化合物的大塚化学株式会社制的SPB-100。其磷浓度为13质量%。

[0170] (第二磷化合物)

[0171] 作为第二磷化合物,使用次膦酸盐化合物和聚磷酸盐化合物。

[0172] 次膦酸盐化合物是作为三(二乙基次膦酸)铝的Clariant Japan株式会社制的Exolit OP-935。其磷浓度为23质量%。

[0173] 聚磷酸盐化合物是作为聚磷酸蜜胺的BASF公司制的Melapur 200。其磷浓度为13质量%。

[0174] (反应引发剂)

[0175] 作为反应引发剂使用作为1,3-双(丁基过氧化异丙基)苯的日油株式会社制的

Perbutyl P。

[0176] [制作方法]

[0177] 首先，将各成分以表1～表3中记载的配合比例、以使固体成分浓度为60质量％的方式添加到甲苯中并混合。通过对该混合物进行60分钟搅拌，而制备出清漆状的TRC(清漆)。

[0178] 然后，将所得的清漆向玻璃布(日东纺织株式会社制的#7628型、E玻璃)浸渗而制作出树脂浸渗片，再将该树脂浸渗片在100～170℃加热干燥约3～6分钟，由此得到预浸渍体。而且，以使改性聚苯醚化合物等聚苯醚化合物以及交联型固化剂等的通过固化反应构成树脂的成分的含量(resin content)约为40质量％的方式调整配合比。

[0179] 此后，将所得的预浸渍体重叠4片地层叠，在温度200℃、2小时、压力3MPa的条件下进行加热加压，由此制作出例如约0.8mm的厚度的评价基板。利用以下所示的方法评价如此制作的预浸渍体及评价基板。

[0180] [介电特性(介电常数及介质损耗角正切)]

[0181] 依照IPC-TM650-2.5.5.9的方法测定1GHz下的评价基板的介电常数及介质损耗角正切。具体而言，使用阻抗分析仪(Agilent Technology株式会社制的RF阻抗分析仪HP4291B)，测定1GHz下的评价基板的介电常数及介质损耗角正切。

[0182] [阻燃性]

[0183] 从评价基板中切出长125mm、宽12.5mm的测试件，对该测试件依照Underwriters Laboratories的“Test for Flammability of Plastic Materials-UL 94”进行10次的燃烧试验。具体而言，对5个测试件，分别各进行2次燃烧试验。利用该燃烧试验时的燃烧持续时间的合计时间来评价燃烧性。

[0184] [玻璃化温度(Tg)]

[0185] 使用Seiko Instruments株式会社制的粘弹性谱仪DMS100，测定预浸渍体的Tg。此时，利用弯曲模数将频率设为10Hz测定动态粘弹性(DMA)，将在升温速度5℃/分钟的条件下从室温升温到280℃时的tanδ显示出极大值的温度设为Tg。

[0186] [吸湿焊锡耐热性]

[0187] 吸湿焊锡耐热性是利用依照JIS C 6481的方法测定。具体而言，对评价基板，进行121℃、2个大气压(0.2MPa)、2小时的高压炉测试(PCT)，其后，在260℃的焊锡槽中浸渍20秒，利用目视观察有无白斑、膨胀等的产生。样品数为5个，如果没有确认到白斑、膨胀等的产生，则评价为OK，如果可以确认有产生，则评价为NG。另外，取代260℃的焊锡槽，而使用288℃的焊锡槽，另行进行了相同的评价。

[0188] 将上述各评价的结果表示于表1～表3中。

[0189] 表1

[0190]

		实施例						比较例	
		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-1	X-2
PPE	改性 PPE-1	50	50	50	50	50	50	50	50
交联型固化剂	TAIC	50	50	50	50	50	50	50	50
第一磷化合物	磷酸酯化合物	25	5	15	5	20	5	35	—
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	5	25	3	30	5	20	—	20
反应引发剂	Perbutyl P	2	2	2	2	2	2	2	2
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		83:17	17:83	83:17	14:86	80:20	20:80	100:0	0:100
磷原子的含量（质量%）		2.6	4.8	1.7	5.4	2.4	4.0	2.3	3.8
介电常数		3.8	3.9	3.7	4	3.8	3.8	3.8	3.9
介电特性		0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
阻燃性（秒）		35	26	52	19	35	30	115	95
玻璃化温度（°C）		190	230	210	230	200	230	170	240
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	288°C	OK	NG	OK	NG	OK	OK	OK	OK

[0191] 表2

[0192]

		实施例							比较例	
		X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-3	X-4
PPE	改性 PPE-1	50	50	50	50	—	—	—	—	—
	改性 PPE-2	—	—	—	—	50	—	—	—	—
	改性 PPE-3	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	改性 PPE-4	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	未改性 PPE-1	—	—	—	—	—	—	—	50	—
	未改性 PPE-2	—	—	—	—	—	—	—	—	50
交联型固化剂	TAIC	—	—	—	—	50	50	50	50	50
	苯乙烯	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	DCP	—	50	—	—	—	—	—	—	—
	DVB	—	—	50	—	—	—	—	—	—
	聚丁二烯低聚物	—	—	—	50	—	—	—	—	—
第一磷化合物	磷酸酯化合物	10	10	10	10	10	10	10	20	20
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	10	10	10	10	10	10	10	5	5
反应引发剂	Perbutyl P	2	2	2	2	2	2	2	2	2
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	80:20	80:20
磷原子的含量(质量%)		2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.4	2.4
介电常数		3.7	3.7	3.7	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
介电特性		0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.002	0.004	0.004
阻燃性（秒）		35	36	35	39	35	35	35	145	138
玻璃化温度(°C)		210	220	220	220	210	200	225	130	150
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG
	288°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG

