I720125

(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 I720125 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：106104329　(22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl.：　*C08L63/00* *(2006.01)*　*C08L61/14* *(2006.01)*

C08G8/28 *(2006.01)*　*C08J5/24* *(2006.01)*

B32B27/00 *(2006.01)*　*H05K1/03* *(2006.01)*

H01L23/29 *(2006.01)*　*H01L23/31* *(2006.01)*

(30)優先權：2016/02/12　日本　2016-024575

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.　(JP)

日本

(72)發明人：堀田優子 HORITA, YUKO (JP) ；河崎真也 KAWASAKI, SHINYA (JP) ；亀山智一 KAMEYAMA, TOMOKAZU (JP) ；朝蔭秀安 ASAKAGE, HIDEYASU (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

CN　104271674A　JP　10-251380A

JP　2006526066A

審查人員：蔡瑜潔

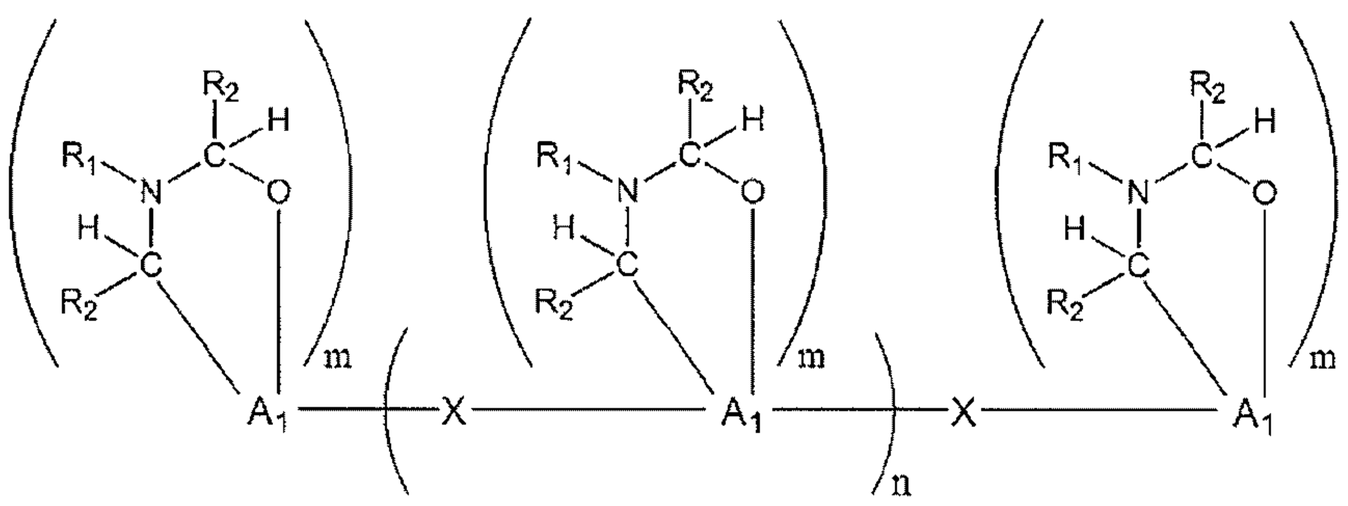
申請專利範圍項數：12 項　圖式數：4　共 58 頁

(54)名稱

噁嗪樹脂組合物及其製造方法、預浸料、層疊板以及硬化物

(57)摘要

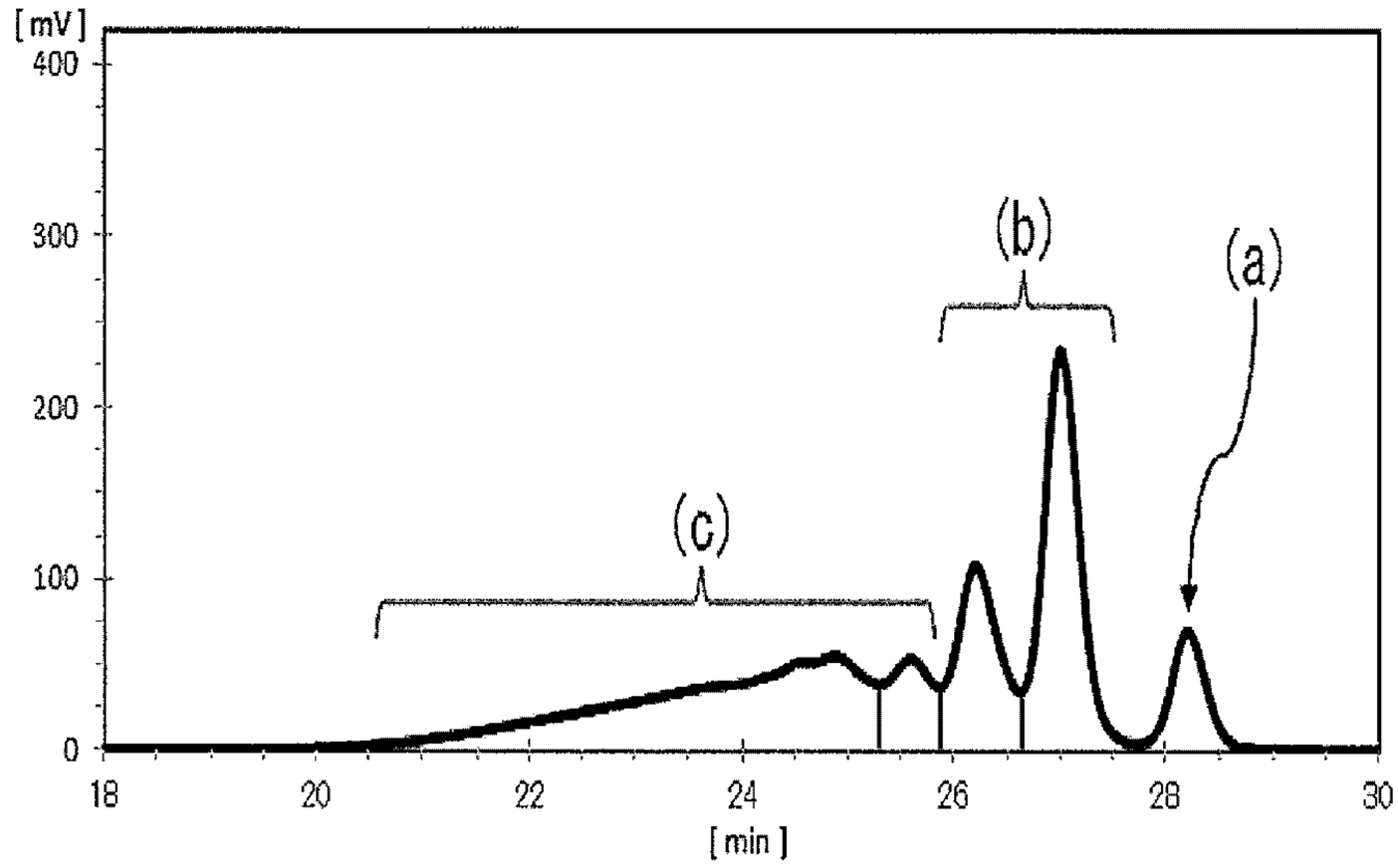
本發明提供一種噁嗪樹脂組合物及其硬化物，所述噁嗪樹脂組合物即便在工業上的低溫短時間的硬化條件下，也形成耐熱性優異且尺寸穩定性良好的硬化物。本發明的噁嗪樹脂組合物含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B），噁嗪樹脂（A）是由下述式（1）所表示，且在 GPC 測定中具有以下的分子量分佈：n=0 體的含有率為 15%以下，n=1 體與 n=2 體的合計含有率為 35%～ 70%，n=3 體以上的含有率為 50%以下，數量平均分子量為 400 ～ 2500。[化 1]



(1)

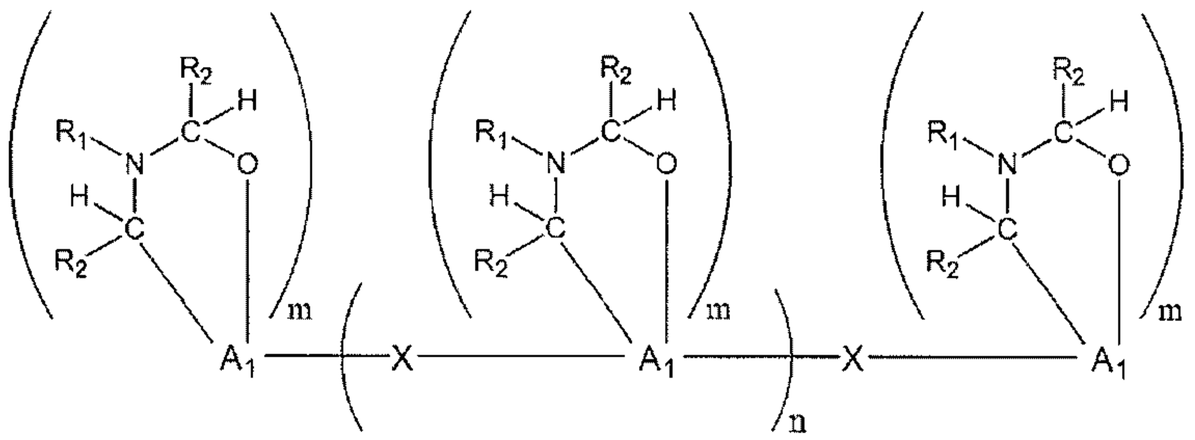
（這裡，A_1 為選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，X 為二價交聯基，m 為 1 或 2，n 為 1～5）

指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：



(1)

（這裡，A_1為選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，X為二價交聯基，m為1或2，n為1～5）

專利案號：106104329

公告本

申請日：106年2月10日

I720125

IPC分類：C08L 63/00 (2006.01)
C08L 61/14 (2006.01)
C08G 8/28 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
H01L 23/31 (2006.01)

【發明摘要】

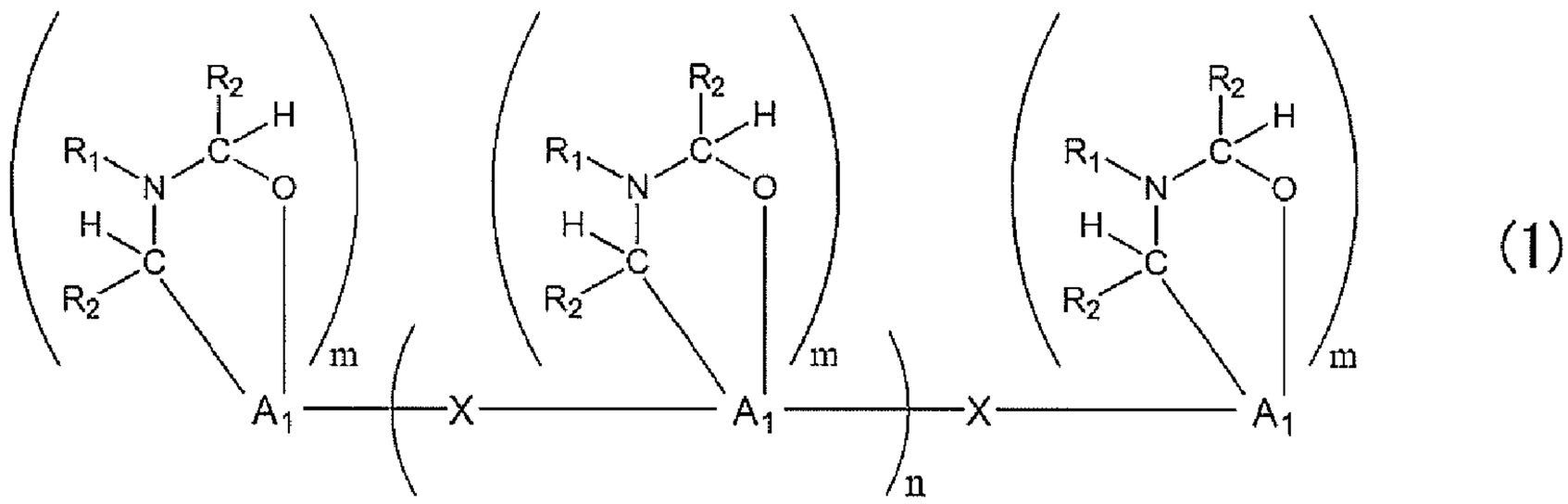
【中文發明名稱】噁嗪樹脂組合物及其製造方法、預浸料、層疊板以及硬化物

【英文發明名稱】OXAZINE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

【中文】

本發明提供一種噁嗪樹脂組合物及其硬化物，所述噁嗪樹脂組合物即便在工業上的低溫短時間的硬化條件下，也形成耐熱性優異且尺寸穩定性良好的硬化物。本發明的噁嗪樹脂組合物含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B），噁嗪樹脂（A）是由下述式（1）所表示，且在 GPC 測定中具有以下的分子量分佈：n=0 體的含有率為 15%以下，n=1 體與 n=2 體的合計含有率為 35%～70%，n=3 體以上的含有率為 50%以下，數量平均分子量為 400～2500。

[化 1]



(1)

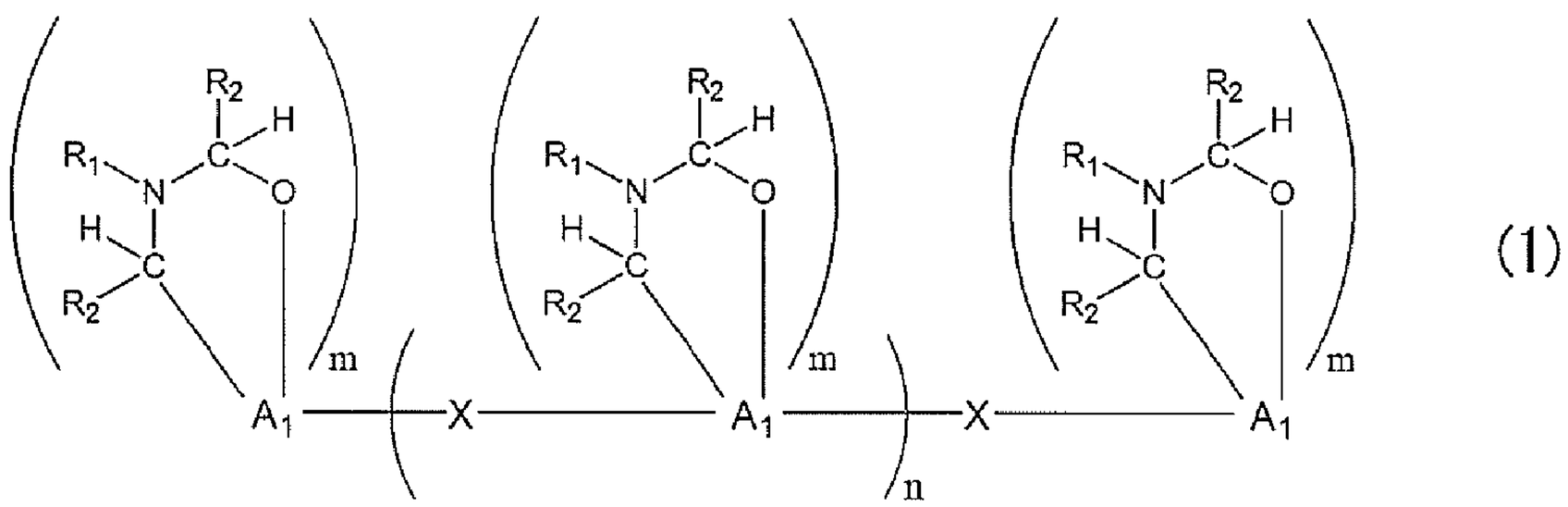
（這裡，A_1 為選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，X 為二價交聯基，m 為 1 或 2，n 為 1～5）

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



(1)

（這裡，A_1為選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，X為二價交聯基，m為1或2，n為1～5）

【發明說明書】

【中文發明名稱】噁嗪樹脂組合物及其製造方法、預浸料、層疊板以及硬化物

【英文發明名稱】OXAZINE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種含有噁嗪樹脂（oxazine resin）及環氧樹脂的噁嗪樹脂組合物以及將所述組合物加熱硬化而成的硬化物。

【先前技術】

【0002】 近年來，對於印刷佈線板用覆銅層疊板、多層佈線板用黏接劑、半導體用密封材料、半導體封裝用黏接劑、半導體搭載用模組、或者汽車用、飛機用、建築構件等所用的零件等中使用的硬化性材料，需求高溫/高濕下的穩定性或可靠性優異的耐熱性材料。進而，在能量領域中，燃料電池或各種二次電池等的研究開發進展，逐漸需要耐熱性材料。特別在混合動力汽車或電動汽車、分散電源中，以反相器（invertor）為中心而多使用功率器件（power device），且其功率密度也飛躍性地增大。因此，也預料到出現在 200℃以上的高溫下工作的碳化矽（SiC）器件。另外，使用通常的半導體晶片的電子控制單元（Electronics Control Unit，ECU）也從車室內搭載到環境嚴苛的引擎室（engine room）內，因此仍需求可耐受苛刻條件的耐熱性。針對這種需求，正在研究使含苯並噁嗪環結構的化合物與環氧樹脂反應而成的耐熱性樹脂（專利文獻 1、專利文獻 2、非專利文獻 1 等）。

【0003】 另外已報告：在使含苯並噁嗪環結構的化合物與雙酚 A 型二縮

水甘油醚等環氧樹脂以化學計量的量而反應的情況下，未反應物殘存，妨礙構成理想的交聯結構，因此藉由使環氧樹脂多於化學計量的量，硬化後的樹脂提供高的玻璃化轉變點（Tg）（非專利文獻 2）。但是，以前的這些樹脂及樹脂組合物有以下缺點：玻璃化轉變溫度為 160℃左右，在耐熱性或阻燃性方面特性不可謂充分，為了獲得良好的特性，需要高的硬化溫度和長的硬化時間等。為了藉由工業上的低溫短時間的硬化而使玻璃化轉變溫度提高，可使用將多官能酚樹脂作為原料而獲得的噁嗪樹脂，但此方法有殘留未硬化部分、雖然玻璃化轉變溫度提高但尺寸穩定性變差的缺點。

