

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 89107304

[11]授权公告号

CN 1022746C

[51]Int.Cl³

B32B 15/14

[45]授权公告日 1993年11月17日

[24]颁证日 93.9.12

[21]申请号 89107304.3

[22]申请日 89.8.4

[30]优先权

[32]88.8.4 [33]US [31]228.034

[73]专利权人 BF.谷德里奇公司

地 址 美国俄亥俄州

[72]发明人 乔治·马丁·班尼带克

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

代理部

代理人 陈季壮

B32B 5/28 H05K 1/03 B32B 31/12

B32B 27/04

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 聚降冰片烯层压板及其制造方法

[57]摘要

可用于高频应用场合的聚降冰片烯层压板是通过用硅烷预处理过的铜箔层压到聚降冰片烯半固化片上而得到的。此半固化片是用开环聚合所得的聚合物浸渍的玻璃纤维布制成的。铜箔是用硅烷预处理的,它能够提高铜箔和降冰片烯共聚物之间的粘合强度。

权 利 要 求 书

1. 一种制造聚降冰片烯层压板的方法,它包括:

(a)提供一种由溶于溶剂中的聚降冰片烯聚合物组成的聚降冰片烯浸渍液;

(b)用此浸渍液浸渍非纤维素布,干燥所说的浸制布,去掉绝大部分的溶剂而形成基片层;

(c)使用适于增加基片层和铜膜层之间粘合强度的硅烷化合物溶液对铜膜表面进行预处理;和

(d)通过预处理的铜层将基片层层压到金属薄膜上。

2. 如权利要求 1 的方法,其中被预处理的铜膜表面具有青铜覆盖层。

3. 权利要求 1 的方法,其中聚降冰片烯聚合物是不饱和的,并且是由一种选自甲基四环十二碳烯、乙烯基降冰片烯和二环戊二烯的环烯烃单体获得的。

4. 权利要求 1 的方法,其中聚降冰片烯聚合物的单体是由重量比为约 50~75%的甲基四环十二碳烯和 25~50%的乙烯基降冰片烯组成的。

5. 权利要求 1 的方法,其中聚降冰片烯聚合物的单体是由重量比为约 75~90%的二环戊二烯和约 10~25%的乙烯基降冰片

烯组成的。

6. 权利要求 1 的方法,其中浸渍液还包括引发游离基交联的固化剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中硅烷选自下列化合物:

3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,3-(*N*-苯乙烯基甲基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物,3-(*N*-烯丙基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物,*N*-(苯乙烯基甲基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸化物,*N*-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 3-(*N*-苄基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物。

8. 权利要求 1 的方法,其中层压步骤是在高于聚降冰片烯的玻璃化转变温度下进行的。

9. 权利要求 1 的方法,其中层压步骤是在温度为室温与 250℃之间进行的。

10. 权利要求 1 的方法,它进一步包括将两层或多层的基片层放置成叠,并在该叠层的外侧放置铜层。

11. 权利要求 1 的方法,其中的非纤维素布被 30%到 80% (重量)的聚降冰片烯聚合物所浸渍。

12. 一种由权利要求 1 方法制成的聚降冰片烯层压板。

13. 权利要求 12 的聚降冰片烯层压板,其中非纤维素布是织造的或非织造的玻璃纤维布。

14. 权利要求 12 的聚降冰片烯层压板,其中聚降冰片烯是由乙烯基降冰片烯单体与甲基四环十二碳烯或二环戊二烯单体聚合而得到的。

15. 权利要求 12 的聚降冰片烯层压板,其中浸渍液进一步包括引发游离基交联的固化剂。

16. 权利要求 12 的聚降冰片烯层压板,其中浸渍液进一步包括抗氧化剂。

17. 权利要求 12 的聚降冰片烯层压板,其中铜膜是选自铜、镍、银、金、铝、铂、钛、锌、青铜、或铬的一种金属薄膜的表面层。

18. 权利要求 12 的聚降冰片烯层压板,其中适用于增加粘强度的硅烷选自 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物、3-(N-烯丙基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物、N-(苯乙烯基甲基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸化物、N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 3-(N-苄基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物。