[0193] 表3

[0194]

		实施例			
		X-14	X-15	X-16	X-17
PPE	改性 PPE-1	80	50	50	50
交联型固化剂	TAIC	20	50	50	50
第一磷化合物	磷酸酯化合物	20	—	20	—
	磷腈化合物	—	20	—	20
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	5	5	—	—
	聚磷酸盐化合物	—	—	7	5
反应引发剂	Perbutyl P	2	2	2	2
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		80:20	80:20	80:20	80:20
磷原子的含量 (质量%)		2.4	3.0	2.1	2.6
介电常数		3.6	3.7	3.7	3.8
介电特性		0.001	0.002	0.002	0.002
阻燃性（秒）		42	33	47	43
玻璃化温度 (°C)		200	205	200	205
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK
	288°C	OK	OK	OK	OK

[0195] 实施例X-1～17中使用了含有改性聚苯醚化合物及交联性固化剂、并且作为阻燃剂并用第一磷化合物和第二磷化合物的TRC。另一方面，比较例X-1、2中使用了作为阻燃剂仅含有第一磷化合物及第二磷化合物中的任意一方的TRC。从表1～3中可以清楚地看到，实施例X-1～17中，与比较例X-1、2相比，可以制作出阻燃性优异的层叠板。

[0196] 另外，实施例X-1～17中作为聚苯醚化合物使用了利用具有碳-碳不饱和双键的取代基进行了末端改性的改性聚苯醚化合物。另一方面，比较例X-3、4中使用了没有进行改性的聚苯醚化合物。从表1～表3中可以清楚地看到，实施例X-1～17中，与比较例X-3、4相比，可以制造出耐热性及阻燃性优异的层叠板。

[0197] 而且，在作为阻燃剂仅含有第一磷化合物、第二磷化合物中的任意一方的情况下，如果为了提高阻燃性而增加阻燃剂的含量，则介电特性、固化物的耐热性等就会降低。从这些情况可知，在含有改性聚苯醚化合物及交联型固化剂的TRC中，通过作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用，就可以得到介电特性优异、并且固化物的耐热性及阻燃性优异的TRC。

[0198] (实施方式2)

[0199] 本实施方式的TRC中，作为热固性树脂含有聚苯醚化合物和环氧化合物，作为固化剂含有氰酸酯化合物。

[0200] 聚苯醚化合物只要是重均分子量(Mw)为500以上且为5000以下的聚苯醚化合物，

就没有特别限定。即，聚苯醚化合物的重均分子量为500以上且为5000以下，优选为500以上且为3000以下。如果分子量过小，固化物的耐热性就会有不够充分的趋势。另外，如果分子量过大，TRC的熔融粘度就会变高，无法获得充分的流动性，会有无法充分地抑制成形不良的趋势。由此，如果聚苯醚化合物的重均分子量为上述范围内，就可以实现显示出优异的耐热性及成形性的固化物。

[0201] 而且，对于此处的重均分子量，具体而言，例如可以使用凝胶渗透色谱测定。

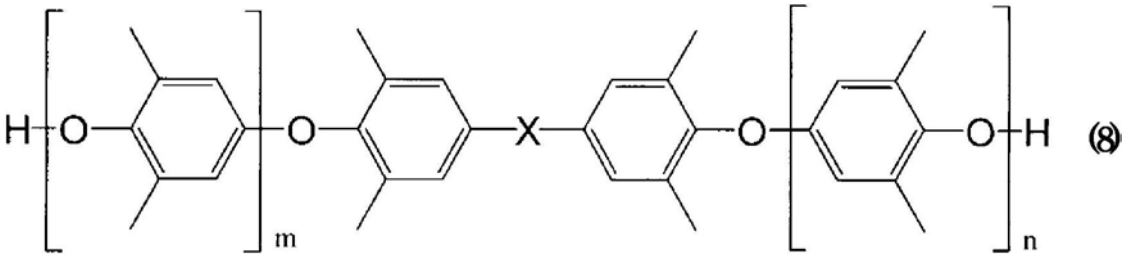
[0202] 另外，作为本实施方式中所用的聚苯醚化合物，分子末端的酚性羟基的每1个分子的平均个数(末端羟基数)优选为1以上且为5以下，更优选为1.5以上且为3以下。如果末端羟基数过少，与环氧树脂的环氧基的反应性就会降低，会有固化物的耐热性难以变得充分的趋势。另外，如果末端羟基数过多，与环氧树脂的环氧基的反应性就会过高，例如有可能产生TRC的保存性降低、介电常数及介质损耗角正切变高等不佳状况。

[0203] 而且，例如由所使用的聚苯醚化合物的产品的规格值可知聚苯醚化合物的羟基数。另外，作为此处的末端羟基数，具体而言，例如可以举出表示存在于聚苯醚化合物1摩尔中的全部聚苯醚化合物的每1个分子的羟基的平均值的数值。

[0204] 由此可以认为，本实施方式中所用的聚苯醚化合物由于分子量较低，末端羟基数较多，因此容易与环氧树脂形成三维的交联。因而，通过使用此种聚苯醚化合物，不仅在宽的频率区域中介电特性良好，而且具有可以抑制成形不良的充分的流动性，此外固化物的耐热性得到充分的提高。