【0004】 另外，最近伴隨著層疊板的薄型化而有層疊板的翹曲問題，需求低翹曲性能。因此，對所使用的樹脂要求低彈性化，但無法獲得滿足所述特性的噁嗪樹脂組合物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]歐洲專利第 2304852 號說明書。

[非專利文獻]

【0006】 [非專利文獻 1]《成形加工》，第 19 卷，第 10 號，634-640（2007）

[非專利文獻 2]《聚合物科技應用期刊（J.Appl.Polym.Sci.）》，Vol.61，p1595（1996）

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決的問題]

本發明的目的在於提供一種噁嗪樹脂組合物及其硬化物，所述噁嗪樹脂組合物即便在工業上有利的低溫短時間的硬化條件下，也可形成耐熱性

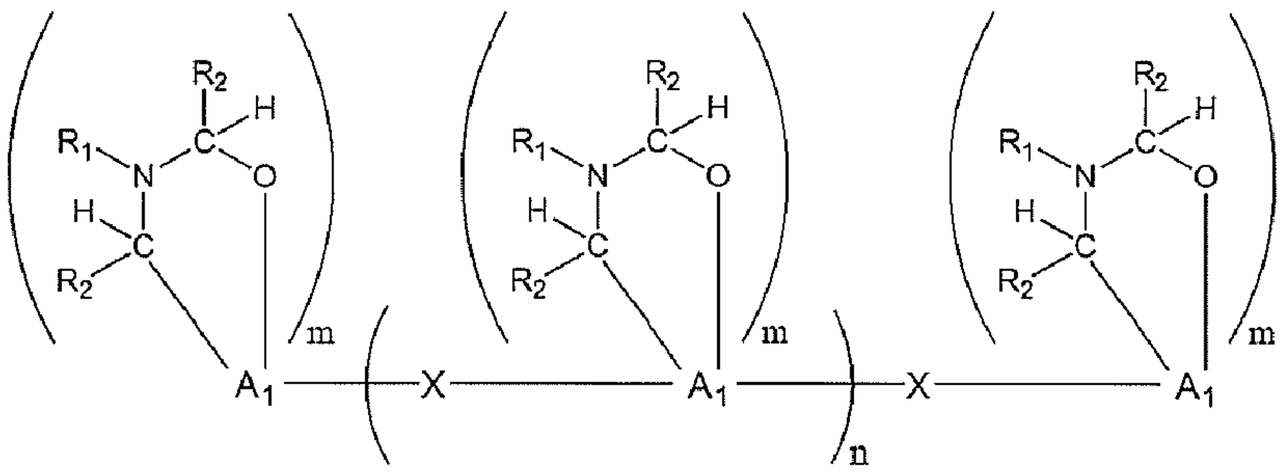
優異且尺寸穩定性良好的硬化物。

[解決問題的手段]

【0008】 本發明人為了達成所述目的而反覆進行了努力研究，結果發現，藉由使用具有特定分子量分佈的多官能的噁嗪樹脂，耐熱性提高，並且樹脂的黏度也低，由此在低溫短時間的條件下也容易進行硬化，而且硬化物的彈性模量相對較低，從而完成了本發明。

【0009】 即，本發明是一種噁嗪樹脂組合物，含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B），並且所述噁嗪樹脂組合物的特徵在於：噁嗪樹脂（A）是由下述式（1）所表示，且在凝膠滲透色譜（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定中具有以下的分子量分佈：n=0 體的含有率為 15%（面積%）以下，n=1 體與 n=2 體的合計含有率為 35%～70%，n=3 體以上的含有率為 50%以下，數量平均分子量以標準聚苯乙烯換算值計為 400～2500。

【0010】 [化 1]



(1)

【0011】 式（1）中，

A_1 分別獨立地表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，這些芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基的任一個作為芳香族環的取代基。另外，式（1）中，A_1 的包含其芳香族

環中的鄰接的兩個碳、與-C-N-C-O-的環構成原子成一體而形成噁嗪環。例如當 A_1 為苯環、R_1 為苯基、R_2 為氫時，成為具有 N-苯基-苯並噁嗪環結構的結構。此外，本說明書中，作為所述芳香族環基的聯苯環是指-Ph-Ph-（這裡，Ph 為亞苯基），噁嗪環是指-C-N-C-O-C-C-成為環狀而成的六員環（氫噁嗪環）。

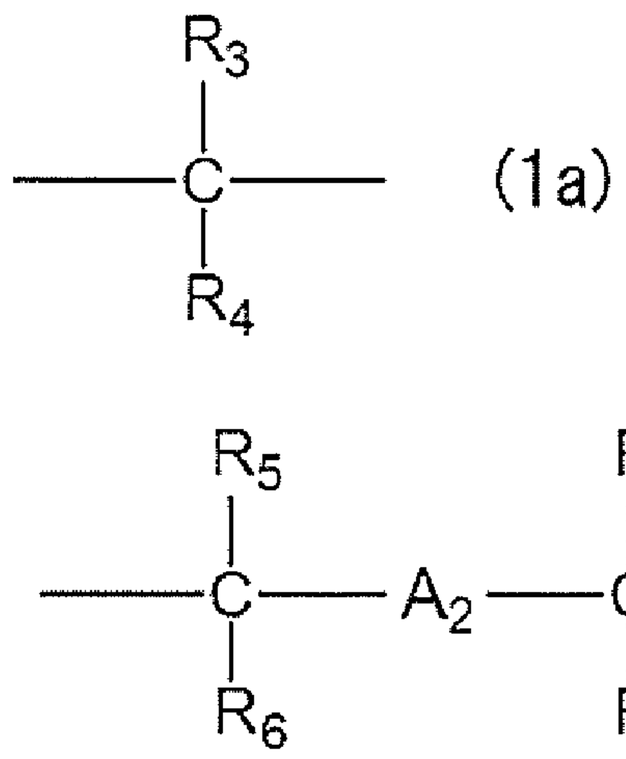
X 分別獨立地表示二價脂肪族環狀烴基或下述式（1a）或者式（1b）所表示的交聯基。

R_1 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基、碳數 7～12 的芳烷基。

R_2 分別獨立地表示氫原子、碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基、碳數 7～12 的芳烷基。

m 為 1 或 2，n 為重複單元的個數且表示 0 以上的整數，其平均值為 1～5。

【0012】 [化 2]



【0013】 式（1a）中，R_3 及 R_4 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烴基。

式（1b）中，R_5 及 R_6 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烴基。A_2 表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，這些芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基的任一個作為芳香族環的取代基。

【0014】 所述噁嗪樹脂組合物可含有環氧樹脂用硬化劑（C），也可相對於所述環氧樹脂（B）100 質量份而含有 0.01 質量份～10 質量份的硬化促進劑（D）。環氧樹脂用硬化劑（C）優選酚系硬化劑。

【0015】 在調配環氧樹脂用硬化劑（C）的情況下，優選的是以使環氧樹脂用硬化劑（C）的活性氫（H）與噁嗪樹脂（A）的噁嗪環（Z）為 H/Z=0/10～9/1 的莫耳比的方式進行調配。

【0016】 另外，優選的是以相對於環氧樹脂（B）的環氧基 1 莫耳而所述噁嗪環（Z）與活性氫（H）的和成為 0.2 莫耳～1.5 莫耳的方式調配。

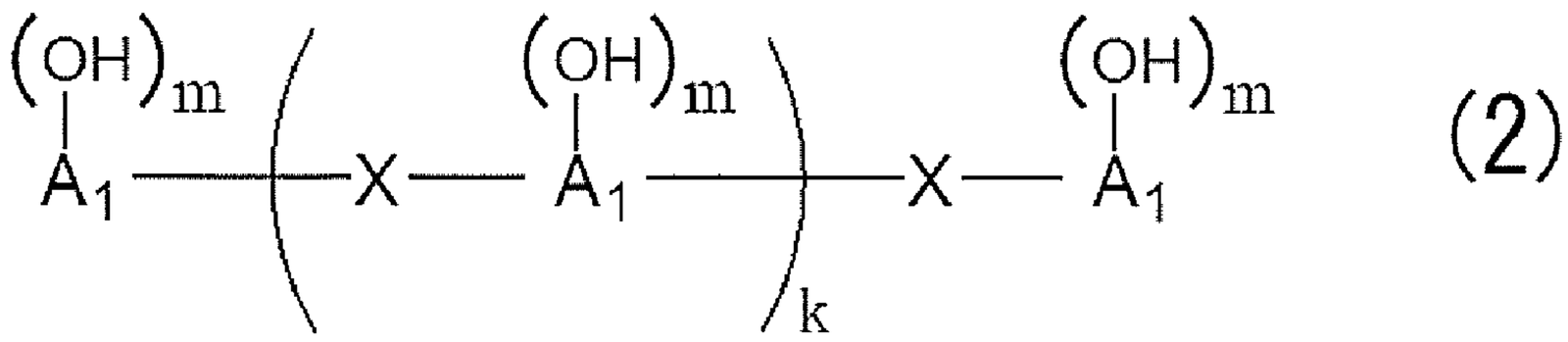
【0017】 另外，本發明是一種噁嗪樹脂組合物，含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B），並且所述噁嗪樹脂組合物的特徵在於：噁嗪樹脂（A）是由酚醛清漆酚化合物（e）、下述式（21）所表示的單胺基化合物及下述式（22）所表示的醛類而獲得，所述酚醛清漆酚化合物（e）是由下述式（2）所表示，且在凝膠滲透色譜測定中具有以下的分子量分佈：k=0 體的含有率為 20%（面積%）以下，k=1 體與 k=2 體的合計含有率為 50%～95%，k=3 體的含有率為 15%以下，k=4 體以上的高分子量體的含有率為 15%以下，數量平均分子量以標準聚苯乙烯換算值計為 350～1500。

$$R_1\text{-}NH_2 \qquad (21)$$

$$R_2\text{-}CHO \qquad (22)$$

（R_1、R_2 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基）

【0018】 [化 3]



(2)

【0019】 式（2）中，

A_1、X 及 m 與式（1）的 A_1、X 及 m 分別為相同含意。

k 為重複單元的個數且表示 0 以上的整數，其平均值為 0.8～3。

【0020】 另外，本發明是一種預浸料或層疊板，其特徵在於使用所述噁嗪樹脂組合物。進而，本發明是一種使所述噁嗪樹脂組合物硬化而成的硬化物。

【0021】 另外，本發明是一種噁嗪樹脂的製造方法，使酚醛清漆酚化合物（e）、單胺基化合物及醛類反應而製造噁嗪樹脂，並且所述噁嗪樹脂的製造方法的特徵在於：使用所述式（2）所表示的酚醛清漆酚化合物（e）作為酚醛清漆酚化合物（e）。

【0022】 優選的是所述單胺基化合物為苯胺，所述醛類為甲醛。

[發明的效果]

【0023】 使本發明的噁嗪樹脂組合物硬化而成的硬化物的耐熱性、低熱膨脹率、阻燃性優異，且在硬化反應時幾乎不產生揮發性副產物。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖 1 為本發明的噁嗪樹脂的 GPC 譜圖（chart）。

圖 2 為本發明的噁嗪樹脂的傅立葉變換紅外光譜（Fourier Transform-Infrared Spectroscopy，FT-IR）譜圖。

圖 3 為原料酚醛清漆酚化合物的 GPC 譜圖。

圖 4 為比較例 1 的噁嗪樹脂的 GPC 譜圖。

【實施方式】

【0025】 本發明的噁嗪樹脂組合物含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B）。本發明中所用的噁嗪樹脂（A）是由所述式（1）所表示，且 n=0 體的含有率為 15%以下，n=1 體與 n=2 體的合計含有率為 35%～70%，n=3 體以上的含有率為 50%以下，數量平均分子量（Mn）以標準聚苯乙烯換算值計為 400～2500。所述噁嗪樹脂（A）是由具有特定分子量分佈的酚醛清漆酚化合物（e）、單胺基化合物及醛類而獲得。這裡，噁嗪樹脂（A）及酚醛清漆酚化合物（e）中的 n=1 體、n=2 體、n=3 體及 k=1 體、k=2 體、k=3 體等的含有率為由 GPC 測定所得的面積%。另外，n=1 體是指式（1）中的 n 為 1 的成分，n=0 體是指式（1）中的 n 為 0 的成分。這裡，GPC 測定條件依照實施例中記載的條件。

【0026】 式（1）中，A_1 為選自包含可具有取代基的苯環、萘環或聯苯環的基團的任一個中的芳香族環基。這些芳香族環基的芳香族環上可具有取代基，所述取代基為碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基的任一個。在具有多個取代基的情況下可分別相同也可不同。然而，也可為構成氫噁嗪環的一部分的兩個碳不具有取代基，且與所述兩個碳鄰

接的一個碳也不具有取代基。此外，式（1）～式（7）、式（21）、式（22）中，共同的記號只要無特別說明，則為相同含意。

【0027】 烷基表示直鏈狀、分支鏈狀或環狀的烷基，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、環己基等。這些基團中，相較於直鏈狀，分支鏈狀或環狀的烷基有賦予高耐熱性的傾向。碳數在鏈狀烷基的情況下優選 1～4，在環狀烷基的情況下優選 6。優選異丙基、異丁基、第三丁基、環己基，更優選第三丁基、環己基。另外，也優選甲基，其原因在於有阻燃性提高的傾向。

【0028】 芳基例如可舉出苯基、萘基等，優選苯基。芳烷基例如可舉出苄基、苯乙基、1-苯基乙基等，優選苄基、1-苯基乙基。

【0029】 X 為二價脂肪族環狀烴基、或所述式（1a）或者所述式（1b）所表示的交聯基的任一個。二價脂肪族環狀烴基的碳數優選 5～15，更優選 5～10。這裡，所謂二價脂肪族環狀烴基，可舉出由二環戊二烯、四氫茚、4-乙烯基環己烯、5-乙烯基降冰片-2-烯、α-蒎烯、β-蒎烯、檸檬烯等不飽和環狀脂肪族烴化合物所衍生的二價脂肪族環狀烴基。這些脂肪族環狀烴基中，尤其從耐熱性的方面來看，優選由二環戊二烯所衍生的二價烴基。另外，式（1a）、式（1b）中，R_3、R_4、R_5 及 R_6 獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烴基。A_2 除了價數為二價以外，具有與所述式（1）中的 A_1 相同的含意。

【0030】 R_1 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基。例如可舉出甲基、乙基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、苄基等，優選甲基、苯基、甲苯基。

【0031】 R_2 分別獨立地表示氫原子、碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基。例如可舉出氫原子、甲基、乙基、苯基、甲苯

基、萘基、苄基等，優選氫原子、甲基、苯基。

【0032】 m 為 1 或 2，與原料酚醛清漆酚化合物的羥基的個數相對應。

【0033】 n 為重複單元且表示 0 以上的整數，其平均值（數量平均）為 1～5，優選 1.2～4.5，更優選 1.7～4。若為所述範圍，則硬化性的改善效果變明顯，從這方面來說優選。此外，所述式（1）中的 n 可像以下那樣而求出。

【0034】 藉由所述 GPC 測定，求出與 n=0 體、n=1 體、n=2 體、n=3 體、n=4 體各自相對應的苯乙烯換算分子量（α0、α1、α2、α3、α4）和 n=0 體、n=1 體、n=2 體、n=3 體、n=4 體各自的理論分子量（β0、β1、β2、β3、β4）的比率（β0/α0、β1/α1、β2/α2、β3/α3、β4/α4），求出這些（β0/α0～β4/α4）的平均值。將對由 GPC 所求出的苯乙烯換算分子量 Mn 乘以所述平均值而得的數值作為平均分子量 Mn。然後，將所述式（1）的理論分子量設為所述平均分子量 Mn 而算出 n 的值。

【0035】 例如後述實施例 1 的噁嗪樹脂的情況下，結構式成為後述式（3），其理論分子量成為 434+223n=Mn'。另外，根據 GPC 測定值，Mn 為 754，（β0/α0 ～ β4/α4）的平均值成為 1.147。因此，可根據 434+223n=754×1.147，藉由計算而求出 n=1.9。

【0036】 本發明中所用的噁嗪樹脂（A）必須具有特定分子量分佈，重要的是 n=0 體與 n=3 體以上的含有率為特定量以下，n=1 體與 n=2 體的合計含有率在特定量的範圍內。

若 n=0 體的含有率超過 15%（面積%），則耐熱性提高（高 Tg 化），但硬化部容易變硬變脆，可能無法低彈性模量化。n=0 體的含有率優選 12%以下，更優選 10%以下，進而優選 5%以下。

另外，若 n=3 體以上的含有率超過 50%，則可能反應性明顯劣化而未

硬化物大量殘留。n=3 體以上的含有率優選 45%以下，更優選 40%以下。

若為所述範圍內，則在 n=0 體的含有率少的情況下，優選的是 n=3 體以上的含有率也少。另外，在 n=0 體的含有率多的情況下，n=3 體以上的含有率多也無妨。因此，n=0 體的含有率與 n=3 體以上的含有率的差優選 30%～40%。

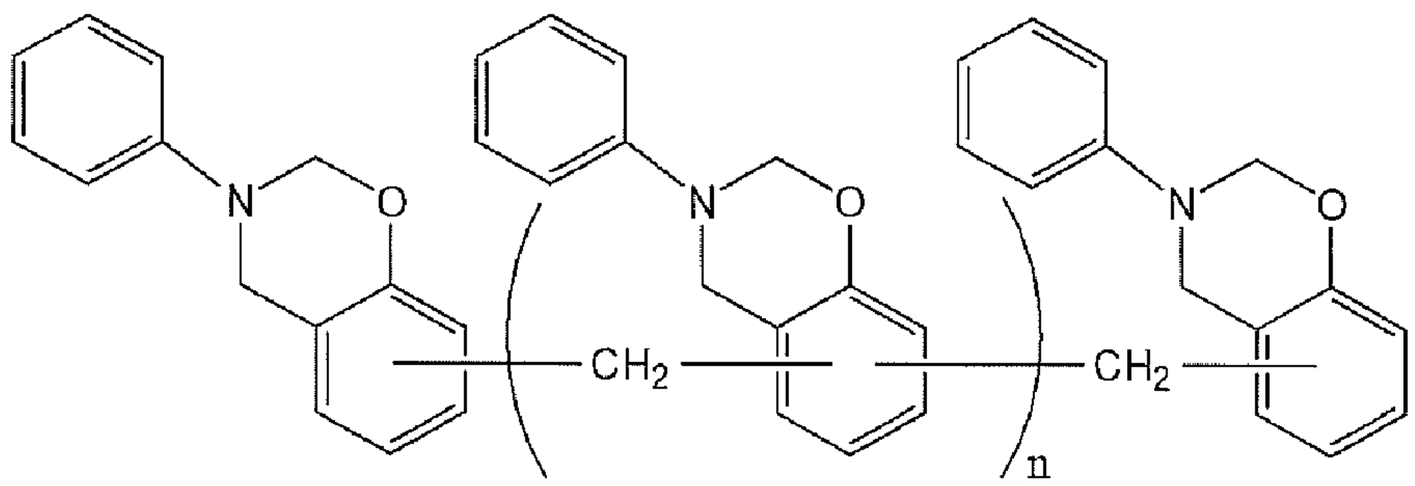
若存在特定量的 n=1 體或 n=2 體，則其硬化物為高 Tg 並且低彈性模量化，反應性也提高。不論 n=1 體或 n=2 體的哪一個多，均會引起這一傾向，因此優選的是以 n=1 體與 n=2 體的合計含有率來管理。n=1 體與 n=2 體的合計含有率優選 40%～65%，更優選 43%～60%，進而優選 45%～55%。