19. 权利要求 12 聚降冰片烯层压板,其中非纤维素布用苯乙烯基二氨基硅烷进行预处理。

聚降冰片烯层压板及其制造方法

本发明与由使用硅烷偶联剂而被层压到铜箔上的聚降冰片烯基片组成的印刷电路板有关。

本发明的目的是为了制造具有低介电常数和高粘合强度的印刷电路板。

这样的层压板就其介电常数、耗散因子、耐化学性、剥离强度、耐金属熔化浴性(在 260℃ 到 280℃)、翘曲性和穿孔性而言,一般说来是具有其市场地位的。

在各种传统的方法中,所谓的“半固化片”是通过在环氧树脂或某些其它具有良好强度和电绝缘性能的聚合物树脂溶液中浸渍预处理过的纤维基片(玻璃纤维),然后将其干燥、除去溶剂,留下浸渍过树脂的基片而制成的。已经知道,用硅烷化合物处理玻璃基片可促进基片和树脂间的粘合。

长期以来,人们一直使用纤维素织物料和玻璃纤维织物料来增强聚合物基料。已经知道硅烷偶联剂可被直接施加到玻璃长丝上以改进各种树脂的玻璃布层压制品的挠曲强度,就压塑试样而言,其挠曲强度通常可以提高到 300%。在界面上硅烷偶联剂使许多粒状无

机物成为复合材料中的增强填料以增加其强度、硬度、模量、热畸变温度和冲击强度。玻璃纤维布通常用含水的偶联剂处理。

然后,将两层或多层的半固化片压合在一起形成印刷电路板的绝缘层。为了对这种层压制品提供导电层,通常将一层或多层的铜层压合到紧贴在这些半固化片的暴露表面上。

将金属敷施到绝缘层或基片上的其它方法有汽相沉积、电镀、溅镀、电离镀、喷涂和铺装等。一般使用的金属为铜、镍、锡、银钎料、金、铝、铂、钛、锌和铬,而铜是印刷电路板中最常用的金属。

与在绝缘层或基片上形成薄金属覆盖层有关的一个问题是不可能金属层和基材间形成具有卓越粘合强度和基本上良好耐焊性的完全粘合。

就改善不同基材间的粘合性而言,硅烷化合物具有广泛的可用性。

硅烷偶联剂改进了金属或无机物表面与有机树脂间的界面状况,促进了金属或无机物表面与树脂间的粘合。由此使增强树脂的物理性能和耐水性得以提高。据信硅烷偶联剂通过硅烷官能团而与金属表面形成键合。水解的硅烷会缩合成低聚的硅氧醇,并最后硬化成为交联结构。当硅氧醇仍具有某种程度的溶解性时应使之与聚合物母体相接触。对聚合物母体的粘合可以采取不同形式或某些形式的组合来实现。粘合可以是共价的,在此种情况下低聚的硅氧醇与液态的母体树脂是相容的。当硅氧醇和树脂由其仅有的有限共聚作用而

分别进行固化时,它们的溶液还可形成互穿的聚合物网络。

众所周知,并非所有的硅烷或它们的混合物能将所有的金属粘合到所有的基片上的。麦克哲 (McGee) 在美国专利 4,315,970 中这样说道:

“普遍认为特定的硅烷可被用来将特定的材料粘合到特定的基材上。这就是说,硅烷必须与其应用相匹配,不能认为所有的硅烷能在所有的应用中使用。”

因此,硅烷偶联剂在增进金属对基材的粘合中的适用性是不能预言的,必须通过试验来确定。

尽管各种合适的偶联剂大批地用于许多普通塑料与各种金属相粘合的场合,但是申请人认为将硅烷偶联剂用于聚降冰片烯与金属的粘合在此之前是不被人们所知的。

降冰片烯型单体既可根据开环机理也可通过加成反应(其中环结构仍保持不变)而聚合。在美国专利 4,136,247 和 4,178,424 中就其较大的特殊性对开环聚合进行了讨论,以上两项专利已转让给本发明的同一受让人,并且作为他们讨论这种聚合作用的参考文献而在此引用。开环聚合一般形成不饱和的线性聚合物,而加成聚合形成聚环脂族化合物。想望的是生成在其中结合有高分子量单体的聚合物以提供良好耐温性,即具有高的热畸变温度和高的玻璃化转变温度。

主要用于高频场合的印刷电路板已被公开。本发明的电路板是

由层压到铜箔上的聚降冰片烯芯板构成的。现已发现,在印刷电路板中普遍使用的一类铜箔是先有某些硅烷化合物预处理过的,然后在温度高于聚合物的玻璃化转变温度(T_g)的条件下被层压到聚降冰片烯的半固化芯板上,得到具有改进的粘合性、耐溶剂性和抗起泡的印刷电路板。