[0205] 作为本实施方式中所用的聚苯醚化合物，具体而言，例如可以举出由2官能酚和3官能酚中的至少任意一方、与2,6-二甲基苯酚合成的聚苯醚、以聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等聚苯醚作为主成分的化合物等。更具体而言，例如优选为具有通式(8)所示的结构的化合物。

[0206]



(8)

[0207] 式(8)中，X表示碳原子数1～3的亚烷基或直接键，m表示0～20，n表示0～20，m与n的合计表示1～30。另外，作为该亚烷基，例如可以举出二甲基亚甲基等。即，式(8)的化合物与式(7)的化合物相同。

[0208] 另外，本实施方式中所用的聚苯醚化合物也可以含有利用环氧化合物使聚苯醚的羟基的至少一部分预先反应而得的反应产物。即，在含有此种反应产物的情况下，本实施方式的TRC含有重均分子量为500～5000的聚苯醚和环氧化合物，并含有利用环氧化合物的环氧基使聚苯醚的羟基的至少一部分预先反应而得的反应产物、氰酸酯化合物和阻燃剂。该TRC中，阻燃剂含有与反应产物和氰酸酯化合物的混合物相容的第一磷化合物、以及与该混合物不相容的第二磷化合物。另外，在获得反应产物时使用的环氧化合物只要是利用环氧基与聚苯醚的羟基的至少一部分反应而构成合适的TRC，就没有特别限定。具体而言，可以举出后述的环氧化合物当中每1个分子的环氧基的平均个数(平均环氧基数)为2～2.3个的

环氧化合物。

[0209] 另外，作为上述的反应产物，只要是利用环氧化合物的环氧基使聚苯醚的羟基的至少一部分预先反应(Pre-reaction)而得的产物，就没有特别限定。具体而言，例如可以举出使环氧化合物反应前的聚苯醚所具有的全部羟基的1/2以上与环氧化合物的环氧基反应而得的反应产物。

[0210] 更具体而言，例如，可以使用通过如下所示地使之反应而得的反应产物。首先，以使聚苯醚和环氧化合物为规定的比率的方式，将聚苯醚和环氧化合物在有机溶剂中搅拌10～60分钟而使之混合。此时，作为聚苯醚与环氧化合物的比率，例如，聚苯醚的羟基与环氧化合物的环氧基的当量比优选为可以获得如上所述的反应产物的当量比。

[0211] 此后，在将聚苯醚与环氧化合物混合后，通过将该混合物在80～110℃加热2～12小时，而使聚苯醚与环氧化合物反应，制备反应产物。而且，作为有机溶剂，只要是使聚苯醚及环氧化合物等溶解且不会阻碍它们的反应的溶剂，就没有特别限定。具体而言，例如可以举出甲苯等。

[0212] 另外，在使聚苯醚与环氧化合物反应时，也可以向聚苯醚与环氧化合物的混合物中混合催化剂。作为此种催化剂，只要是可以促进聚苯醚的羟基与环氧化合物的环氧基的反应的催化剂，就可以没有特别限制地使用。具体而言，可以举出辛酸、硬脂酸、乙酰丙酮、环烷酸、以及水杨酸等有机酸的Zn、Cu以及Fe等的有机金属盐；1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、三乙胺以及三乙醇胺等叔胺；2-乙基-4-咪唑(2E4MZ)、以及4-甲基咪唑等咪唑类；三苯基膦(TPP)、三丁基膦、四苯基鏻四苯基硼酸盐等有机膦类等。它们既可以单独使用，也可以组合使用2种以上。它们当中，咪唑类、特别是2-乙基-4-咪唑可以缩短反应时间、而且可以抑制环氧化合物之间的聚合(环氧化合物的自聚合)，从这一点考虑，特别优选。

[0213] 另外，催化剂的含量相对于聚苯醚与环氧化合物的合计100质量份优选为0.05质量份以上且为1质量份以下。如果催化剂的含量过少，则会有在聚苯醚的羟基与环氧化合物的环氧基的反应中非常花费时间的趋势。另外，如果催化剂的含量过多，反应的控制就会变得困难，混合物会有容易凝胶化的趋势。

[0214] 另外，本实施方式中所用的环氧化合物只要是在1个分子中具有至少2个环氧基的环氧化合物，就没有特别限定。即，环氧化合物的每1个分子中的环氧基的平均个数(平均环氧基数)为2个以上，优选为2～7个，更优选为2～6个。如果平均环氧基数为上述范围内，则所得的TRC的固化物的耐热性优异，从这一点考虑优选。而且，平均环氧基数由所使用的环氧化合物的产品的规格值可知。作为平均环氧基数，具体而言，例如可以举出表示存在于环氧化合物1摩尔中的全部环氧化合物的每1个分子的环氧基的平均值的数值等。

[0215] 另外，环氧化合物只要是作为各种基板的原料用于层叠板、电路基板的制造中的环氧化合物，就没有特别限定。环氧化合物具体而言可以举出双酚A型环氧化合物等双酚型环氧化合物、双环戊二烯型环氧化合物、甲酚线型酚醛型环氧化合物、双酚A线型酚醛型环氧化合物、联苯基芳烷基型环氧化合物、以及含有萘环的环氧化合物等。作为环氧化合物，也包括作为各环氧化合物的聚合物的环氧树脂。

[0216] 另外，本实施方式中所用的氰酸酯化合物优选使用每1个分子中的氰酸酯基的平均个数(平均氰酸酯基数)为2个以上的化合物。如果像这样氰酸酯基数多，则所得的TRC的