【0037】 另外，數量平均分子量以標準聚苯乙烯換算值計為 400～2500，優選 400～2000，更優選 450～1500，進而優選 450～1000。

【0038】 此外，GPC 測定中的 n=2 體以上的波峰中，除了所述式（1）所表示的噁嗪樹脂（A）以外，也包括酚醛清漆酚化合物（e）藉由單胺基化合物及醛類進行自我聚合而成的若干化合物，但由於無法將這些化合物分離，因此以包含在內的面積%而求出各含有率。

【0039】 噁嗪樹脂（A）優選的是源自 A_1 為苯環、X 為亞甲基、R_1 為苯基、R_2 為氫原子、m=1 的苯酚酚醛清漆樹脂的下述式（3）所表示的噁嗪樹脂。

【0040】 [化 4]



(3)

【0041】 如上所述，噁嗪樹脂（A）是由具有特定分子量分佈的酚醛清漆酚化合物（e）、單胺基化合物及醛類而獲得。所述式（1）的 R_1 為源自單胺基化合物的取代基，R_2 為源自醛類的取代基。

【0042】 具有特定分子量分佈的酚醛清漆酚化合物（e）是由所述式（2）所表示。k 為重複單元的個數且表示 0 以上的整數，其平均值（數量平均）為 0.8～3，優選 1.0～2.7，更優選 1.2～2.5。在 GPC 測定中具有以下的特定分子量分佈：k=0 體的含有率為 20%（面積%）以下，k=1 體與 k=2 體的合計含有率為 50%～95%，k=3 體的含有率為 15%以下，k=4 體以上的高分子量體的含有率為 15%以下，Mn 以標準聚苯乙烯換算值計為 350～1500。若不具有這種分子量分佈，則無法以良好地產率獲得本發明中所用的噁嗪樹脂。

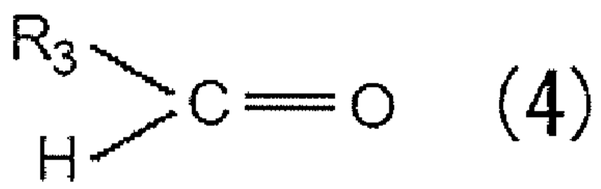
k=0 體的含有率優選 15%以下，更優選 12%以下，進而優選 10%以下，最優選 5%以下。另外，k=4 體以上的高分子量體的含有率優選 10%以下，更優選完全不含 k=5 體以上的高分子量體。k=3 體的含有率優選 10%～15%。k=1 體與 k=2 體的合計含有率優選 60%～92%，更優選 65%～90%。尤其 k=1 體的含有率優選 35%～65%，k=2 體的含有率優選 15%～30%。另外，數量平均分子量 Mn 優選 350～1000，更優選 350～700，進而優選 400～550。分散度（重量平均分子量 Mw/Mn）優選 1.05～1.3，更優選 1.08～1.2，進而優選 1.1～1.15。此外，酚醛清漆酚化合物（e）的 GPC 的測定條件與噁嗪樹脂（A）的 GPC 的測定條件相同。

【0043】 為了獲得酚醛清漆酚化合物（e）而使用的酚類可舉出苯酚、甲酚、乙基苯酚、丁基苯酚、苯乙烯化苯酚、枯基苯酚、萘酚、鄰苯二酚、間苯二酚、萘二酚（naphthalenediol）等，但不限定於這些化合物，這些酚

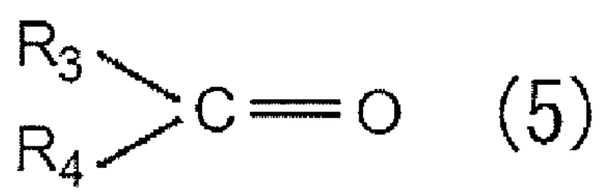
類可單獨使用，也可並用兩種以上。這些酚類中，優選苯酚或烷基苯酚等單酚類。烷基苯酚的情況下的烷基合適的是碳數 1～6 的烷基。

【0044】 用來獲得酚醛清漆酚化合物（e）的交聯劑可舉出：下述式（4）所表示的甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、苯甲醛等醛類，或下述式（5）所表示的丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、苯乙酮等酮類，或下述式（6）所表示的對苯二甲醇、對苯二甲醇二甲醚、二氯對二甲苯（p-xylylene dichloride）、4,4'-二甲氧基甲基聯苯、4,4'-二氯甲基聯苯、二甲氧基甲基萘類、二氯甲基萘類等交聯劑，或下述式（7）所表示的二乙烯基苯類、二乙烯基聯苯類、二乙烯基萘類等交聯劑，或環戊二烯或者二環戊二烯等環烷基二烯類，但不限定於這些化合物，這些交聯劑可單獨使用，也可並用兩種以上。式（1）及式（2）的 X 在使用環烷基二烯類的情況下成為二價脂肪族環狀烴基，在使用式（4）或式（5）的交聯劑的情況下成為式（1a）所表示的交聯基，在使用式（6）或式（7）的交聯劑的情況下成為式（1b）所表示的交聯基。這些交聯劑中，優選甲醛、乙醛、苯甲醛、丙酮、二氯對二甲苯、4,4'-二氯甲基聯苯，特別優選甲醛。在反應中使用甲醛時的優選形態可舉出福馬林水溶液、多聚甲醛（paraformaldehyde）、三噁烷（trioxane）等。

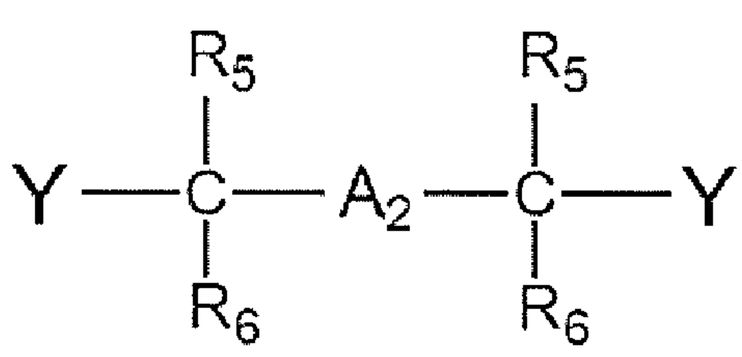
【0045】 [化 5]



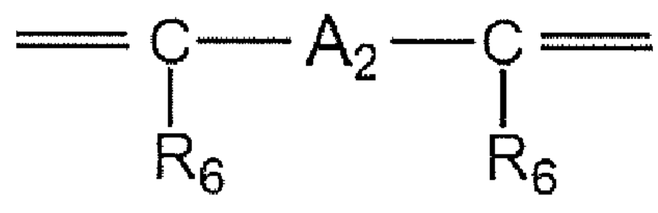
(4)



(5)



(6)



(7)

【0046】 式（4）及式（5）中，R_3及R_4與式（1a）的R_3及R_4分別為相同含意。式（6）及式（7）中，R_5、R_6及A_2與式（1b）的R_5、R_6及A_2分別為相同含意，Y 獨立地表示羥基、烷氧基或鹵素原子。

【0047】 為了獲得酚醛清漆酚化合物（e）而使用的酸性觸媒可舉出：鹽酸、磷酸、硫酸、硝酸、甲苯磺酸等質子酸，三氟化硼、氯化鋁、氯化錫、氯化鋅、氯化鐵等路易斯酸，草酸，單氯乙酸等，但不限定於這些化合物，這些酸性觸媒可單獨使用，也可並用兩種以上。這些酸性觸媒中，優選磷酸、甲苯磺酸、草酸。

【0048】 本發明中所用的具有特定分子量分佈的酚醛清漆酚化合物（e）可藉由調整酚類與醛類的莫耳比、及從所得的酚醛清漆酚化合物（e）中除去低分子量成分的方法而獲得。另外，也可利用日本專利特開 2002-194041 號或日本專利特開 2007-126683 號公報所示那樣的製造方法而獲得這種酚醛清漆酚化合物（e）。

【0049】 酚類與交聯劑的莫耳比是以酚類相對於交聯劑 1 莫耳的莫耳比

（酚類/交聯劑）來表示，以所述莫耳比為 1 以上的比率來進行製造，在莫耳比大的情況下，大量生成 k=0 體、k=1 體，反之在莫耳比小的情況下，大量生成 k=3 體以上的高分子量體，k=0 體、k=1 體減少。另外，為了使噁嗪樹脂具有特定的分子量分佈，必須將酚醛清漆酚化合物（e）設定為特定的分子量分佈。為了以成為所述範圍的方式設定，酚類與交聯劑的莫耳比（酚類/交聯劑）優選 3 以上且 6 以下，更優選 4 以上且 5 以下。藉由對像這樣調整酚類與交聯劑的莫耳比所得的酚醛清漆酚化合物（e）減少或除去低分子量成分，可獲得具有特定分子量分佈的酚醛清漆酚化合物（e）。所述情況下，減少或除去低分子量成分、特別是 k=0 體的方法可舉出：利用各種溶劑的溶解性差的方法，溶解在鹼性水溶液中的方法，其他眾所周知的分離方法等。

【0050】 為了獲得噁嗪樹脂而使用的單胺基化合物是由所述式（21）所表示，醛類是由所述式（22）所表示。

式（21）中，R_1 與式（1）的 R_1 為相同含意。具體可舉出：R_1 為甲基的甲胺、R_1 為乙基的乙胺、R_1 為丙基的丙胺、R_1 為丁基的丁胺、R_1 為苯基的苯胺、R_1 為甲苯基的甲基苯胺、R_1 為二甲苯基的二甲基苯胺、R_1 為苄基的苄胺等，但不限定於這些化合物。這些單胺基化合物中，優選芳香族單胺化合物，更優選苯胺、甲基苯胺。

【0051】 式（22）中，R_2 與式（1）的 R_2 為相同含意。

所述醛類是使用與為了獲得所述酚醛清漆酚化合物（e）而使用的醛類相同的醛類。這些醛類中，優選甲醛、乙醛、苯甲醛，特別優選甲醛。使用甲醛時的優選形態可舉出福馬林水溶液、多聚甲醛、三噁烷等。

【0052】 關於各原料的使用量，相對於酚醛清漆酚化合物（e）的羥基 1 莫耳（當量），單胺基化合物優選 1 莫耳～2 莫耳，更優選 0.9 莫耳～1.1 莫

耳。醛類優選 1.7 莫耳～2.5 莫耳，更優選 1.8 莫耳～2.2 莫耳。尤其醛類可略微過剩地添加。相對於酚醛清漆酚化合物的羥基 1 莫耳，理論量為單胺基化合物 1 莫耳、醛類 2 莫耳，但作為副反應而產生酚醛清漆酚化合物的聚合或僅單胺基化合物與醛類的反應產物。另外，可分離的未反應物是在後處理步驟中除去，因此單胺基化合物或醛類也可殘留。這些雜質的合計量優選 5 質量%以下。

此外，在酚醛清漆酚化合物（e）平均具有 m（k+2）個 OH 基的情況下，計算成 1 莫耳的酚醛清漆酚化合物具有 m（k+2）莫耳的 OH 基，將 OH 基 1 莫耳計算成 1 當量。

【0053】 關於製造方法，並無特殊的製造方法，可利用通常所用的製造方法。通常的製造方法可舉出：使酚醛清漆酚化合物（e）與單胺基化合物在溶劑下加熱攪拌後，添加醛類，在 70℃～120℃下保持 20 分鐘～24 小時的方法。反應後，藉由將產物投入到甲醇等對產物的溶解力低的不良溶劑中而使其再沉澱的方法或利用溶劑提取等合成化學方法進行分離、純化，在 120℃以下的溫度下將縮合水等揮發成分減壓、乾燥除去，由此獲得本發明中所用的噁嗪樹脂（A）。

【0054】 當反應溫度低於 70℃時，噁嗪環的生成反應變得非常緩慢，實質上不進行反應。若反應溫度超過 120℃，則所生成的噁嗪環開環，在與其他酚性羥基附近之間發生鍵結反應而高分子量化的副反應受到促進，容易生成不溶性凝膠。高溫下的反應中，容易與噁嗪環生成反應同時而引起所述噁嗪環的開環交聯反應。為了改善噁嗪環生成反應及減少凝膠的產生，反應溫度優選 70℃～110℃，更優選 80℃～100℃。

另外，關於反應時間，若為 20 分鐘以下，則噁嗪環的生成不充分，若為 24 小時以上，則同時緩緩地引起所生成的噁嗪環的開環交聯反應。因此，

為了改善噁嗪環生成反應及減少凝膠的產生，反應時間優選 1 小時～10 小時，更優選 1.5 小時～6 小時。

【0055】 此外，也可更包括將因反應而生成的水去掉的步驟。藉由將因反應而生成的水去掉，可縮短噁嗪樹脂的合成反應時間，可實現反應的效率化。將所生成的水去掉的方法並無特別限定，可舉出與反應溶液中的溶劑共沸的方法等。另外，藉由在反應步驟中將反應容器內設定為減壓，也可將所生成水除去到體系外。

【0056】 藉由在像這樣而獲得的反應混合液中投入甲醇等不良溶劑，而使樹脂成分析出而獲得噁嗪樹脂。或者，藉由在反應結束後視需要進行水清洗或堿清洗操作將溶劑、水、單胺基化合物及醛類除去，而獲得噁嗪樹脂。

【0057】 其次，對調配到本發明的噁嗪樹脂組合物中的環氧樹脂（B）加以說明。

環氧樹脂（B）並無特別限定，只要為眾所周知的環氧樹脂，則可應用各種環氧樹脂。可使用的環氧樹脂（B）可舉出聚縮水甘油醚化合物、聚縮水甘油胺化合物、聚縮水甘油酯化合物、脂環式環氧化合物、其他改性環氧樹脂等，但不限定於這些環氧樹脂，這些環氧樹脂可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0058】 聚縮水甘油醚化合物具體可舉出：雙酚 A 型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）（註冊商標）YD-127、艾伯特（Epotohto）YD-128、艾伯特（Epotohto）YD-8125、艾伯特（Epotohto）YD-825GS（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、雙酚 F 型環氧樹脂（艾伯特（Epotohto）YDF-170、艾伯特（Epotohto）YDF-1500、艾伯特（Epotohto）YDF-8170、艾伯特（Epotohto）YDF-870GS（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）

等）、四甲基雙酚 F 型環氧樹脂（例如 YSLV-80XY、YSLV-70XY（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、聯苯酚型環氧樹脂（例如 YX-4000（三菱化學股份有限公司製造）、ZX-1251（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、對苯二酚型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）YDC-1312、艾伯特（Epotohto）ZX-1027（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、雙酚芴型環氧樹脂（例如 ZX-1201（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、萘二酚型環氧樹脂（例如 ZX-1355（新日鐵住金化學股份有限公司製造）、艾比科隆（Epiclon）HP-4032D（迪愛生（DIC）股份有限公司製造）等）、雙酚 S 型環氧樹脂（例如 TX-0710（新日鐵住金化學股份有限公司製造）、艾比科隆（Epiclon）EXA-1515（大日本化學工業股份有限公司製造）等）、二苯硫醚型環氧樹脂（例如 YSLV-50TE、YSLV-120TE（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、二苯基醚型環氧樹脂（例如 YSLV-80DE（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、間苯二酚型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）ZX-1684（新日鐵住金化學股份有限公司製造）、德納可（Denacol）EX-201（長瀨化成（Nagase Chemtex）股份有限公司製造）等）、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）YDPN-638（新日鐵住金化學股份有限公司製造），jER152、jER154（以上為三菱化學股份有限公司製造），艾比科隆（Epiclon）N-740、艾比科隆（Epiclon）N-770、艾比科隆（Epiclon）N-775（以上為迪愛生（DIC）股份有限公司製造）等）、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）YDCN-700 系列（新日鐵住金化學股份有限公司製造），艾比科隆（Epiclon）N-660、艾比科隆（Epiclon）N-665、艾比科隆（Epiclon）N-670、艾比科隆（Epiclon）N-673、艾比科隆（Epiclon）N-695（以上為迪愛生（DIC）股份有限公司製造），EOCN-1020、EOCN-102S、EOCN-104S（以上為日本化藥股份有限公司製造）等）、烷基