固化物的耐热性提高，从这一点考虑优选。而且，氰酸酯化合物的平均氰酸酯基数由所使用的氰酸酯树脂的产品的规格值可知。作为氰酸酯化合物的氰酸酯基数，具体而言，例如可以举出存在于氰酸酯树脂1摩尔中的全部氰酸酯树脂的每1个分子的氰酸酯基的平均值等。

[0217] 氰酸酯化合物只要是作为各种基板的原料用于层叠板、电路基板的制造中的氰酸酯化合物，就没有特别限定。氰酸酯具体而言可以举出2,2-双(4-氰氧苯基)丙烷(2,2-bis(4-cyanatephenyl)propane)(双酚A型氰酸酯化合物)、线型酚醛型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双(3,5-二甲基-4-氰氧苯基)甲烷(bis(3,5-dimethyl-4-cyanatephenyl)methane)、2,2-双(4-氰氧苯基)乙烷(2,2-bis(4-cyanatephenyl)ethane)等。作为氰酸酯化合物，也包括作为上述的各氰酸酯的聚合物的氰酸酯树脂。它们既可以单独使用，也可以组合使用2种以上。

[0218] 另外，聚苯醚化合物的含量相对于聚苯醚化合物和环氧化合物和氰酸酯化合物的合计100质量份优选为20质量份以上且为50质量份以下，更优选为25质量份以上且为45质量份以下。另外，环氧化合物的含量相对于上述的合计100质量份优选为20质量份以上且为50质量份以下，更优选为25质量份以上且为50质量份以下。另外，氰酸酯化合物的含量相对于上述的合计100质量份优选为20质量份以上且为50质量份以下，更优选为20质量份以上且为40质量份以下。如果聚苯醚化合物和环氧化合物和氰酸酯化合物的含有比例为上述的范围内，则可以制备出能够形成显示出优异的耐热性和阻燃性的固化物的TRC。对此可以认为是因为，聚苯醚化合物和环氧化合物和氰酸酯化合物的固化反应适宜地进行。

[0219] 另外，本实施方式的TRC中优选作为固化催化剂还含有金属皂。通过使用此种TRC，可以形成在维持聚苯醚所具有的优异的介电特性的同时、耐热性及阻燃性更加优异的固化物。

[0220] 另外，本实施方式中所用的阻燃剂含有与聚苯醚化合物、环氧化合物、以及氰酸酯化合物的混合物相容的第一磷化合物、以及与该混合物不相容的第二磷化合物。第一磷化合物及第二磷化合物的具体例如前所述。

[0221] 另外，本实施方式的TRC也可以还含有其他的成分。作为其他的成分，例如可以举出填充材料、添加剂等。填充材料、添加剂的具体例如前所述。

[0222] 本实施方式的TRC由于含有介电特性优异的聚苯醚，因此其固化物具有优异的介电特性。而且，本实施方式的TRC中由于作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用，因此与以往的磷化合物的使用形态相比，显示出高阻燃性。因而，本实施方式的TRC可以形成在维持聚苯醚所具有的优异的介电特性的同时、显示出优异的耐热性及阻燃性的固化物。

[0223] 以下，利用实施例对本实施方式的效果进一步具体地说明，然而本发明的范围并不受它们限定。

[0224] [实施例Y-1～21、以及比较例Y-1～5]

[0225] 对本实施例中制备TRC时所用的各成分进行说明。

[0226] (聚苯醚化合物:PPE)

[0227] 作为聚苯醚化合物，使用以下说明的PPE-1～4。

[0228] PPE-1是SABIC Innovative Plastics公司制的SA90。其固有粘度(IV)为0.083dl/g，末端羟基数为2个，重均分子量(Mw)为1700。

[0229] PPE-2是SABIC Innovative Plastics公司制的SA120。其固有粘度(IV)为0.125dl/g,末端羟基数为1个,重均分子量(Mw)为2600。

[0230] PPE-3是将聚苯醚分配并重新排列而制备。作为原料聚苯醚,使用SABIC Innovative Plastics公司制的Noryl 640-111。Noryl 640-111的固有粘度(IV)为0.45dl/g,末端羟基数为1个,重均分子量(Mw)为47000。具体而言,如下所示地分配并重新排列。

[0231] 分别称量200g的Noryl 640-111、65g的作为酚类的双酚A、65g的作为引发剂的过氧化苯甲酰(日油株式会社制的Nyper BW),再加入作为溶剂的甲苯400g,将它们的混合物在90℃混合1小时。利用该操作,可以得到被进行了分配和重新排列的聚苯醚(末端羟基数5个、重均分子量(Mw)2000)。

[0232] PPE-4是SABIC Innovative Plastics公司制的Noryl 640-111。

[0233] (环氧化合物)

[0234] 作为环氧化合物,使用以下的5种环氧树脂。

[0235] 双酚A型环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon 850S,其平均环氧基数为2个。

[0236] 甲酚线型酚醛型环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon N680,其平均环氧基数为6个。

[0237] 双环戊二烯型环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon HP7200,其平均环氧基数为2.3个。

[0238] 双酚A线型酚醛型环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon N865,其平均环氧基数为5.6个。

[0239] 含有萘环的环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon HP4700,其平均环氧基数为4个。

[0240] (氰酸酯化合物)

[0241] 作为氰酸酯化合物使用以下的3种树脂。

[0242] 双酚A型氰酸酯树脂是Lonza Japan株式会社制的Badcy。

[0243] 酚醛型氰酸酯树脂是Lonza Japan株式会社制的PT-30。

[0244] 双酚M型氰酸酯树脂是Huntsman Japan株式会社制的XU-366。

[0245] (第一磷化合物、第二磷化合物)

[0246] 作为第一磷化合物,使用实施方式1的实施例中说明的磷酸酯化合物和磷腈化合物,作为第二磷化合物,使用实施方式1的实施例中说明的次膦酸盐化合物和聚磷酸盐化合物。

[0247] (金属皂)

[0248] 作为金属皂使用DIC株式会社制的辛酸锌。

[0249] [制作方法]

[0250] 将各成分以表4～表6中记载的配合比例以使固体成分浓度为60质量%的方式添加到甲苯中并混合。通过将该混合物搅拌60分钟,而制备出清漆状的TRC(清漆)。

[0251] 以下,与实施方式1的实施例相同地制作出厚约0.8mm的评价基板。

[0252] 对如此制作的预浸渍体及评价基板,与实施方式1的实施例相同地评价了介电特性(介电常数及介质损耗角正切)、阻燃性、玻璃化温度(Tg)、吸湿焊锡耐热性。将上述各评价的结果表示于表4～表6中。

[0253] 表4

[0254]

		实施例						比较例			
		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	6	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
PPE	PPE-1	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
环氧化合物	双酚A型环氧树脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
氰酸酯化合物	双酚A型氰酸酯树脂	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
第一磷化合物	磷酸酯化合物	25	5	15	5	20	5	35	—	50	—
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	5	25	3	30	5	20	—	20	—	35
金属皂	辛酸锌	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		83:17	17:83	83:17	14:86	80:20	20:80	100:0	0:100	0:100	0:100
磷原子的含量 (质量%)		2.6	4.8	1.7	5.4	2.4	4.0	2.3	3.8	3.0	5.4
介电常数		4.2	4.3	4.1	4.4	4.2	4.2	4.2	4.3	4.2	4.3
介电特性		0.005	0.005	0.004	0.006	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.006
阻燃性（秒）		37	27	66	23	36	32	120	102	95	82
玻璃化温度(°C)		155	195	175	195	165	195	135	205	105	205
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG
	288°C	OK	NG	OK	NG	OK	OK	OK	OK	NG	NG

[0255] 表5

[0256]

		实施例								比较例
		Y-7	Y-8	Y-9	Y-10	Y-11	Y-12	Y-13	Y-14	Y-5
PPE	PPE-1	30	30	30	30	—	—	30	30	—
	PPE-2	—	—	—	—	30	—	—	—	—
	PPE-3	—	—	—	—	—	30	—	—	—
	PPE-4	—	—	—	—	—	—	—	—	30
环氧化合物	双酚 A 型环氧树脂	—	—	—	—	40	40	40	40	40
	甲酚线型酚醛型环氧树脂	40	—	—	—	—	—	—	—	—
	双环戊二烯型环氧树脂	—	40	—	—	—	—	—	—	—
	双酚 A 线型酚醛型环氧树脂	—	—	40	—	—	—	—	—	—
	含有萘环的环氧树脂	—	—	—	40	—	—	—	—	—
氰酸酯化合物	双酚 A 型氰酸酯树脂	30	30	30	30	30	30	—	—	30
	线型酚醛型氰酸酯树脂	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	双酚 M 型氰酸酯树脂	—	—	—	—	—	—	—	30	—
第一磷化合物	磷酸酯化合物	10	10	10	10	10	10	10	10	20
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	10	10	10	10	10	10	10	10	5
金属皂	辛酸锌	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	80:20
磷原子的含量 (质量%)		2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.4
介电常数		4.2	4.0	4.2	4.1	4.2	4.2	4.2	4.1	4.2
介电特性		0.005	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004	0.006
阻燃性（秒）		35	37	36	32	35	37	32	32	102
玻璃化温度(°C)		200	190	195	220	180	180	210	200	145
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG
	288°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG

[0257] 表6

[0258]

		实施例						
		Y-15	Y-16	Y-17	Y-18	Y-19	Y-20	Y-21
PPE	PPE-1	30	30	30	50	20	20	40
环氧化合物	双酚A型环氧树脂	40	40	40	20	50	30	40
氰酸酯化合物	双酚A型氰酸酯树脂	30	30	30	30	30	50	20
第一磷化合物	磷酸酯化合物	—	20	—	10	10	10	10
	磷腈化合物	20	—	20	—	—	—	—
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	5	—	—	10	10	10	10
	聚磷酸盐化合物	—	5	5	—	—	—	—
金属皂	辛酸锌	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		80:20	80:20	80:20	50:50	50:50	50:50	50:50
磷原子的含量 (质量%)		3.0	2.0	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7
介电常数		4.1	4.2	4.1	4.1	4.3	4.1	4.3
介电特性		0.004	0.005	0.004	0.004	0.006	0.004	0.006
阻燃性（秒）		35	49	43	33	38	34	35
玻璃化温度(°C)		175	165	175	185	185	210	170
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	288°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0259] 实施例Y-1～21中使用了含有聚苯醚化合物、环氧化合物以及氰酸酯化合物并且作为阻燃剂并用第一磷化合物和第二磷化合物的TRC。另一方面，比较例Y-1、2中使用了作为阻燃剂仅含有第一磷化合物及第二磷化合物中的任意一方的TRC。从表4～表6中可以清楚地看到，实施例Y-1～21中，与比较例Y-1、2相比，可以制作出阻燃性优异的层叠板。

[0260] 另外，比较例Y-3、4中，作为阻燃剂，仅含有第一磷化合物及第二磷化合物中的任意一方，为了提高阻燃性，增加了阻燃剂的含量。然而，比较例Y-3、4中固化物的耐热性降低。