酚醛清漆型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）ZX-1071T、艾伯特（Epotohto）ZX-1270、艾伯特（Epotohto）ZX-1342（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、苯乙烯化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）ZX-1247、艾伯特（Epotohto）GK-5855、艾伯特（Epotohto）TX-1210、艾伯特（Epotohto）YDAN-1000（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、雙酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）ZX-1142L（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、β-萘酚芳烷基型環氧樹脂（例如 ESN-155、ESN-185V、ESN-175（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、萘二酚芳烷基型環氧樹脂（例如 ESN-300 系列的 ESN-355、ESN-375（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、α-萘酚芳烷基型環氧樹脂（例如 ESN-400 系列的 ESN-475V、ESN-485（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、聯苯芳烷基苯酚型環氧樹脂（例如 NC-3000、NC-3000H（以上為日本化藥股份有限公司製造）等）、三羥基苯基甲烷型環氧樹脂（例如 EPPN-501、EPPN-502（以上為日本化藥股份有限公司製造）等）、四羥基苯基乙烷型環氧樹脂（例如 YDG-414（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、二環戊二烯型環氧樹脂（例如艾比科隆（Epiclon）HP7200、艾比科隆（Epiclon）HP-7200H（以上為迪愛生（DIC）股份有限公司製造）等）、烷二醇型環氧樹脂（艾伯特（Epotohto）PG-207、艾伯特（Epotohto）PG-207GS（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造），SR-16H、SR-16HL、SR-PG、SR-4PG、SR-SBA、SR-EGM、SR-8EGS（以上為阪本藥品工業股份有限公司製造）等）、脂肪族環狀環氧樹脂（例如桑托特（Suntohto）ST-3000、艾伯特（Epotohto）ZX-1658、艾伯特（Epotohto）ZX-1658GS、艾伯特（Epotohto）FX-318（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造），HBPA-DGE（丸善石油化學股份有限公司製造）等）等，但不

限定於這些化合物。

【0059】 聚縮水甘油胺化合物具體可舉出：二胺基二苯基甲烷型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）YH-434、艾伯特（Epotohto）YH-434GS（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造），ELM434（住友化學股份有限公司製造），阿拉迪特（Araldite）MY720、阿拉迪特（Araldite）MY721、阿拉迪特（Araldite）MY9512、阿拉迪特（Araldite）MY9663（以上為亨斯邁先進化學（Huntsman Advanced Materials）公司製造）等）、間二甲苯二胺型環氧樹脂（例如特拉德（TETRAD）-X（三菱氣體化學股份有限公司製造）等）、1,3-雙胺基甲基環己烷型環氧樹脂（例如特拉德（TETRAD）-C（三菱氣體化學股份有限公司製造）等）、異氰脲酸酯型環氧樹脂（例如特比克（TEPIC）-P（日產化學工業股份有限公司製造）等）、苯胺型環氧樹脂（例如 GAN、GOT（以上為日本化藥股份有限公司製造）等）、乙內醯脲型環氧樹脂（例如 Y238（亨斯邁先進化學（Huntsman Advanced Materials）公司製造）等）、胺基苯酚型環氧樹脂（例如 ELM120、ELM100（以上為住友化學股份有限公司製造），jER630（三菱化學股份有限公司製造），阿拉迪特（Araldite）MY0510、阿拉迪特（Araldite）MY0600、阿拉迪特（Araldite）MY0610（亨斯邁先進化學（Huntsman Advanced Materials）公司製造）等）等，但不限定於這些化合物。

【0060】 聚縮水甘油酯化合物具體可舉出：二聚酸型環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）YD-171（新日鐵住金化學股份有限公司製造）、jER871（三菱化學股份有限公司製造）等）、六氫鄰苯二甲酸型環氧樹脂（例如 SR-HHPA（阪本藥品工業股份有限公司製造）等）等，但不限定於這些化合物。

【0061】 脂環式環氧化合物具體可舉出脂肪族環狀環氧樹脂（例如賽羅西德（Celloxide）2021、賽羅西德（Celloxide）2021A、賽羅西德（Celloxide）

2021P、賽羅西德（Celloxide）3000（以上為大賽璐（Daicel）化學工業股份有限公司製造），DCPD-EP、MCPD-EP、TCPD-EP（以上為丸善石油化學股份有限公司製造）等）等，但不限定於這些化合物。

【0062】 其他改性環氧樹脂具體可舉出：胺基甲酸酯改性環氧樹脂（例如 AER4152（旭化成電子材料（Asahi Kasei E-materials）股份有限公司製造）等）、含噁唑烷酮環的環氧樹脂、環氧改性聚丁二烯橡膠衍生物（例如 PB-3600（大賽璐（Daicel）化學工業股份有限公司製造）等）、CTBN 改性環氧樹脂（例如 YR-102、YR-450（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）、含磷環氧樹脂（例如艾伯特（Epotohto）FX-305、艾伯特（Epotohto）FX-289B、艾伯特（Epotohto）FX-1225、艾伯特（Epotohto）TX-1320A、艾伯特（Epotohto）TX-1328（以上為新日鐵住金化學股份有限公司製造）等）等，但不限定於這些化合物。

【0063】 另外，本發明的噁嗪樹脂組合物中，視需要可並用環氧樹脂用硬化劑（C）。可並用的環氧樹脂用硬化劑（C）可舉出各種酚樹脂類、酸酐類、胺類、醯肼類、酸性聚酯類等通常所使用的環氧樹脂用硬化劑，這些環氧樹脂用硬化劑可僅並用一種，也可並用兩種以上。這些環氧樹脂用硬化劑中，特別優選酚系硬化劑。可並用的環氧樹脂用硬化劑（C）的調配量為相對於噁嗪樹脂（A）的噁嗪環 1 莫耳而環氧樹脂用硬化劑（C）的活性氫基成為 0 莫耳～9 莫耳、優選 0 莫耳～7 莫耳、更優選 1 莫耳～5 莫耳、進而優選 2 莫耳～4 莫耳的量。此外，因由噁嗪環 1 莫耳生成 1 莫耳的 OH 基，所以將噁嗪環 1 莫耳也稱為噁嗪環 1 當量。

【0064】 噁嗪樹脂（A）的噁嗪環的莫耳量（當量）是藉由實施例中記載的方法，根據總胺值的值進行計算而求出。

【0065】 另外，所謂本說明書中所說的活性氫基，為具有與環氧基為反

應性的活性氫的官能基（包括具有因水解等而產生活性氫的潛伏性活性氫的官能基、或顯示出同等的硬化作用的官能基），具體可舉出酸酐基或羧基或胺基或酚性羥基等。此外，關於活性氫基，將羧基（-COOH）或酚性羥基（-OH）的 1 莫耳計算成 1 當量（以活性氫基計為 1 莫耳），將胺基（$-NH_2$）的 1 莫耳計算成 2 當量（以活性氫基計為 2 莫耳）。另外，在活性氫基不明確的情況下，可藉由測定來求出活性氫基的莫耳數或當量。例如可使環氧當量已知的苯基縮水甘油醚等單環氧樹脂與活性氫當量未知的硬化劑反應，測定所消耗的單環氧樹脂的量，由此求出所述硬化劑的活性氫當量。

【0066】 噁嗪樹脂組合物中，關於噁嗪樹脂（A）與環氧樹脂用硬化劑（C）的使用量，相對於環氧樹脂（B）的環氧基 1 莫耳，噁嗪樹脂（A）的噁嗪環與環氧樹脂用硬化劑（C）的活性氫基的莫耳數的總和為 0.2 莫耳～1.5 莫耳，優選 0.3 莫耳～1.5 莫耳，更優選 0.5 莫耳～1.5 莫耳，進而優選 0.8 莫耳～1.2 莫耳。在相對於環氧基 1 莫耳而噁嗪環與活性氫基的莫耳數的總和小於 0.2 莫耳或超過 1.5 莫耳的情況下，可能硬化變得不完全而無法獲得良好的硬化物性。

例如在不使用環氧樹脂用硬化劑（C）而使用噁嗪樹脂（A）與環氧樹脂（B）的情況下，可相對於環氧樹脂（B）的環氧基 1 莫耳而以噁嗪樹脂（A）的噁嗪環成為 0.8 莫耳～1.5 莫耳、優選 0.8 莫耳～1.2 莫耳的方式調配。

另外，在調配酚系硬化劑或胺系硬化劑作為環氧樹脂用硬化劑（C）的情況下，可相對於環氧基 1 莫耳而以噁嗪樹脂（A）的噁嗪環與環氧樹脂用硬化劑（C）的活性氫基的莫耳數的總和成為 0.8 莫耳～1.5 莫耳、優選 0.8 莫耳～1.2 莫耳的方式調配。在調配酸酐系硬化劑作為環氧樹脂用硬化劑（C）的情況下，其總和為 0.4 莫耳～1.5 莫耳，優選 0.5 莫耳～1.2 莫耳，

更優選 0.6 莫耳～1.0 莫耳。此外，作為理論量，1 莫耳的噁嗪環或 OH 基對應於活性氫基 1 當量（莫耳），環氧基 1 莫耳對應於 1 當量。

【0067】 關於酚樹脂系硬化劑，具體例可舉出：雙酚 A、雙酚 F、雙酚 C、雙酚 K、雙酚 Z、雙酚 S、四甲基雙酚 A、四甲基雙酚 F、四甲基雙酚 S、四甲基雙酚 Z、二羥基二苯硫醚、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)等雙酚類；或鄰苯二酚、間苯二酚、甲基間苯二酚、對苯二酚、單甲基對苯二酚、二甲基對苯二酚、三甲基對苯二酚、單-第三丁基對苯二酚、二-第三丁基對苯二酚等二羥基苯類；或二羥基萘、二羥基甲基萘、三羥基萘等羥基萘類，但不限定於這些化合物。

【0068】 除此以外也可舉出：秀諾（Shonol）BRG-555（昭和電工股份有限公司製造）等苯酚酚醛清漆樹脂、DC-5（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等甲酚酚醛清漆樹脂、瑞吉托普（Resitop）TPM-100（群榮化學工業股份有限公司製造）等三羥基苯基甲烷型酚醛清漆樹脂、萘酚酚醛清漆樹脂等苯酚類及/或萘酚類與醛類的縮合物，SN-160、SN-395、SN-485（新日鐵住金化學股份有限公司製造）等苯酚類及/或萘酚類與苯二甲醇的縮合物，苯酚類及/或萘酚類與異丙烯基苯乙酮的縮合物，苯酚類及/或萘酚類與二環戊二烯的反應物，苯酚類及/或萘酚類與聯苯系交聯劑的縮合物等酚化合物等，但不限定於這些化合物。

所述情況下，苯酚類可舉出苯酚、甲酚、二甲苯酚、丁基苯酚、戊基苯酚、壬基苯酚、丁基甲基苯酚、三甲基苯酚、苯基苯酚等，萘酚類可舉出 1-萘酚、2-萘酚等。醛類可例示甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛、己醛、苯甲醛、氯醛、溴醛、乙二醛、丙二醛、丁二醛、戊二醛、己二醛、庚二醛、癸二醛、丙烯醛、丁烯醛、水楊醛、鄰苯二甲醛、羥基苯甲醛等。聯苯系交聯劑可舉出雙(羥甲基)聯苯、雙(甲氧基甲基)聯苯、雙(乙氧基甲基)

聯苯、雙(氯甲基)聯苯等，但不限定於這些化合物。

【0069】 除了所述以外，環氧樹脂用硬化劑（C）可使用酸酐系硬化劑、胺系硬化劑或其他硬化劑。酸酐系硬化劑具體可舉出四氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、甲基納迪克酸酐（methyl nadic anhydride）、馬來酸酐等，但不限定於這些化合物。

【0070】 胺系硬化劑具體可舉出二乙三胺、三乙四胺、間二甲苯二胺、異佛爾酮二胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基碸、二胺基二苯基醚、苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、二氰二胺、作為二聚酸等酸類與多胺類的縮合物的聚醯胺-胺（polyamide amine）等胺系化合物等，但不限定於這些化合物。

【0071】 其他硬化劑具體可舉出：三苯基膦等膦化合物，或溴化四苯基磷鎓等磷鎓鹽，或 2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑等咪唑類，或作為咪唑類與偏苯三甲酸、異氰脲酸、硼酸等的鹽的咪唑鹽類，或氯化三甲基銨等四級銨鹽類，或二氮雜雙環化合物，或二氮雜雙環化合物與酚類或苯酚酚醛清漆樹脂類等的鹽類，或三氟化硼與胺類或醚化合物等的錯合化合物，或芳香族磷鎓，或碘鎓鹽等，但不限定於這些化合物。

【0072】 噁嗪樹脂組合物中，視需要可使用硬化促進劑（D）。硬化促進劑（D）例如可舉出咪唑衍生物、三級胺類、膦類等磷系化合物、金屬化合物、路易斯酸（lewis acid）、胺錯合鹽等，但不限定於這些化合物。這些硬化促進劑可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0073】 相對於噁嗪樹脂組合物中的環氧樹脂（B）100 質量份，硬化促進劑的使用量優選 0.01 質量份～10 質量份，更優選 0.05 質量份～5.0 質量

份。藉由使用硬化促進劑，可降低硬化溫度，或縮短硬化時間。關於本發明的噁嗪樹脂組合物的硬化條件，在不使用硬化促進劑的情況下為 200℃～240℃、2 小時～5 小時，在使用硬化促進劑的情況下為 170℃～190℃、0.5 小時～5 小時。

【0074】 咪唑衍生物只要為具有咪唑骨架的化合物即可，並無特別限定。例如可舉出：2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、雙-2-乙基-4-甲基咪唑、1-甲基-2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-十七烷基咪唑等經烷基取代的咪唑化合物，或 2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-乙基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、苯並咪唑、2-乙基-4-甲基-1-(2'-氰基乙基)咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯並[1,2-a]苯並咪唑等經芳基或芳烷基等含有環結構的烴基取代的咪唑化合物等，但不限定於這些化合物。這些咪唑衍生物中，從低溫下的硬化性的方面來看，優選 2,3-二氫-1H-吡咯並[1,2-a]苯並咪唑。

【0075】 三級胺類例如可舉出 2-二甲基胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、2-(二甲基胺基甲基)苯酚、1,8-二氮雜-雙環[5.4.0]-7-十一烯（1,8-diaza-bicyclo[5.4.0]-7-undecene，DBU）等，但不限定於這些化合物。膦類例如可列舉三苯基膦、三環己基膦、三苯基膦三苯基硼烷等，但不限定於這些化合物。金屬化合物例如可舉出辛酸錫等，但不限定於這些化合物。胺錯合鹽可舉出三氟化硼單乙基胺錯合物、三氟化硼二乙基胺錯合物、三氟化硼異丙基胺錯合物、三氟化硼氯苯基胺錯合物、三氟化硼苄基胺錯合物、三氟化硼苯胺錯合物、或這些錯合物的混合物等三氟化硼錯合物類等，但不限定於這些化合物。

【0076】 這些硬化促進劑中，在用作增層（buildup）材料用途或電路基板用途的情況下，從耐熱性、介電特性、耐焊性等優異的方面來看，優選

2-二甲基胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶或咪唑類。另外，在用作半導體密封材料用途的情況下，從硬化性、耐熱性、電特性、耐濕可靠性等優異的方面來看，優選三苯基膦或 DBU。另外，若使用三氟化硼錯合物類，則優先引起噁嗪樹脂的開環，所生成的苯酚基與環氧基反應而交聯密度提高，獲得更高的耐熱性，因此優選。

【0077】 噁嗪樹脂組合物中，可使用有機溶劑或反應性稀釋劑以用於調整黏度。

有機溶劑並無特別規定，例如可舉出：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類，或乙二醇單甲醚等醚類，或丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類，或甲醇、乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、苄醇、丁基二甘醇、松油（pine oil）等醇類，或乙酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、乙基二甘醇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類，或溶纖劑、丁基卡必醇等卡必醇類，或苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類，或二甲基亞碸、乙腈、N-甲基吡咯烷酮等，但不限定於這些化合物。

另外，反應性稀釋劑可舉出：烯丙基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚等單官能縮水甘油醚類，或間苯二酚縮水甘油醚、新戊二醇縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚等二官能縮水甘油醚類，或甘油聚縮水甘油醚、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、季戊四醇聚縮水甘油醚等多官能縮水甘油醚類，但不限定於這些化合物。

【0078】 這些有機溶劑或反應性稀釋劑優選的是以噁嗪樹脂組合物中的有機化合物濃度為 90 質量%以下而使用單獨一種或多種的混合物，其適宜的種類或使用量是根據用途而適當選擇。例如在印刷佈線板用途中，優選甲基乙基酮、丙酮、1-甲氧基-2-丙醇等沸點為 160℃以下的極性溶劑，其使用量以不揮發成分計優選 40 質量%～80 質量%。另外，在黏接膜用途中，

例如優選使用酮類、乙酸酯類、卡必醇類、芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等，其使用量優選的是不揮發成分濃度成為 30 質量%～60 質量%的量。

【0079】 噁嗪樹脂組合物中，可在不損及特性的範圍內調配其他熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂。例如可舉出酚樹脂、丙烯酸系樹脂、石油樹脂、茚樹脂、苯並呋喃-茚（coumarone-indene）樹脂、苯氧基樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚苯醚樹脂、改性聚苯醚樹脂、聚醚碸樹脂、聚碸樹脂、聚醚醚酮樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚乙烯醇縮甲醛（polyvinyl formal）樹脂等，但不限定於這些樹脂。

【0080】 噁嗪樹脂組合物中，為了提高所得的硬化物的阻燃性，可使用眾所周知的各種阻燃劑。可使用的阻燃劑例如可舉出鹵素系阻燃劑、磷系阻燃劑、氮系阻燃劑、矽酮系阻燃劑、無機系阻燃劑、有機金屬鹽系阻燃劑等。從對環境的觀點來看，優選不含鹵素的阻燃劑，特別優選磷系阻燃劑。這些阻燃劑可單獨使用，也可並用兩種以上。

【0081】 磷系阻燃劑可分為添加系的磷系阻燃劑（含磷添加劑）與反應性的磷化合物兩類，反應性的磷化合物進而可分為含磷環氧樹脂與含磷硬化劑。在將添加系的磷系阻燃劑與反應性的磷化合物比較的情況下，反應性的磷化合物從在硬化時不滲出（bleed out）、相容性良好等方面來看，阻燃效果較大，優選使用反應性的磷化合物。

【0082】 含磷添加劑可使用無機磷系化合物、有機磷系化合物的任一種。無機磷系化合物例如可舉出：紅磷、磷酸一銨、磷酸二銨、磷酸三銨、聚磷酸銨等磷酸銨類，磷酸醯胺等無機系含氮磷化合物，但不限定於這些化合物。

【0083】 另外，紅磷優選的是為了防止水解等而實施了表面處理，表面處理方法例如可舉出：（1）利用氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦、氧化鉍、氫氧化鉍、硝酸鉍或這些的混合物等無機化合物進行被覆處理的方法；（2）利用氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦等無機化合物及酚樹脂等熱硬化性樹脂的混合物進行被覆處理的方法；（3）在氫氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鋅、氫氧化鈦等無機化合物的被膜上利用酚樹脂等熱硬化性樹脂進行雙重被覆處理的方法等，但不限定於這些方法。