[0261] 另外，实施例Y-1～21中，作为聚苯醚化合物，使用重均分子量为500以上且为5000以下的聚苯醚化合物。另一方面，比较例Y-5中使用重均分子量大于5000的聚苯醚化合物。从表4～表6中可以清楚地看到，实施例Y-1～21中，与比较例Y-5相比，可以制作出耐热性及阻燃性优异的层叠板。如此所述，即使作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用，如果作为聚苯醚化合物不使用重均分子量为500以上且为5000以下的聚苯醚化合物，也无法制造耐热性及阻燃性足够优异的层叠板。

[0262] 如前所述，通过将聚苯醚化合物、环氧化合物以及氰酸酯化合物、与作为阻燃剂的第一磷化合物和第二磷化合物并用，可以得到TRC。由此根据以上的结果可知，通过使用该TRC，可以形成介电特性优异、并且耐热性及阻燃性优异的固化物。

[0263] [实施例Y-22,23]

[0264] 下面,对使聚苯醚化合物与环氧化合物预先反应(Pre-reaction)的情况进行说明。即,对作为聚苯醚化合物含有利用环氧化合物的环氧基使聚苯醚的羟基的至少一部分预先反应而得的反应产物的TRC的实施例进行说明。

[0265] [反应产物的制备]

[0266] 以达到表7中记载的配合比例的方式称量PPE-1、上述双酚A型环氧树脂和下述催化剂。此后,在将各成分添加到甲苯中后,在100℃搅拌6小时。像这样使PPE-1与双酚A型环氧树脂反应,制备进行了预反应(Pre-reaction)的反应产物。而且,作为催化剂使用四国化成工业株式会社制的2-乙基-4-咪唑(2E4MZ)。

[0267] [预反应的结果(反应量)]

[0268] 对将使环氧树脂(双酚A型环氧树脂)反应之前的聚苯醚(PPE-1)所具有的全部羟基数设为1时的、由Pre-reaction所致的反应量的测定方法进行说明。即,测定将使环氧树脂反应之前的聚苯醚所具有的全部羟基数设为1时的、因与环氧树脂的环氧基反应而减少的羟基数。具体而言,对使环氧树脂反应之前的聚苯醚的溶液以及使环氧树脂反应之后的聚苯醚的溶液,使用紫外线吸光光度计(株式会社岛津制作所制的UVmini-1240),分别在测定波长318nm进行测定。求出将使环氧树脂反应之前的聚苯醚的溶液的吸光度设为1时的、使环氧树脂反应之后的低分子量聚苯醚的溶液的吸光度之比。根据该比,算出将使环氧树脂反应之前的聚苯醚所具有的全部羟基数设为1时的、因与环氧树脂的环氧基反应而减少的羟基数。

[0269] 其结果是,实施例Y-22中,反应量大致上为1。即,PPE-1所具有的羟基的大致全部与环氧树脂的环氧基反应。另外,实施例Y-23中,反应量大约为1/2。即,PPE-1所具有的羟基的大约1/2与环氧树脂的环氧基反应。

[0270] [TRC的制备]

[0271] 除了取代实施例Y-1～21的聚苯醚及环氧化合物而使用上述反应产物、并设为表7所示的配合比例以外,与实施例Y-1～21相同地制备出TRC。此后,与实施例Y-1～21相同地评价,将所得的结果表示于表7中。

[0272] 表7

[0273]

			实施例	
			Y-22	Y-23
预反应时（反应产物）的组成	PPE	PPE-1	30	30
	环氧化合物	双酚 A 型环氧树脂	40	40
	催化剂	2E4MZ	0.07	0.07
由预反应所致的反应量			1	1/2
反应产物以外的组成	氰酸酯化合物	双酚 A 型氰酸酯树脂	30	30
	第一磷化合物	磷酸酯化合物	10	10
	第二磷化合物	次膦酸盐化合物	10	10
	金属皂	辛酸锌	0.01	0.01
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）			50:50	50:50
磷原子的含量 (质量%)			2.7	2.7
评价	介电常数		4.2	4.2
	介电特性		0.005	0.005
	阻燃性（秒）		36	36
	玻璃化温度(°C)		195	195
	耐热性	260°C	OK	OK
		288°C	OK	OK

[0274] 从表7可以清楚地看出，如果含有聚苯醚化合物、环氧化合物以及氰酸酯化合物，并且作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用，则即使使聚苯醚化合物与环氧化合物预先反应，也可以制作出介电特性、耐热性及阻燃性优异的层叠板。

[0275] (实施方式3)

[0276] 本实施方式的TRC中，作为热固性树脂含有环氧化合物，作为固化剂含有选自酚系固化剂、二胺系固化剂、酸酐系固化剂、氰酸酯系固化剂、以及异氰酸酯系固化剂中的至少1种。

[0277] 环氧化合物只要是被作为可以用于层叠板、电路基板的制造中的各种基板的原料使用的环氧化合物，就没有特别限定。环氧化合物具体而言可以举出双酚A型环氧化合物等双酚型环氧化合物、苯酚线型酚醛型环氧化合物、双环戊二烯型环氧化合物、甲酚线型酚醛型环氧化合物、双酚A线型酚醛型环氧化合物、以及含有萘环的环氧化合物等。作为环氧化合物，也包括作为上述的各环氧化合物的聚合物的环氧树脂。另外，作为环氧化合物，在其中优选双酚A型环氧树脂等双酚型环氧树脂或苯酚线型酚醛型环氧树脂。另外，作为环氧化合物的环氧当量，优选为100～500。另外，环氧化合物既可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。即，优选使用选自上述例示的环氧化合物中的至少1种。