【0084】 關於有機磷系化合物，例如可舉出：磷酸酯化合物[例如甲基酸式磷酸酯、乙基酸式磷酸酯、異丙基酸式磷酸酯、二丁基磷酸酯、單丁基磷酸酯、丁氧基乙基酸式磷酸酯、2-乙基己基酸式磷酸酯、雙(2-乙基己基)磷酸酯、單異癸基酸式磷酸酯、月桂基酸式磷酸酯、十三烷基酸式磷酸酯、油基酸式磷酸酯、二十四烷基酸式磷酸酯、硬脂基酸式磷酸酯、異硬脂基酸式磷酸酯、丁基焦磷酸酯、乙二醇酸式磷酸酯、(2-羥基乙基)甲基丙烯酸酯酸式磷酸酯等]、縮合磷酸酯類[例如 PX-200（大八化學工業股份有限公司製造）等]、膦酸化合物、次膦酸化合物、氧化膦化合物[例如二苯基氧化膦、三苯基氧化膦等]、磷烷化合物[例如三苯基(9H-芴-9-亞基)磷烷等]等通用有機磷系化合物，或含氮有機磷系化合物[例如 SPS-100、SPB-100、SPE-100（以上為大塚化學股份有限公司製造）等]，或次膦酸金屬鹽[例如艾克索利特（EXOLIT）OP1230、艾克索利特（EXOLIT）OP1240、艾克索利特（EXOLIT）OP930、艾克索利特（EXOLIT）OP935（以上為科萊恩（Clariant）公司製造）等]，除此以外還可舉出：具有直接鍵結在磷原子上的活性氫基的磷化合物[例如 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物（以下簡稱為 DOPO）、二苯基氧化膦等]或含磷酚化合物[例如 10-(2,5-二羥基苯基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物（以下簡稱為 DOPO-HQ）、10-(2,7-二

羥基-1-萘基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、10-(1,4-二羥基-2-萘基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物（以下簡稱為 DOPO-NQ）、二苯基氧膦基對苯二酚、二苯基膦基-1,4-二氧基萘、1,4-亞環辛基氧膦基-1,4-苯基二醇、1,5-亞環辛基氧膦基-1,4-苯基二醇等]等有機磷系化合物、或作為使這些有機磷系化合物與環氧樹脂或酚樹脂等化合物反應而成的衍生物的含磷環氧樹脂或含磷硬化劑等，但不限定於這些化合物。

【0085】 另外，用於含磷環氧樹脂或含磷硬化劑的反應性磷化合物優選所述具有直接鍵結在磷原子上的活性氫基的磷化合物或含磷酚類，從獲取的容易程度的方面來看，更優選 DOPO、DOPO-HQ、DOPO-NQ 等。

【0086】 含磷環氧樹脂例如可舉出所述艾伯特（Epotohto）FX-305、艾伯特（Epotohto）FX-289B、艾伯特（Epotohto）FX-1225、艾伯特（Epotohto）TX-1320A、艾伯特（Epotohto）TX-1328 等，但不限定於這些化合物。

【0087】 含磷環氧樹脂的環氧當量可為 200～800，優選 300～780，更優選 400～760。另外，含磷環氧樹脂的磷含有率可為 0.5 質量%～6 質量%，優選 2 質量%～5.5 質量%，更優選 3 質量%～5 質量%。

【0088】 含磷硬化劑除了所述含磷酚類以外，可利用日本專利特表 2008-501063 號公報或日本專利第 4548547 號公報中所示那樣的製造方法，使例如 DOPO、醛類及酚化合物反應，由此獲得含磷酚化合物。所述情況下，磷系化合物是經由醛類而縮合加成在酚化合物的芳香族環上而組入到分子內。另外，可利用日本專利特開 2013-185002 號公報中所示那樣的製造方法，進一步與芳香族羧酸類反應，由此由含磷酚化合物而獲得含磷活性酯化合物。另外，可利用日本專利特再公表 WO2008/010429 號公報中所示那樣的製造方法而獲得含磷苯並噁嗪化合物。

【0089】 含磷硬化劑的磷含有率可為 0.5 質量%～12 質量%，優選 2 質量

%～11 質量%，更優選 4 質量%～10 質量%。

【0090】 磷化合物的調配量是根據磷化合物的種類、環氧樹脂組合物的成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇。在磷化合物為反應性的磷化合物、即含磷環氧樹脂或含磷硬化劑的情況下，相對於將噁嗪樹脂（A）、環氧樹脂（B）、阻燃劑及其他填充材料或添加劑等全部調配而成的噁嗪樹脂組合物中的固體成分（不揮發成分），磷含有率優選 0.2 質量%～6 質量%，更優選 0.4 質量%～4 質量%，進而優選 0.5 質量%～3.5 質量%，特別優選 0.6 質量%～3 質量%。若磷含有率少則可能難以確保阻燃性，若磷含有率過多則可能對耐熱性造成不良影響。

【0091】 這裡，含磷環氧樹脂是作為相當於磷化合物與環氧樹脂（A）兩者的化合物而處理。同樣地，含磷硬化劑是作為相當於磷化合物與硬化劑（C）兩者的化合物而處理。因此，在使用含磷硬化劑的情況下，有時不需要使用其他硬化劑或磷化合物。同樣地，在使用含磷環氧樹脂的情況下，有時不需要使用其他環氧樹脂或磷化合物。

【0092】 阻燃劑的調配量是根據磷系阻燃劑的種類、噁嗪樹脂組合物的成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇。例如噁嗪樹脂組合物中的有機成分（將有機溶劑除外）中的含磷量優選 0.2 質量%～4 質量%，更優選 0.4 質量%～3.5 質量%，進而優選 0.6 質量%～3 質量%。若含磷量少則可能難以確保阻燃性，若含磷量過多則可能對耐熱性造成不良影響。

【0093】 另外，在使用磷系阻燃劑的情況下，可並用例如水滑石、氫氧化鎂、硼化合物、氧化鋯、碳酸鈣、鉬酸鋅等作為阻燃助劑。

【0094】 氮系阻燃劑例如可舉出三嗪化合物、氰脲酸化合物、異氰脲酸化合物、吩噻嗪等，優選三嗪化合物、氰脲酸化合物、異氰脲酸化合物。

三嗪化合物例如可舉出三聚氰胺、乙醯胍胺、苯並胍胺、蜜弄（mellon）

[2,4,6-三(氰基胺基)-1,3,5-三嗪]、蜜白胺（melam）[4,4'-亞胺基雙(1,3,5-三嗪-2,6-二胺)]、亞乙基二-三聚氰胺（ethylene dimelamine）、聚磷酸三聚氰胺、三胍胺（triguanamine）等，除此以外例如還可舉出：硫酸胍基三聚氰胺（guanyl melamine sulfate）、硫酸蜜勒胺（melem sulfate）、硫酸蜜白胺等硫酸胺基三嗪化合物，胺基三嗪改性酚樹脂[例如 LA-7052（迪愛生（DIC）股份有限公司製造）等]，及進一步利用桐油、異構化亞麻籽油等將胺基三嗪改性酚樹脂改性而成的化合物等，但不限定於這些化合物。

氰脲酸化合物例如可舉出氰脲酸、氰脲酸三聚氰胺等，但不限定於這些化合物。

氮系阻燃劑的調配量是根據氮系阻燃劑的種類、環氧樹脂組合物的其他成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇，例如優選的是在硬化性環氧樹脂組合物中的固體成分（不揮發成分）100 質量份中，以 0.05 質量份～10 質量份的範圍而調配，特別優選的是以 0.1 質量份～5 質量份的範圍而調配。另外，當使用氮系阻燃劑時，可並用金屬氫氧化物、鉬化合物等。

【0095】 矽酮系阻燃劑只要為含有矽原子的有機化合物，則可並無特別限制地使用，例如可舉出矽酮油、矽酮橡膠、矽酮樹脂等，但不限定於這些化合物。

矽酮系阻燃劑的調配量是根據矽酮系阻燃劑的種類、環氧樹脂組合物的其他成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇，例如優選的是在硬化性環氧樹脂組合物中的固體成分（不揮發成分）100 質量份中，以 0.05 質量份～20 質量份的範圍而調配。另外，當使用矽酮系阻燃劑時，可並用鉬化合物、氧化鋁等。

【0096】 無機系阻燃劑例如可舉出金屬氫氧化物、金屬氧化物、金屬碳酸鹽化合物、金屬粉末、硼化合物、低熔點玻璃等，但不限定於這些物質。

金屬氫氧化物例如可舉出氫氧化鋁、氫氧化鎂、白雲石、水滑石、勃姆石（boehmite）、氫氧化鈣、氫氧化鋇、氫氧化鋯等，但不限定於這些化合物。

金屬氧化物例如可舉出鉬酸鋅、三氧化鉬、錫酸鋅、氧化錫、氧化鋁、氧化鐵、氧化鈦、氧化錳、氧化鋯、氧化鋅、氧化鉬、氧化鈷、氧化鉍、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化鎢等，但不限定於這些化合物。

金屬碳酸鹽化合物例如可舉出碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、鹼性碳酸鎂、碳酸鋁、碳酸鐵、碳酸鈷、碳酸鈦等，但不限定於這些化合物。金屬粉末例如可舉出鋁、鐵、鈦、錳、鋅、鉬、鈷、鉍、鉻、鎳、銅、鎢、錫等，但不限定於這些金屬。

硼化合物例如可舉出硼酸鋅、偏硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸、硼砂等，但不限定於這些化合物。

低熔點玻璃例如可舉出水化玻璃、SiO_2-MgO-H_2O、PbO-B_2O_3 系、ZnO-P_2O_5-MgO 系、P_2O_5-B_2O_3-PbO-MgO 系、P-Sn-O-F 系、PbO-V_2O_5-TeO_2 系、Al_2O_3-H_2O 系、硼矽酸鉛系等的玻璃狀化合物，但不限定於這些玻璃。

無機系阻燃劑的調配量是根據無機系阻燃劑的種類、環氧樹脂組合物的其他成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇，例如優選的是在將環氧樹脂（A）、硬化劑（B）、阻燃劑及其他填充材料或添加劑等全部調配而成的環氧樹脂組合物中的固體成分（不揮發成分）100 質量份中，以 0.05 質量份～20 質量份的範圍而調配，特別優選的是以 0.5 質量份～15 質量份的範圍而調配。

【0097】 有機金屬鹽系阻燃劑例如可舉出二茂鐵、乙醯丙酮金屬錯合物、有機金屬羰基化合物、有機鈷鹽化合物、有機磺酸金屬鹽、金屬原子與芳香族化合物或雜環化合物形成離子鍵或配位鍵而成的化合物等，但不

限定於這些化合物。

有機金屬鹽系阻燃劑的調配量是根據有機金屬鹽系阻燃劑的種類、環氧樹脂組合物的其他成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇，例如優選的是在將環氧樹脂（A）、硬化劑（B）、阻燃劑及其他填充材料或添加劑等全部調配而成的環氧樹脂組合物中的固體成分（不揮發成分）100 質量份中，以 0.005 質量份～10 質量份的範圍而調配。

【0098】 鹵素系阻燃劑可舉出溴化合物或氯化合物，從毒性問題來看氯化合物不良。溴化合物例如可舉出：對二溴苯、五溴二苯基醚、八溴二苯基醚、十四溴-對二苯氧基苯、十溴二苯基醚、四溴雙酚 A、六溴環十二烷、六溴苯、2,2'-亞乙基雙(4,5,6,7-四溴異吲哚啉-1,3-二酮)[例如賽特斯特（SAYTEXBT）-93（雅寶（Albemarle）公司製造）等]、乙烷-1,2-雙(五溴苯基)[例如賽特斯（SAYTEX）8010（雅寶（Albemarle）公司製造）等]，或溴化環氧寡聚物[例如 SR-T1000、SR-T2000（以上為阪本藥品工業製造）等]等，但不限定於這些化合物。

鹵素系阻燃劑的調配量是根據鹵素系阻燃劑的種類、環氧樹脂組合物的其他成分、所需的阻燃性的程度而適當選擇，例如相對於將環氧樹脂（A）、硬化劑（B）、阻燃劑及其他填充材料或添加劑等全部調配而成的環氧樹脂組合物中的固體成分（不揮發成分），鹵素含有率優選 5 質量%～15 質量%。另外，在使用鹵素系阻燃劑作為阻燃劑的情況下，可並用如下化合物作為阻燃助劑：例如三氧化銻、四氧化銻、五氧化銻等銻系化合物，氧化錫、氫氧化錫等錫系化合物，氧化鉬、鉬酸銨等鉬系化合物，氧化鋯、氫氧化鋯等鋯系化合物，硼酸鋅、偏硼酸鋇等硼系化合物，矽酮油、矽烷偶合劑、高分子量矽酮等矽系化合物，氯化聚乙烯等。

【0099】 噁嗪樹脂組合物中，視需要可使用填充材料。具體可舉出熔融

二氧化矽、結晶二氧化矽、氧化鋁、氮化矽、氫氧化鋁、勃姆石、氫氧化鎂、滑石（talc）、雲母（mica）、碳酸鈣、矽酸鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、碳酸鋇、硫酸鋇、氮化硼、碳、碳纖維、玻璃纖維、氧化鋁纖維、二氧化矽氧化鋁纖維、碳化矽纖維、聚酯纖維、纖維素纖維、芳族聚醯胺纖維、陶瓷纖維、微粒子橡膠、熱塑性彈性體、顏料等。通常使用填充材料的理由可舉出耐衝擊性的提高效果。另外，在使用氫氧化鋁、勃姆石、氫氧化鎂等金屬氫氧化物的情況下，像上文所述那樣作為阻燃助劑而發揮作用，有阻燃性提高的效果。

關於這些填充材料的調配量，相對於噁嗪樹脂組合物中的將填充材料除外的固體成分（將溶劑除外，包含樹脂、硬化劑、硬化促進劑）100 質量份，優選 1 質量份～150 質量份，更優選 10 質量份～70 質量份。若調配量多，則可能層疊板用途所需要的黏接性降低，進而可能硬化物脆而無法獲得充分的機械物性。另外若調配量少，則可能並無硬化物的耐衝擊性提高等填充材料的調配效果。

【0100】　噁嗪樹脂組合物中，進而視需要可調配矽烷偶合劑、抗氧化劑、脫模劑、消泡劑、乳化劑、觸變性賦予劑、平滑劑、阻燃劑、顏料等各種添加劑。相對於噁嗪樹脂組合物，這些添加劑的調配量優選 0.01 質量%～20 質量%。

【0101】　在將噁嗪樹脂組合物製成板狀基板等的情況下，從其尺寸穩定性、彎曲強度等方面來看，可舉出纖維狀的填充材料作為優選的填充材料。更優選可舉出將玻璃纖維編成網狀而成的玻璃纖維基板。

【0102】　噁嗪樹脂組合物可藉由含浸在纖維狀基材中而製作印刷佈線板等中所用的預浸料。纖維狀基材可使用玻璃等無機纖維或聚酯樹脂等、聚胺樹脂、聚丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺樹脂、芳香族聚醯胺樹脂等有機質纖

維的紡布或無紡布，但不限定於此。由噁嗪樹脂組合物來製造預浸料的方法並無特別限定，例如浸漬在利用溶劑對噁嗪樹脂組合物進行黏度調整而製作的樹脂清漆中並進行含浸後，進行加熱乾燥使樹脂成分半硬化（B 階化）而獲得預浸料，例如可在 100℃～200℃下進行 1 分鐘～40 分鐘加熱乾燥。這裡，預浸料中的樹脂量優選的是設為樹脂成分 30 質量%～80 質量%。

【0103】 另外，當使預浸料硬化時，可使用通常製造印刷佈線板時所用的層疊板的硬化方法，但不限定於此。例如在使用預浸料來形成層疊板的情況下，將預浸料層疊一片或多片，在單側或兩側配置金屬箔而構成層疊物，將所述層疊物加熱、加壓而層疊一體化。這裡，金屬箔可使用銅、鋁、黃銅、鎳等的單獨、合金、複合的金屬箔。而且，可藉由將所製作的層疊物加壓加熱而使預浸料硬化，獲得層疊板。此時，優選的是將加熱溫度設為 160℃～220℃，將加壓壓力設為 50 N/cm^2～500 N/cm^2，將加熱加壓時間設為 40 分鐘～240 分鐘，從而可獲得目標硬化物。若加熱溫度低則可能硬化反應未充分進行，若加熱溫度高則可能噁嗪樹脂組合物開始分解。另外，若加壓壓力低則有時所得的層疊板的內部殘留氣泡，電特性降低，若加壓壓力高則可能樹脂在硬化前流動，無法獲得預期厚度的硬化物。進而，若加熱加壓時間短則可能硬化反應未充分進行，若加熱加壓時間長則可能引起預浸料中的噁嗪樹脂組合物的熱分解，因而不良。

【0104】 噁嗪樹脂組合物可藉由利用與眾所周知的噁嗪樹脂組合物相同的方法進行硬化而獲得環氧樹脂硬化物。用來獲得硬化物的方法可採用與眾所周知的噁嗪樹脂組合物相同的方法，可合適地使用：注模、注入、灌封（potting）、浸漬、滴塗（drip coating）、轉移成形、壓縮成形等，或藉由製成樹脂片、帶樹脂的銅箔、預浸料等形態進行層疊並加熱加壓硬化而製成層疊板等方法。此時的硬化溫度通常為 100℃～300℃的範圍，硬化時間

通常為 1 小時～5 小時左右。

【0105】 本發明的噁嗪樹脂硬化物可採取層疊物、成型物、黏接物、塗膜、膜等形態。

【0106】 本發明的噁嗪樹脂組合物可成形為片狀或膜狀而使用。所述情況下，可使用以前眾所周知的方法而加以片化或膜化，合適的成形方法的例子有以下方法：將所述噁嗪樹脂組合物溶解在溶劑中，藉由以前眾所周知的方法將所得的樹脂溶液塗布在表面經剝離處理的金屬箔、聚酯膜、聚醯亞胺膜等基材上後，進行乾燥，從基材剝離，由此製成絕緣片、絕緣膜、黏接片或黏接膜。

【0107】 製造黏接片的方法並無特別限定，例如在聚酯膜、聚醯亞胺膜等不溶解在環氧樹脂組合物中的載體膜上，以優選 5 μm～100 μm 的厚度塗布本發明的環氧樹脂組合物後，在 100℃～200℃下進行 1 分鐘～40 分鐘加熱乾燥而成型為片狀。利用通常被稱為澆鑄（casting）法的方法來形成樹脂片。此時，若預先利用脫模劑對將要塗布環氧樹脂組合物的片實施表面處理，則可將所成型的黏接片容易地剝離。這裡，黏接片的厚度理想的是形成為 5 μm～80 μm。像這樣而獲得的黏接片通常成為具有絕緣性的絕緣黏接片，但藉由在環氧樹脂組合物中混合具有導電性的金屬或經金屬塗布的微粒子，可獲得導電性黏接片。

【0108】 其次，對使用本發明的預浸料或絕緣黏接片來製造層疊板的方法進行說明。在使用預浸料來形成層疊板的情況下，將預浸料層疊一片或多片，在單側或兩側配置金屬箔而構成層疊物，將所述層疊物加熱、加壓而層疊一體化。這裡，金屬箔可使用銅、鋁、黃銅、鎳等的單獨、合金、複合的金屬箔。關於將層疊物加熱加壓的條件，只要在環氧樹脂組合物硬化的條件下適當調整並進行加熱加壓即可，若加壓的壓量過低，則有時所

得的層疊板的內部殘留氣泡，電特性降低，因此理想的是在滿足成型性的條件下加壓。例如可分別將溫度設定為 160℃～220℃，將壓力設定為 49.0 N/cm^2～490.3 N/cm^2（5 kgf/cm^2～50 kgf/cm^2），將加熱時間設定為 40 分鐘～240 分鐘。進而可將像這樣而獲得的單層的層疊板作為內層材，製作多層板。所述情況下，首先利用加成（additive）法或減成（subtractive）法等對層疊板實施電路形成，利用酸溶液對所形成的電路表面進行處理而實施黑化處理，獲得內層材。利用預浸料或絕緣黏接片在所述內層材的單面或兩側的電路形成面上形成絕緣層，並且在絕緣層的表面形成導體層，而形成多層板。

【0109】 在利用絕緣黏接片來形成絕緣層的情況下，在多片內層材的電路形成面上配置絕緣黏接片而形成層疊物。或者在內層材的電路形成面與金屬箔之間配置絕緣黏接片而形成層疊物。然後將所述層疊物加熱加壓而一體成型，由此形成絕緣黏接片的硬化物作為絕緣層，並且形成內層材的多層化。或者在內層材與作為導體層的金屬箔之間形成絕緣黏接片的硬化物作為絕緣層。這裡，金屬箔可使用與被用作內層材的層疊板中所用的金屬箔相同的金屬箔。另外，加熱加壓成形可在與內層材的成型相同的條件下進行。在層疊板上塗布環氧樹脂組合物而形成絕緣層的情況下，對內層材的最外層的電路形成面樹脂以優選 5 μm～100 μm 的厚度塗布所述環氧樹脂組合物後，在 100℃～200℃下進行 1 分鐘～90 分鐘加熱乾燥而形成為片狀。利用通常被稱為澆鑄法的方法而進行形成。乾燥後的厚度理想的是形成為 5 μm～80 μm。可進而利用加成法或減成法對像這樣而形成的多層層疊板的表面實施導通孔（via hole）形成或電路形成，形成印刷佈線板。另外，可進而將所述印刷佈線板作為內層材而反復進行所述工法，由此進而形成多層的層疊板。

【0110】 另外，在利用預浸料來形成絕緣層的情況下，在內層材的電路形成面上配置一片預浸料或多片預浸料的層疊物，進而在其外側配置金屬箔而形成層疊物。然後，將所述層疊物加熱加壓而一體成型，由此形成預浸料的硬化物作為絕緣層，並且形成其外側的金屬箔作為導體層。這裡，金屬箔也可使用與被用作內層板的層疊板中所用的金屬箔相同的金屬箔。另外，加熱加壓成形可在與內層材的成型相同的條件下進行。可進而利用加成法或減成法對像這樣而成形的多層層疊板的表面實施導通孔形成或電路形成，將印刷佈線板成型。另外，可進而將所述印刷佈線板作為內層材而反復進行所述工法，由此進而形成多層的多層板。

【0111】 使用噁嗪樹脂組合物所得的密封材料有半導體晶片的帶狀密封材料、灌封型液狀密封劑、底部填充用樹脂、半導體的層間絕緣膜用途，可合適地用於這些用途。

【0112】 為了將噁嗪樹脂組合物製備成半導體密封材料用，可舉出以下方法：在噁嗪樹脂組合物中預混合視需要而調配的其他偶合劑、脫模劑等添加劑或無機填充材料等後，使用擠壓機、捏合機、輥等充分混合直到變均勻為止。在用作帶狀密封劑的情況下，可舉出以下方法：將藉由上文所述的方法所得的樹脂組合物加熱而製作半硬化片，製成密封劑帶後，將所述密封劑帶載置在半導體晶片上，加熱到 100℃～150℃使其軟化而成形，在 170℃～250℃下使其完全硬化。進而在用作灌封型液狀密封劑的情況下，只要將藉由上文所述的方法所得的樹脂組合物視需要溶解在溶劑中後，塗布在半導體晶片或電子零件上，直接進行硬化即可。

【0113】 製作噁嗪樹脂組合物並藉由加熱硬化來評價硬化物，結果，由具有特定分子量分佈的酚醛清漆酚化合物（e）、單胺基化合物及醛類所得的具有特定分子量分佈的噁嗪樹脂（A）與噁嗪樹脂（A）以外的噁嗪樹脂

相比較，樹脂的黏度較低，由此即便在低溫短時間的條件下也容易進行硬化，其硬化物的耐熱性及尺寸穩定性優異，彈性模量也相對較低，操作性良好，不僅如此，而且可兼具高耐熱性與良好的尺寸穩定性，尤其對於薄膜層疊板有用。

[實施例]

【0114】 舉出實施例及比較例對本發明加以具體說明，但本發明只要不超出其主旨，則不限定於這些例子。只要無特別說明，則“份”表示質量份，“%”表示質量%。

【0115】 以下示出分析方法或測定方法。此外，當量的單位均為“g/eq.”。

【0116】 環氧當量：依據日本工業標準（Japanese Industrial Standard，JIS）K7236 標準進行測定。

【0117】 軟化點：依據 JISK7234 標準、環球法進行測定。具體來說，使用自動軟化點裝置（美泰克（Meitech）股份有限公司製造，ASP-MG4）。

【0118】 噁嗪環當量：噁嗪樹脂（A）的噁嗪環的莫耳數（當量）Z 是根據總胺值（Y）的值由下述算式而算出。此外，總胺值的測定方法是依據 JISK7237 標準，但使用氯仿來代替用於混合溶劑的鄰硝基甲苯。

$$Z=56110/Y$$

【0119】 n=0 體含有率、n=1 體含有率、n=2 體含有率、n=3 體以上含有率、數量平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）及分散度（Mw/Mn）：藉由 GPC 測定而求出。具體來說，本體（東曹（Tosoh）股份有限公司製造，HLC-8220GPC）使用具備串聯的管柱（東曹（Tosoh）股份有限公司製造，TSKgelG4000H_{XL}、TSKgelG3000H_{XL}、TSKgelG2000H_{XL}）的裝置，管柱溫

度設為 40℃。另外，洗脫液使用四氫呋喃（Tetrahydrofuran，THF），將流速設為 1 mL/分鐘，檢測器使用差示折射率檢測器。測定試樣使用 50 μL 的將 0.05 g 樣本溶解在 10 mL 的 THF 中並利用微濾器（microfilter）進行過濾所得的物品。數據處理使用東曹（Tosoh）股份有限公司製造的 GPC-8020 模型 II 版本 6.00。n=0 體含有率、n=1 體含有率、n=2 體含有率、n=3 體以上含有率是根據波峰的面積%進行換算，Mn、Mw、Mw/Mn 是根據由標準的單分散聚苯乙烯（東曹（Tosoh）股份有限公司製造，A-500、A-1000、A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40、F-80、F-128）所求出的校準曲線而進行換算。苯酚酚醛清漆树脂的 k=0～4 体、Mn 等的測定也相同。

【0120】 Tg 及 ΔTg：依據 IPC-TM-6502.4.25.c，利用差示掃描熱量測定裝置（日立高科技（Hitachi High-Tech Science）股份有限公司製造，DSC7000X）進行測定，將 Tgm（相對於玻璃狀態與橡膠狀態的切線的變異曲線的中間溫度）的溫度作為玻璃化轉變溫度（Tg）。關於測定條件，以 10℃/分鐘的速度升溫到 275℃並保持 10 分鐘後，以 100℃/分鐘冷卻到 20℃並保持 20 分鐘，然後以 20℃/分鐘升溫到 275℃。將第一次升溫中的 Tgm 作為 Tg（1st），將第二次升溫中的 Tgm 作為 Tg（2nd），ΔTg 是由 Tg（2nd）-Tg（1st）算出。

【0121】 彈性模量：將利用動態黏彈性測定裝置（日立高科技（Hitachi High-Tech Science）股份有限公司製造，艾科斯塔（EXTAR）6000DMA6100）以 5℃/分鐘的升溫條件進行測定時的 50℃下的 E'的值作為彈性模量（50℃），將 220℃下的 E'的值作為彈性模量（220℃）。

【0122】 紅外線（Infrared，IR）：藉由傅立葉變換型紅外分光光度計（帕金埃爾默精準（Perkin Elmer Precisely）製造，光譜一 FT-IR 光譜儀（Spectrum

One FT-IR Spectrometer）1760X）的全反射測定法（衰減全反射（Attenuated Total Reflection，ATR）法）來測定波數 650 cm^{-1}～4000 cm^{-1} 的吸光度。

【0123】 燃燒性：依據 UL94 標準藉由垂直法來進行評價。

【0124】 相對介電常數（relative permittivity）及介電損耗正切：依據 IPC-TM-6502.5.5.9 標準，使用材料分析儀（安捷倫科技（AGILENT Technologies）公司製造）藉由電容法求出頻率 1 GHz 時的相對介電常數及介電損耗正切，由此進行評價。

【0125】 銅箔剝離強度及層間黏接力：依據 JISC6481 標準進行測定，層間黏接力是在第 7 層與第 8 層之間剝離並進行測定。

【0126】 合成例 1（苯酚酚醛清漆树脂的合成）

在具備攪拌裝置、溫度計、氮氣導入裝置、冷凝管及滴加裝置的玻璃製可分離式燒瓶中，加入 2500 份苯酚及 7.5 份草酸二水合物，一面注入氮氣一面進行攪拌，進行加熱而升溫。然後，一面在 80℃下攪拌，一面用 30 分鐘滴加 474.1 份的 37.4%福馬林並使其反應。進而，將反應溫度保持於 92℃並進行 3 小時反應。進行升溫，一面將反應生成水除去到體系外，一面升溫到 110℃。對殘存苯酚在 160℃下在減壓下進行回收，進而將溫度提高到 250℃而回收一部分 k=0 體，獲得苯酚酚醛清漆樹脂（e-1）。關於所得的苯酚酚醛清漆樹脂（e-1），羥基當量：105，k=0 體含有率：10%（面積%），k=1 體含有率：46%，k=2 體含有率：23%，k=3 體含有率：11%，k=4 體以上的含有率：10%，Mn：529，Mw：587。將 GPC 測定譜圖示於圖 3 中。圖中，（a_0）所示的波峰表示 k=0 體，（b_0）所示的波峰組群表示 k=1 體及 k=2 體，（c_0）所示的波峰表示 k=3 體，（d_0）所示的波峰組群表示 k=4 體以上。

【0127】 合成例 2（苯酚酚醛清漆的合成）

除了將 250℃的回收溫度變更為 240℃以外，與合成例 1 同樣地獲得苯酚酚醛清漆樹脂（e-2）。關於所得的苯酚酚醛清漆樹脂（e-2），羥基當量：105，k=0 體含有率：19%，k=1 體含有率：42%，k=2 體含有率：20%，k=3 體含有率：10%，k=4 體以上的含有率：9%，Mn：510，Mw：567。

【0128】 實施例及比較例中使用的簡稱的說明如下。

【0129】 [酚醛清漆酚化合物]

（e-1）：合成例 1 的苯酚酚醛清漆樹脂

（e-2）：合成例 2 的苯酚酚醛清漆樹脂

BRG-555：苯酚酚醛清漆樹脂（昭和電工股份有限公司製造，秀諾（Shonol）BRG-555，羥基當量：105，k=0 體含有率：25 面積%，k=1 體含有率：18 面積%，k=2 體含有率：14 面積%，k=3 體含有率：10 面積%，k=4 體以上的含有率：33 面積%，Mn：353，Mw：547）

【0130】 [環氧樹脂]

YDPN-638：苯酚酚醛清漆型環氧樹脂（新日鐵住金化學股份有限公司製造，艾伯特（Epotohto）YDPN-638，環氧當量：176）

YD-128：雙酚 A 型液狀環氧樹脂（新日鐵住金化學股份有限公司製造，艾伯特（Epotohto）YD-128，環氧當量：186）

FX-1225：含磷環氧樹脂（新日鐵住金化學股份有限公司製造，艾伯特（Epotohto）FX-1225，環氧當量：320，含磷率：2.5%）

【0131】 [硬化劑]

BRG-557：苯酚酚醛清漆樹脂（昭和電工股份有限公司製造，秀諾（Shonol）BRG-557，軟化點：80℃，羥基當量：105）

GK-5855P：芳香族改性酚醛清漆樹脂（新日鐵住金化學股份有限公司製造，GK-5855P，羥基當量：230）

GDP9140：二環戊二烯/苯酚共縮合樹脂（群榮化學工業股份有限公司製造，GDP9140，羥基當量：196）

【0132】 [硬化促進劑]

TBZ：2,3-二氫-1H-吡咯並[1,2-a]苯並咪唑（四國化成工業股份有限公司製造，固爾唑（Curezole）（註冊商標）TBZ）

【0133】 [阻燃劑]

PX-200：芳香族縮合磷酸酯（大八化學工業股份有限公司製造，PX-200，含磷率：9%）

【0134】 [其他]

比較樹脂 2：雙酚 F-苯胺型苯並噁嗪樹脂（四國化成工業股份有限公司製造，噁嗪環當量：217）

比較樹脂 3：雙酚 A-苯胺型苯並噁嗪樹脂（淄博克爾本聚合物新材料股份有限公司（Zibo Kerrben Polymer New Material Co.,Ltd.）製造，Kb-31，噁嗪環當量：246）

【0135】 實施例 1

在與合成例 1 相同的裝置中，加入作為酚醛清漆酚化合物（e）的 200 份合成例 1 中所得的苯酚酚醛清漆樹脂（e-1）、189 份苯胺、256 份甲苯，一面注入氮氣一面進行攪拌，進行加熱而升溫。然後，一面在 50℃下攪拌，一面用 1 小時加入 134 份的 92%多聚甲醛後，滴加 13 份水。進而將溫度保持於 85℃並進行 2 小時反應。進行升溫，一面將反應生成水除去到體系外一面升溫到 120℃。保持 120℃而將殘存苯胺、甲苯減壓回收，獲得噁嗪樹脂（樹脂 1）。

將所得的樹脂 1 的 GPC 測定譜圖示於圖 1 中。圖中，（a）所示的波峰表示 n=0 體，（b）所示的波峰組群表示 n=1 體及 n=2 體，（c）所示的波峰

組群表示 n=3 體以上。將 FT-IR 測定譜圖示於圖 2 中。

【0136】 實施例 2

除了使用 200 份苯酚酚醛清漆樹脂（e-2）作為酚醛清漆酚化合物（e）以外，與實施例 1 同樣地操作而獲得樹脂 2。

【0137】 實施例 3

除了使用 180 份苯胺及 128 份的 92%多聚甲醛以外，與實施例 1 同樣地操作而獲得樹脂 3。

【0138】 參考例 1

除了使用 200 份 BRG-555 作為酚醛清漆酚化合物（e）以外，與實施例 1 同樣地操作而獲得比較樹脂 1。將所得的比較樹脂 1 的 GPC 測定譜圖示於圖 4 中。圖中，（a）所示的波峰表示 n=0 體，（b）所示的波峰組群表示 n=1 體及 n=2 體，（c）所示的波峰組群表示 n=3 體以上。

【0139】 將由實施例 1～實施例 3 及參考例 1 所得的樹脂 1～樹脂 3 及比較樹脂 1 與比較樹脂 2～比較樹脂 3 的 n=0 體含有率、n=1 體含有率、n=2 體含有率、n=3 體以上含有率、Mn、Mw、噁嗪環當量及軟化點的各測定結果示於表 1 中。

【0140】 [表 1]

	實施例			參考例		
	1	2	3	比較樹脂 1	比較樹脂 2	比較樹脂 3
	樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3			
n=0 體含有率（面積%）	8	13	10	18	66	53
n=1 體含有率（面積%）	29	27	30	13	14	25
n=2 體含有率（面積%）	16	15	17	9	13	10
n=3 體以上含有率（面積%）	47	45	43	60	7	12
Mn	754	763	756	803	407	591
Mw	1260	1253	1244	1825	490	893
噁嗪環當量（g/eq.）	248	245	240	232	217	246
軟化點（℃）	88	85	82	108	61	82

【0141】 實施例 4

將 70 份樹脂 1、100 份 YDPN-638、30 份 BRG-557 在 120℃的加熱板上混合後，與 2.0 mL 的利用甲基乙基酮（MEK）調整為 0.05 g/mL 的 TBZ 清漆混合。充分冷卻後，在 130℃下將調配固體粉碎物真空壓製 15 分鐘，在 190℃下使其硬化 80 分鐘。測定其硬化物的 Tg（1st）、Tg（2nd）、ΔTg。將其結果示於表 2 中。

【0142】 實施例 5～實施例 7 及比較例 1～比較例 4

以表 2 的配方的調配量（份）進行調配，與實施例 4 同樣地操作而獲得硬化物。進行與實施例 4 相同的試驗，將其結果示於表 2 中。此外，表中的（H）/（Z）表示活性氫（H）與噁嗪環（Z）的當量比（莫耳比），（H+Z）/（E）表示活性氫（H）和噁嗪環（Z）的和與環氧基（E）的當量比（莫耳比）。