[0278] 另外，作为本实施方式中所用的固化剂，可以举出酚系固化剂、二胺系固化剂、酸酐系固化剂、氰酸酯系固化剂以及异氰酸酯系固化剂等。优选将选自它们的组中的至少1种作为固化剂使用。

[0279] 作为酚系固化剂，具体而言可以举出苯酚线型酚醛树脂、苯酚芳烷基树脂、双酚A

线型酚醛树脂、甲酚线型酚醛树脂、萘酚芳烷基树脂等。作为二胺系固化剂，具体而言可以举出二乙基二氨基二苯基甲烷或双氰胺等。作为酸酐系固化剂，具体而言可以举出甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)、甲基四氢邻苯二甲酸酐等。作为氰酸酯系固化剂，具体而言可以举出双酚A型氰酸酯树脂等。作为异氰酸酯系固化剂，可以举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)等。

[0280] 另外，相对于环氧化合物的固化剂的当量比优选为0.3以上且为2以下，更优选为0.5以上且为1.5以下。即，环氧化合物与固化剂的各含量优选为满足上述当量比的含量。通过使用以使环氧化合物与固化剂的各含量满足上述当量比的含量制备的TRC，就可以形成耐热性及阻燃性更加优异的固化物。对此可以认为是因为，环氧化合物与固化剂的固化反应适宜地进行。

[0281] 另外，本实施方式中所用的阻燃剂含有与环氧化合物及固化剂的混合物相容的第一磷化合物、以及不与该混合物相容的第二磷化合物。第一磷化合物及第二磷化合物的具体例如前所述。

[0282] 本实施方式的TRC也可以含有用于促进环氧化合物与固化剂的反应的催化剂(固化促进剂)。作为该催化剂的具体例，可以举出实施方式2中所述的催化剂。

[0283] 本实施方式的TRC也可以还含有其他的成分。作为其他的成分，例如可以举出填充材料、添加剂等。填充材料、添加剂的具体例如前所述。

[0284] 以下，利用实施例对本实施方式的效果进一步具体说明，然而本发明的范围并不受它们限定。

[0285] [实施例Z-1～15、以及比较例Z-1～4]

[0286] 对本实施例中制备TRC时所用的各成分进行说明。

[0287] (环氧化合物)

[0288] 作为环氧化合物使用以下的2种。

[0289] 双酚A型环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon 850S，其环氧当量为188。

[0290] 苯酚线型酚醛型环氧树脂是DIC株式会社制的Epiclon N775，其环氧当量为190。

[0291] (固化剂)

[0292] 作为固化剂使用以下的酚系固化剂、二胺系固化剂、酸酐系固化剂、氰酸酯系固化剂、异氰酸酯系固化剂。

[0293] 作为酚系固化剂使用的线型酚醛树脂(novolak phenol resin)是DIC株式会社制的TD-2090，其官能团当量为105。

[0294] 作为二胺系固化剂使用的3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯基甲烷)是日本化药株式会社制的芳香族二胺Kayahard A-A，其官能团当量为63。

[0295] 作为酸酐系固化剂使用的甲基六氢邻苯二甲酸酐(MHHPA)是DIC株式会社制的B-650，其官能团当量为168。

[0296] 作为氰酸酯系固化剂使用的双酚A型氰酸酯树脂是Lonza Japan株式会社制的Badcy，其官能团当量为139。

[0297] 作为异氰酸酯系固化剂使用的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)是Nacalai Tesque株式会社制，其官能团当量为125。

[0298] (第一磷化合物、第二磷化合物)

[0299] 作为第一磷化合物，使用实施方式1的实施例中说明的磷酸酯化合物和磷腈化合物，作为第二磷化合物，使用实施方式1的实施例中说明的次膦酸盐化合物和聚磷酸盐化合物。

[0300] (填充材料)

[0301] 作为填充材料使用的球状二氧化硅是株式会社Admatechs制的SO25R。

[0302] [制作方法]

[0303] 将各成分以表8、表9中记载的配合比例以使固体成分浓度为60质量％的方式添加到MEK中并混合。将该混合物加热到80℃，保持80℃不变地搅拌30分钟，由此制备出清漆状的TRC(清漆)。

[0304] 以下，与实施方式1的实施例相同地制作出厚度约0.8mm的评价基板。其中，以使预浸渍体中的树脂含量约为50质量％的方式调整了树脂含浸量。另外，制作预浸渍体时的加热干燥条件设为150℃、6分钟。

[0305] 对如此制作的预浸渍体及评价基板，与实施方式1的实施例相同地评价了阻燃性、玻璃化温度(Tg)、吸湿焊锡耐热性。将上述各评价的结果表示于表8、表9中。

[0306] 表8

[0307]

		实施例						比较例			
		Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5	Z-6	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
热固性化合物	双酚A型环氧树脂	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
固化剂	酚系固化剂	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
第一磷化合物	磷酸酯化合物	25	5	15	5	20	5	35	—	50	—
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	5	25	3	30	5	20	—	20	—	35
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		83:17	17:83	83:17	14:86	80:20	20:80	100:0	0:100	100:0	0:100
磷原子的含量(质量%)		2.6	4.8	1.7	5.4	2.4	4.0	2.3	3.8	2.3	3.8
阻燃性（秒）		45	36	65	31	49	41	120	108	85	75
玻璃化温度(°C)		150	185	170	185	160	185	130	190	110	190
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG
	288°C	OK	NG	OK	NG	OK	OK	OK	OK	NG	NG