【0143】 [表 2]

	實施例				比較例			
	4	5	6	7	1	2	3	4
樹脂 1	70	-	-	67	-	-	-	-
樹脂 2	-	70	-	-	-	-	-	-
樹脂 3	-	-	68	-	-	-	-	-
比較樹脂 1	-	-	-	-	66	-	-	62
比較樹脂 2	-	-	-	-	-	62	-	-
比較樹脂 3	-	-	-	-	-	-	70	-
BRG-557	30	30	30	28	30	30	30	28
YDPN-638	100	100	100	-	100	100	100	-
YD-128	-	-	-	100	-	-	-	100
TBZ 清漆（mL）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
（H）/（Z）	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5
（H+Z）/（E）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Tg（1st）（℃）	166	168	169	145	163	158	138	140
Tg（2nd）（℃）	200	204	206	174	206	195	193	175
ΔTg（℃）	34	36	37	29	43	37	55	35

【0144】 根據表 2，若使用實施例的樹脂，則可獲得 ΔTg 小的硬化物。ΔTg 小意味著未反應部分少，使用實施例的樹脂的硬化物或層疊板可謂尺寸穩定性良好。使用以前的多官能噁嗪樹脂的硬化物雖然 Tg 提高，但有未硬化

部分殘留而尺寸穩定性變差，即 ΔTg 變大的缺點。然而，實施例的硬化物與以前的多官能噁嗪樹脂為同等的 Tg，而且 ΔTg 小，因此可消除以前的技術的取捨（trade-off）。

【0145】 實施例 8

將 28 份（固體成分：21 份）的樹脂 1 的 MEK 清漆（不揮發成分（NV.）75%）、240 份（固體成分：180 份）的 FX-1225 的 MEK 清漆（NV.75%）、77 份（固體成分：50 份）的 BRG-557 的 MEK 清漆（NV.65%）及 2.0 mL 的 TBZ 的 MEK 清漆（0.05 g/mL）混合，以表 3 的配方調配，以 MEK、丙二醇單甲基醚的混合溶劑（質量比=1/1）溶解而獲得 NV.50%的樹脂清漆。

【0146】 將所得的樹脂清漆含浸在玻璃布 WEA628XS13（日東紡織股份有限公司製造，0.18 mm 厚）中。將經含浸的玻璃布在 150℃的熱風循環爐中進行 9 分鐘乾燥，獲得預浸料。將所得的預浸料重疊 8 片，在上下重疊銅箔（三井金屬礦業股份有限公司製造，3EC），以 130℃、15 分鐘及 190℃、20 kg/cm^2、80 分鐘的條件進行加熱、加壓，獲得層疊板。測定所述層疊板的彈性模量（50℃）、彈性模量（220℃）。將其結果示於表 3 中。

【0147】 實施例 9～實施例 10 及比較例 5～比較例 7

以表 3 的配方的調配量（份）進行調配，與實施例 8 同樣地操作而獲得層疊板。進行與實施例 8 相同的試驗，將其結果示於表 3 中。

【0148】 [表 3]

	實施例			比較例		
	8	9	10	5	6	7
樹脂 1 清漆（NV.75%）	28	-	-	-	-	-
樹脂 2 清漆（NV.75%）	-	28	-	-	-	-
樹脂 3 清漆（NV.75%）	-	-	27	-	-	-
比較樹脂 1 清漆（NV.75%）	-	-	-	26	-	-
比較樹脂 2 清漆（NV.75%）	-	-	-	-	24	-
比較樹脂 3 清漆（NV.75%）	-	-	-	-	-	28
BRG-557 清漆（NV.65%）	77	77	77	77	77	77

FX-1225 清漆（NV.75%）	240	240	240	240	240	240
TBZ 清漆（mL）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
（H）/（Z）	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15
（H+Z）/（E）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
彈性模量（50℃）（GPa）	7.2	7.8	7.4	9.6	12	8.8
彈性模量（220℃）（MPa）	715	745	730	850	1040	925

【0149】 根據表 3，若使用實施例的樹脂，則即便在超過玻璃化轉變溫度的溫度下彈性模量也小，為低彈性。最近伴隨著層疊板的薄型化而有層疊板的翹曲問題，為了改善所述問題而使用的樹脂期望低彈性模量化，但以前的技術無法獲得滿足特性的噁嗪樹脂組合物。然而，實施例的樹脂與以前的噁嗪樹脂相比，在超過玻璃溫度的溫度下也為低彈性，因此可進一步改善層疊板的翹曲問題。

【0150】 實施例 11～實施例 13 及比較例 8～比較例 9

以表 4 的配方的調配量（份）進行調配，與實施例 8 同樣地獲得層疊板。進行阻燃性、相對介電常數、介電損耗正切、銅箔剝離強度、層間黏接力的各試驗，將其結果示於表 4 中。

【0151】 [表 4]

	實施例			比較例	
	11	12	13	8	9
樹脂 1 清漆（NV.75%）	65	65	65	-	-
比較樹脂 1 清漆（NV.75%）	-	-	-	61	61
BRG-557 清漆（NV.65%）	59	-	-	59	-
GK-5855P 清漆（NV.65%）	-	129	-	-	-
GDP9140 清漆（NV.65%）	-	-	110	-	110
FX-1225 清漆（NV.75%）	240	240	240	240	240
TBZ 清漆（mL）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PX-200	10	15	20	10	20
（H）/（Z）	65/35	65/35	65/35	65/35	65/35
（H+Z）/（E）	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1
相對介電常數	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
介電損耗正切	0.014	0.013	0.012	0.014	0.013
銅箔剝離強度（kN/m）	1.3	1.3	1.5	1.3	1.3
層間粘接力（kN/m）	1.1	1.2	1.3	1.1	1.3

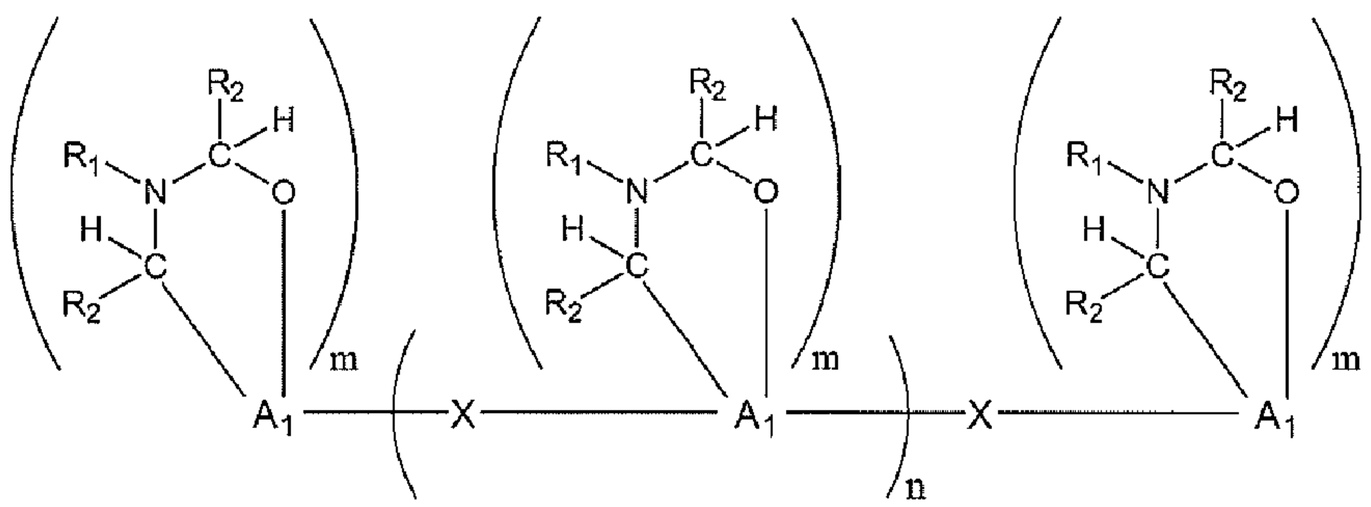
【符號說明】

【0152】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種噁嗪樹脂組合物，含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B），並且所述噁嗪樹脂組合物的特徵在於：噁嗪樹脂（A）是由下述式（1）所表示，且在凝膠滲透色譜測定中，n=0 體的含有率為 15 面積%以下，n=1 體與 n=2 體的合計含有率為 35 面積%～70 面積%，n=3 體以上的含有率為 50 面積%以下，數量平均分子量以標準聚苯乙烯換算值計為 400～2500；



(1)

（式中，A_1 分別獨立地表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，所述芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基作為芳香族環的取代基；

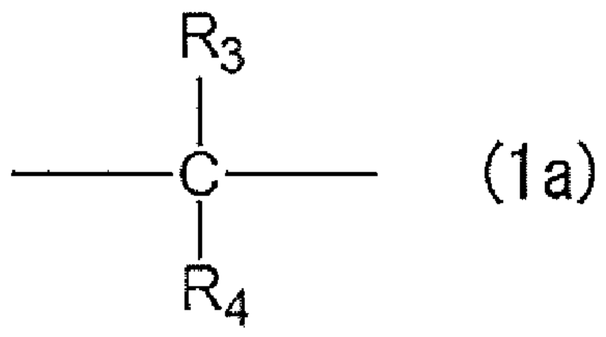
X 分別獨立地表示二價脂肪族環狀烴基或下述式（1a）或者下述式（1b）所表示的交聯基；

R_1 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基；

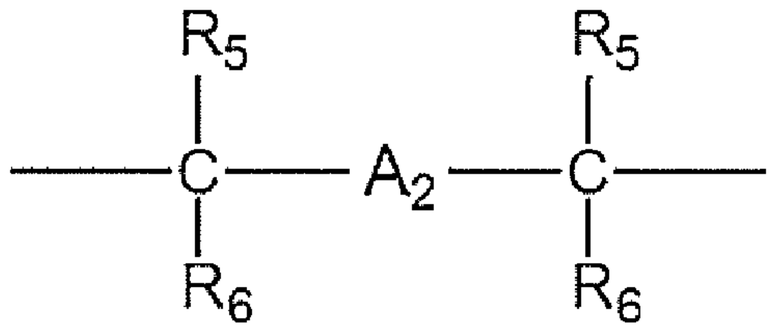
R_2 分別獨立地表示氫原子、碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基；

m 為 1 或 2；

n 以平均值計為 1～5 的數）；



(1a)



(1b)

（式中，R_3、R_4、R_5 及 R_6 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烴基；A_2 表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，所述芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基作為芳香族環的取代基）。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的噁嗪樹脂組合物，其中：進一步調配環氧樹脂用硬化劑（C）而成。

【第3項】 如申請專利範圍第 2 項所述的噁嗪樹脂組合物，其中：以使環氧樹脂用硬化劑（C）的活性氫（H）與噁嗪樹脂（A）的噁嗪環（Z）的莫耳比（H/Z）成為 0/10～9/1 的方式調配環氧樹脂用硬化劑（C）。

【第4項】 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述的噁嗪樹脂組合物，其中：以相對於環氧樹脂（B）的環氧基 1 莫耳而噁嗪樹脂（A）的噁嗪環與環氧樹脂用硬化劑（C）的活性氫的莫耳數的和成為 0.2 莫耳～1.5 莫耳的方式調配環氧樹脂用硬化劑（C）。

【第5項】 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項所述的噁嗪樹脂組合物，其中：環氧樹脂用硬化劑（C）為酚系硬化劑。

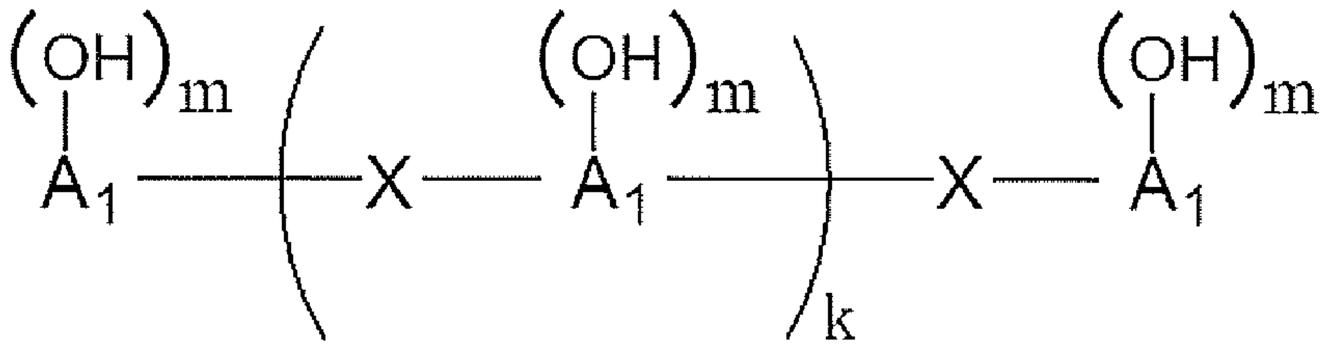
【第6項】 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項的其中一項所述的噁嗪樹脂組合物，其中：相對於環氧樹脂（B）100 質量份，進一步調配 0.01 質量份～10 質量份的硬化促進劑（D）。

【第7項】 一種預浸料，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 1 項至第 6 項的其中一項所述的噁嗪樹脂組合物。

【第8項】 一種層疊板，其特徵在於：使用如申請專利範圍第 1 項至第 6 項的其中一項所述的噁嗪樹脂組合物。

【第9項】 一種硬化物，其使如申請專利範圍第 1 項至第 6 項的其中一項所述的噁嗪樹脂組合物硬化而成。

【第10項】 一種噁嗪樹脂組合物，含有噁嗪樹脂（A）及環氧樹脂（B），並且所述噁嗪樹脂組合物的特徵在於：噁嗪樹脂（A）是由酚醛清漆酚化合物（e）、下述式（21）所表示的單胺基化合物及下述式（22）所表示的醛類而獲得，所述酚醛清漆酚化合物（e）是由下述式（2）所表示，且在凝膠滲透色譜測定中，k=0 體的含有率為 20 面積%以下，k=1 體與 k=2 體的合計含有率為 50 面積%～95 面積%，k=3 體的含有率為 15 面積%以下，k=4 體以上的高分子量體的含有率為 15 面積%以下，數量平均分子量以標準聚苯乙烯換算值計為 350～1500；



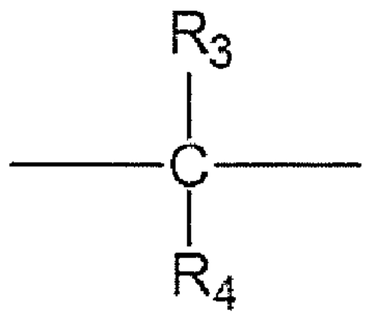
(2)

（式中，A_1 分別獨立地表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，所述芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基作為芳香族環的取代基；

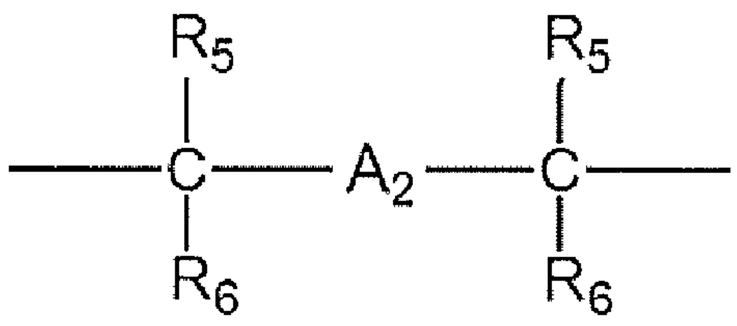
X 分別獨立地表示二價脂肪族環狀烴基或下述式（1a）或者下述式（1b）所表示的交聯基；

m 為 1 或 2；

k 以平均值計為 0.8～3 的數）；



(1a)



(1b)

（式中，R_3、R_4、R_5 及 R_6 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烴基；

A_2 表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，所述芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基作為芳香

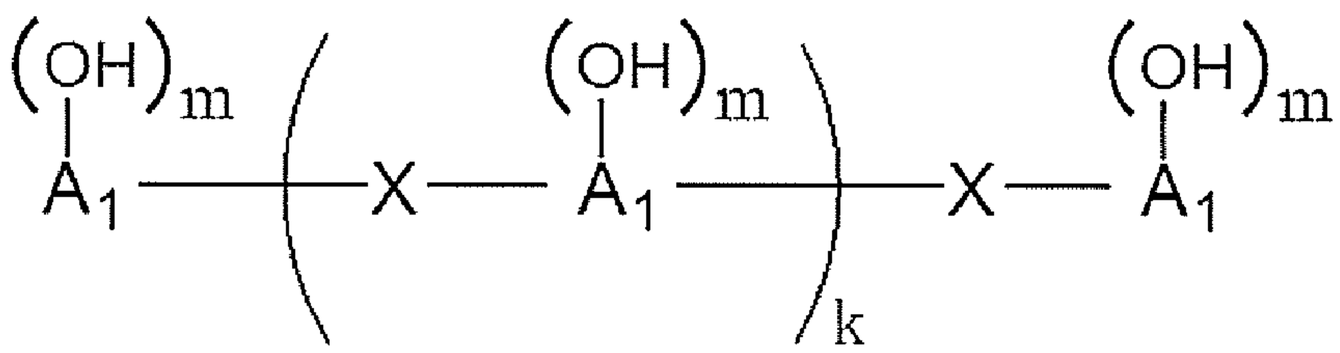
族環的取代基）；

R_1-NH_2 （21）

R_2-CHO （22）

（R_1、R_2 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基）。

【第 11 項】 一種噁嗪樹脂的製造方法，使酚醛清漆酚化合物（e）、下述式（21）所表示的單胺基化合物及下述式（22）所表示的醛類反應而製造噁嗪樹脂，並且所述噁嗪樹脂的製造方法的特徵在於：酚醛清漆酚化合物（e）是由下述式（2）所表示，且在凝膠滲透色譜測定中具有以下的分子量分佈：k=0 體的含有率為 20 面積%以下，k=1 體與 k=2 體的合計含有率為 50 面積%～95 面積%，k=3 體的含有率為 15 面積%以下，k=4 體以上的高分子量體的含有率為 15 面積%以下，數量平均分子量以標準聚苯乙烯換算值計為 350～1500；