[0308] 表9

		实施例								
		Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11	Z-12	Z-13	Z-14	Z-15
热固性化合物	双酚A型环氧树脂	—	70	60	60	60	65	65	65	65
	苯酚酚醛型环氧树脂	65	—	—	—	—	—	—	—	—
固化剂	酚系固化剂	35	—	—	—	—	35	35	35	35
	二胺系固化剂	—	30	—	—	—	—	—	—	—
	酸酐系固化剂	—	0	40	—	—	—	—	—	—
	氰酸酯系固化剂	—	0	0	40	—	—	—	—	—
	异氰酸酯系固化剂	—	0	0	0	40	—	—	—	—
[0309] 第一磷化合物	磷酸酯化合物	10	10	10	10	10	—	20	—	20
	磷腈化合物	—	—	—	—	—	20	—	20	—
第二磷化合物	次膦酸盐化合物	10	10	10	10	10	5	—	—	5
	聚磷酸盐化合物	—	—	—	—	—	—	5	5	—
填充材料	球状二氧化硅	—	—	—	—	—	—	—	—	80
第一磷化合物：第二磷化合物（质量比）		50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	80:20	80:20	80:20	80:20
磷原子的含量（质量%）		2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	3.0	2.0	2.6	2.4
阻燃性（秒）		42	45	52	40	57	46	60	49	43
玻璃化温度(°C)		210	190	195	195	180	165	160	165	160
耐热性	260°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	288°C	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

[0310] 实施例Z-1～15中使用了含有环氧化合物和固化剂，并且作为阻燃剂将第一磷化合物和第二磷化合物并用的TRC。另一方面，比较例Z-1～4中使用了作为阻燃剂仅含有第一磷化合物及第二磷化合物中的任意一方的TRC。从表8、表9可以清楚地看到，实施例Z-1～15中，与比较例Z-1～4相比，可以制作出阻燃性优异的层叠板。

[0311] 另外，比较例Z-3、4中，作为阻燃剂，仅含有第一磷化合物及第二磷化合物中的任意一方，为了提高阻燃性，增加了阻燃剂的含量。然而，比较例Z-3、4中固化物的耐热性降低。

[0312] 如前所述，在含有环氧化合物和固化剂的TRC中，通过作为阻燃剂将第一磷化合物与第二磷化合物并用而得到TRC。由此根据以上的结果可知，通过使用该TRC，可以形成介电特性优异、并且耐热性及阻燃性优异的固化物。

[0313] 产业上的可利用性

[0314] 本发明的热固性树脂组合物在形成耐热性及阻燃性优异的印刷电路板的方面十分有用。

[0315] 符号说明

[0316] 2 TRC(热固性树脂组合物)，

[0317] 4 纤维质基材，

[0318] 10 预浸渍体，

[0319] 12 绝缘层，

[0320] 14 金属箔，

[0321] 16 导体图案，

[0322] 20 覆金属箔层叠板，

[0323] 30 印刷电路板

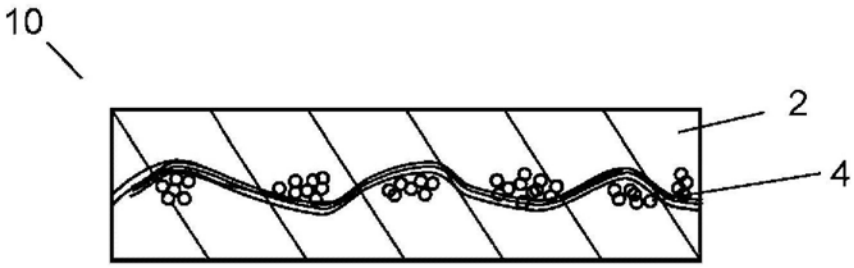


图1

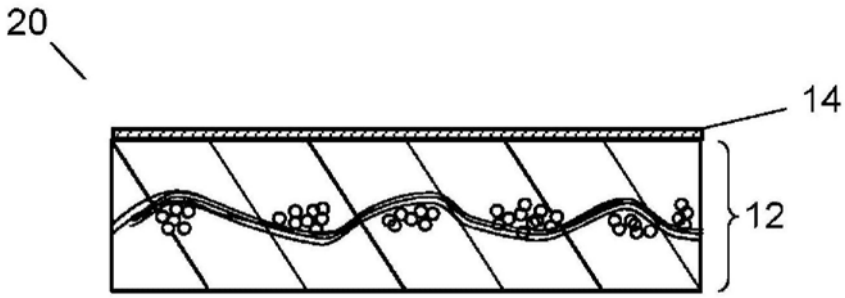


图2

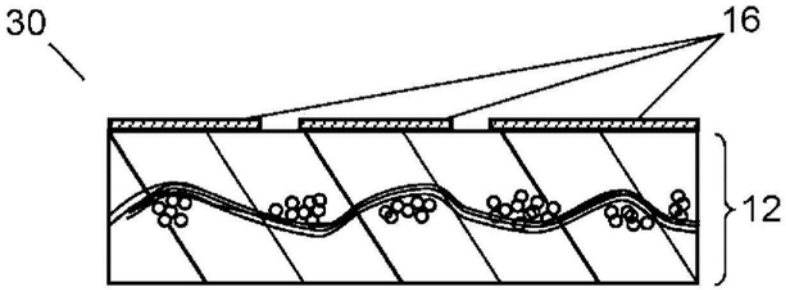


图3