(2)

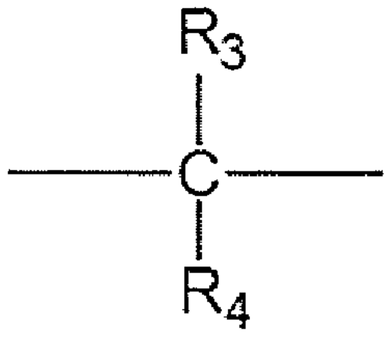
（式中，A_1 分別獨立地表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，所述芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷

基氧基的任一個作為芳香族環的取代基；

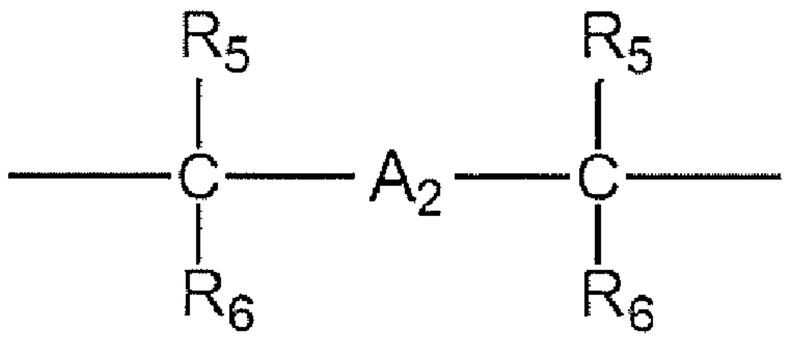
X 分別獨立地表示二價脂肪族環狀烴基或下述式(1a)或者下述式(1b)所表示的交聯基；

m 為 1 或 2；

k 以平均值計為 0.8～3 的數)；



(1a)



(1b)

（式中，R_3、R_4、R_5 及 R_6 分別獨立地表示氫原子或碳數 1～6 的烴基；

A_2 表示選自苯環、萘環或聯苯環中的芳香族環基，所述芳香族環基可具有碳數 1～6 的烷基、碳數 1～6 的烷氧基、碳數 6～10 的芳基、碳數 6～10 的芳氧基、碳數 7～12 的芳烷基或碳數 7～12 的芳烷基氧基的任一個作為芳香族環的取代基)；

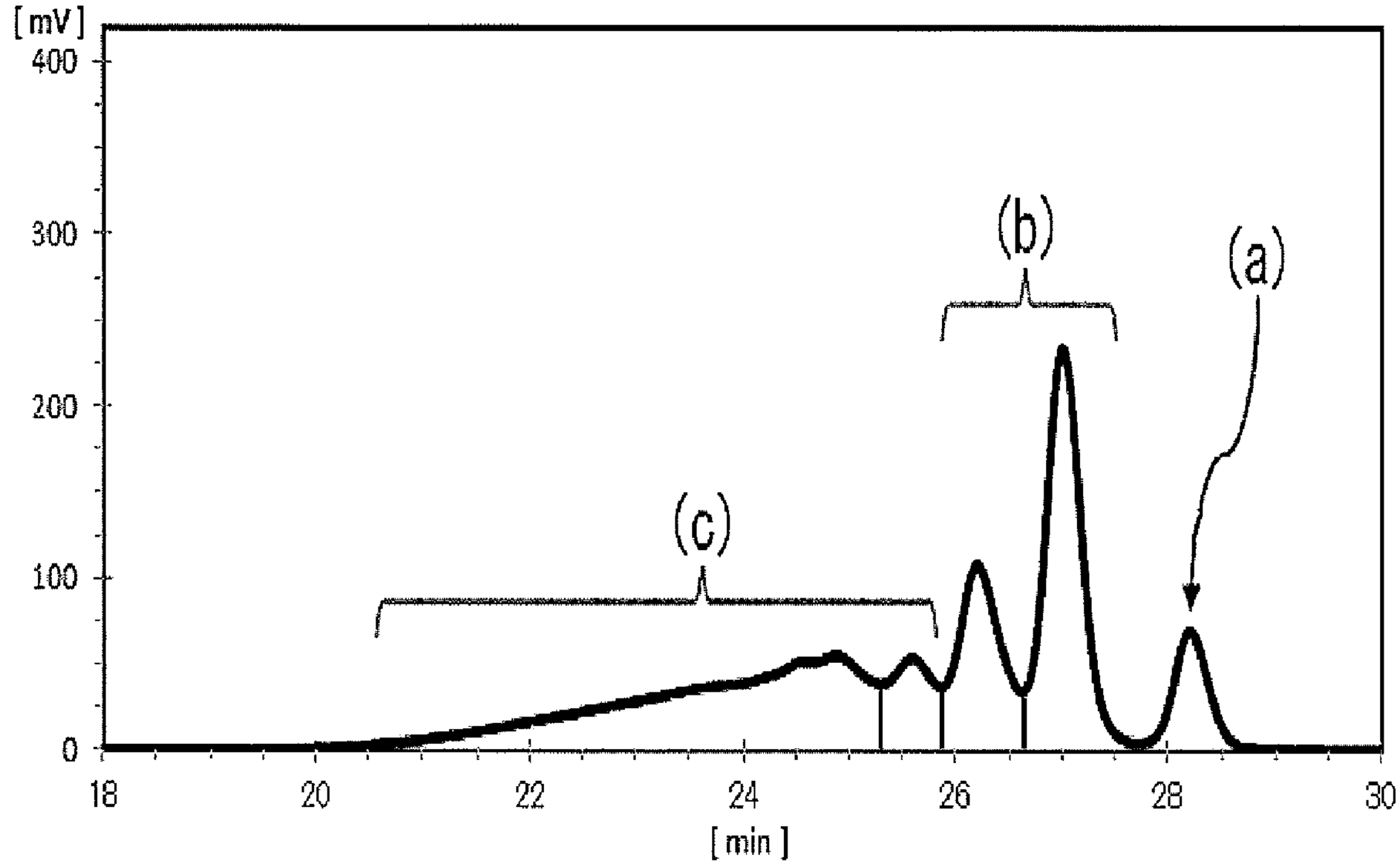
R_1-NH_2 （21）

R_2-CHO （22）

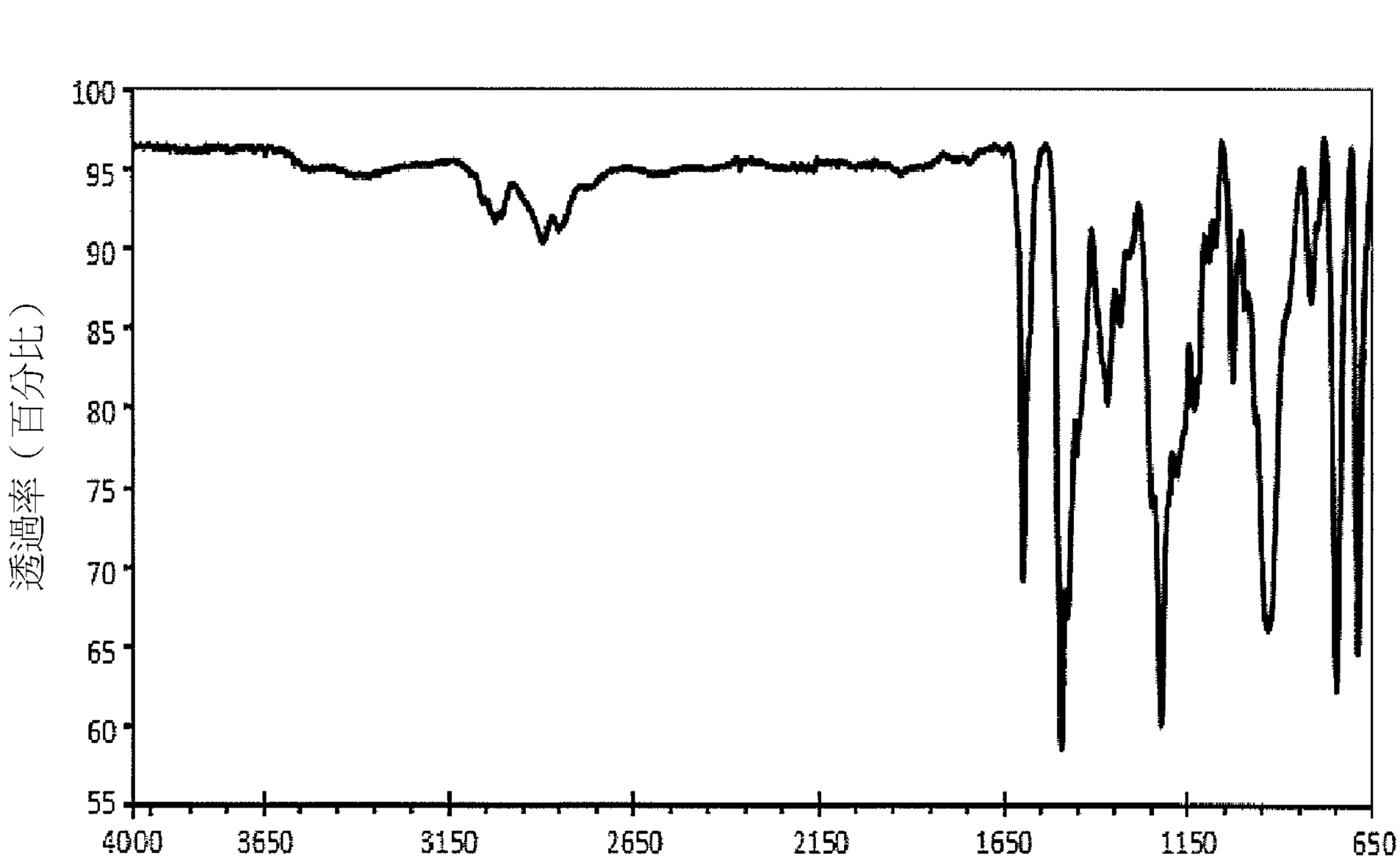
（R_1、R_2 分別獨立地表示碳數 1～6 的烷基、碳數 6～12 的芳基或碳數 7～12 的芳烷基)。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述的噁嗪樹脂的製造方法，其中：所述單胺基化合物為苯胺，醛類為甲醛。

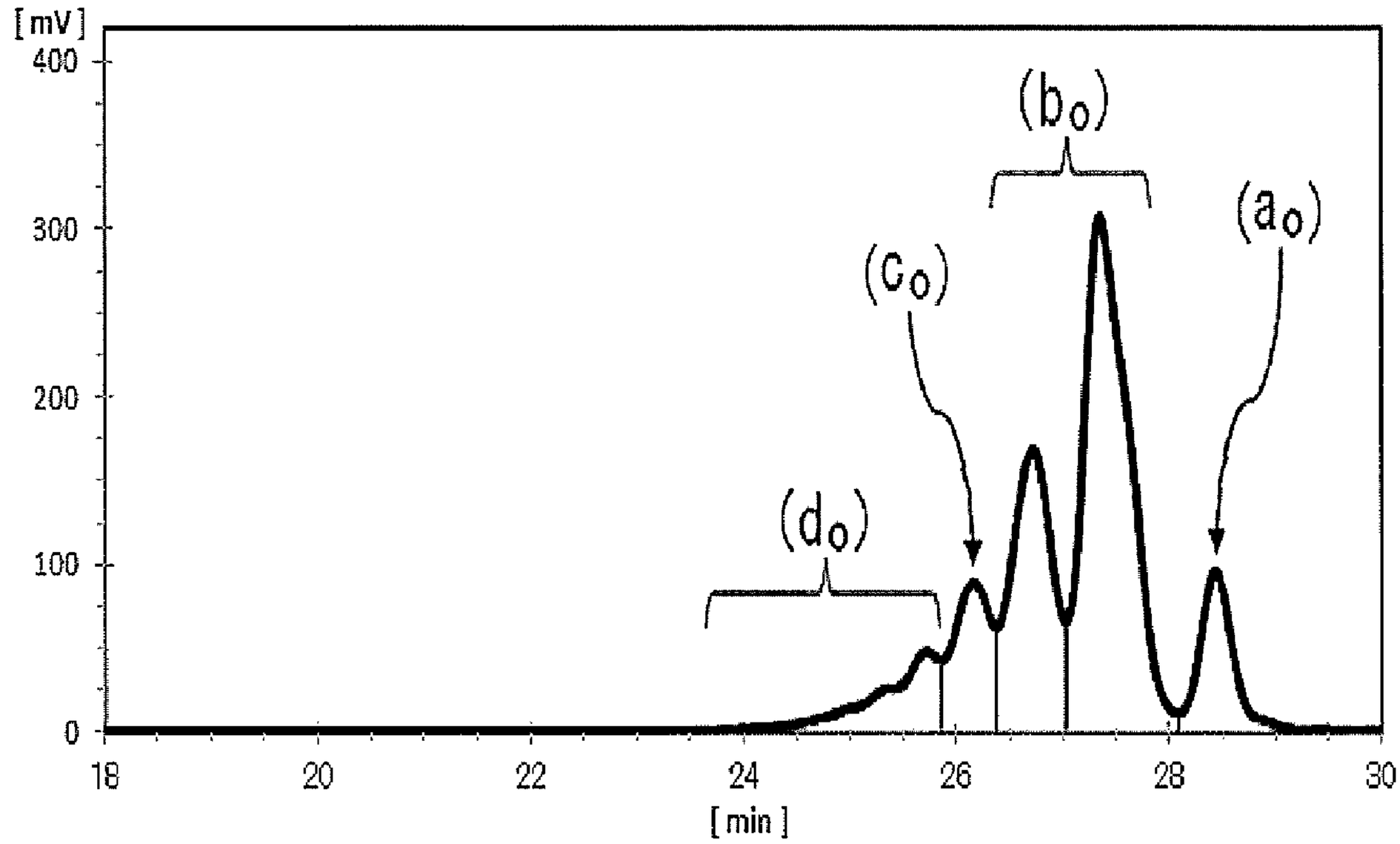
【發明圖式】


[mV]
400
300
200
100
0
18
20
22
24
26
28
30
[min]
(a)
(b)
(c)

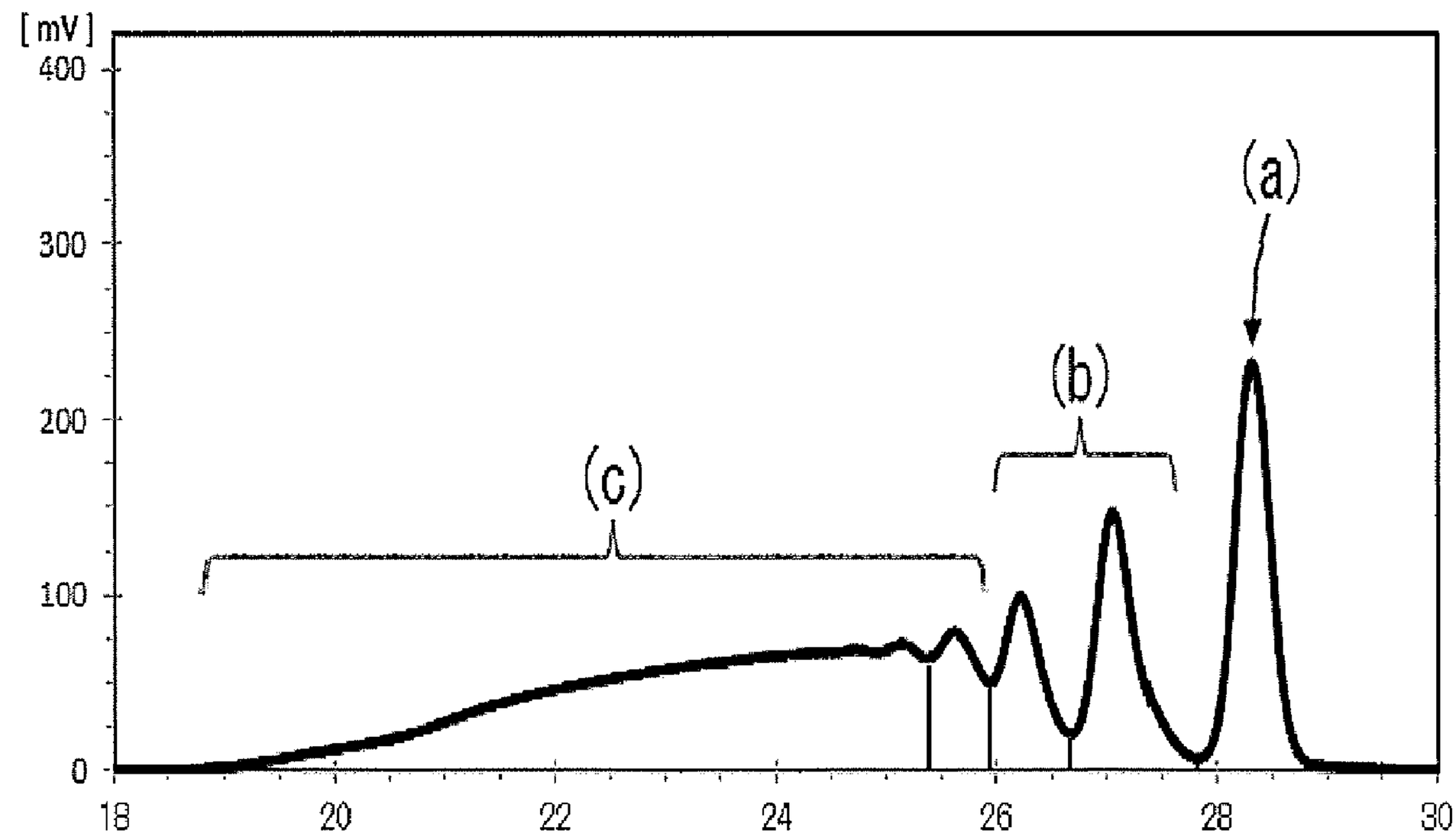
【圖1】


100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
透過率（百分比）
4000
3650
3150
2650
2150
1650
1150
650
波數

【圖2】


[mV]
400
300
200
100
0
18
20
22
24
26
28
30
[min]
(b$_o$)
(a$_o$)
(c$_o$)
(d$_o$)

【圖3】


[mV]
400
300
200
100
0
18
20
22
24
26
28
30
[min]
(a)
(b)
(c)

【圖4】