半固化片是由降冰片烯型单体与各种化合物通过聚合所得的聚合物溶液制成的。为了提供这种半固化片,将一种非纤维素布用此聚合物溶液浸渍,并使之干燥到溶剂含量约为 2.5%(重量)或 2.5%(重量)以下。最好这种布是用硅烷偶联剂预处理过的。铜箔是用现已发现可作为聚降冰片烯和箔片之间偶联剂的硅烷化合物进行预处理的。这种铜箔一般厚约 35 微米,并具有树枝状花纹的青铜表面。一层或一层以上的半固化片被叠加在二片铜箔之间,并在压力高达 1100 磅/平方英寸 ($7.58 \times 10^7 \text{ Pa}$) 和温度高达 250°C 的条件下进行层压。

制得的印刷电路板显示出改进的剥离强度,对 1/2" 宽的试样条而言,当拉曳角为 180° 度时,其剥离强度至少约为 6 磅/英寸 (107.2 kg/m), 最好为 6~15 磅/英寸 ($107.2 \sim 268.1 \text{ kg/m}$)。在聚合物与增强支承物之比值为约 40 : 60 到约 80 : 20 范围之内(在使用 E 型玻璃纤维作支承物时)和约 30 : 70 到约 80 : 20 范围之内(在使用介电常数低于 E 型玻璃纤维支承物时),这些印刷电路板的介电常数在 1 兆赫下低于 3.5,最好低于 3.1,而其耗散因子低于 0.005,最好

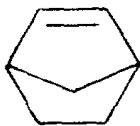
低于 0.003。

当试样厚度为 60 密耳时,这些印刷电路板在室温下在二氯甲烷中显示出低的溶剂溶胀率,其值低于 40%、较好地低于 25%、更好地低于 15%。其垂直于板表面方向的热膨胀系数最好为低于 80ppm/°C。这种层压板最好能在温度为 260°C 的熔化金属浴中经受住历时 20 秒钟的热应力影响而不出现铜箔的脱层或起泡。

本发明提供诸如具有优良介电性能的印刷电路板之类的层压板,它是通过利用硅烷偶联剂将基片层,例如一片或多片的玻璃纤维增强的聚降冰片烯聚合物的半固化片层压到铜箔上而制得的。

在本发明中,这些半固化片是由聚降冰片烯浸渍液制得的。这种聚降冰片烯浸渍液包含可溶性聚降冰片烯聚合物。这些聚合物是由具有降冰片烯官能团的烯烃单体的易位开环聚合而制得的。

这些环烯烃单体之特征在于至少存在一个结构如下式所示的降冰片烯部分:



合适的环烯烃单体包括各种取代的或未取代的降冰片烯类,二环戊二烯类,二氢化二环戊二烯类,环戊二烯的三聚物,四环十二碳烯类。六环十七碳烯类,亚乙基降冰片烯类和乙烯基降冰片烯类。环烯烃单体上的取代基包括氢,1~20 个碳原子的烷基,链烯基和芳基,以及 3~12 个碳原子的饱和或不饱和的环基(它可由一个或多个、最好为

两个的碳原子环所形成的)。在优选的实施例方案中,取代基选自氢和1~2个碳原子的烷基。一般说来,环烯烃单体上的取代基可以是不会使聚合催化剂中毒或降低活性的基团。

此处所指出的优选单体的例子有二环戊二烯、甲基四环十二碳烯、2-降冰片烯,以及其它的降冰片烯单体,例如5-甲基-2-降冰片烯、5,6-二甲基-2-降冰片烯、5-乙基-2-降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯(或5-亚乙基-降冰片烯)、5-丁基-2-降冰片烯、5-己基-2-降冰片烯、5-辛基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-十二烷基-2-降冰片烯、5-异丁基-2-降冰片烯、5-十八烷基-2-降冰片烯、5-异丙基-2-降冰片烯、5-苯基-2-降冰片烯、5-对-甲苯甲酰基-2-降冰片烯、5- α -萘基-2-降冰片烯、5-环己基-2-降冰片烯、5-异丙烯基-降冰片烯、5-乙烯基-降冰片烯、5,5-二甲基-2-降冰片烯、三环戊二烯(或环戊二烯三聚物)、四环戊二烯(或环戊二烯四聚物)、二氢化二环戊二烯(或环戊烯-环戊二烯共二聚物)、甲基-环戊二烯二聚物、乙基-环戊二烯二聚物、四环十二碳烯、9-甲基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4(或甲基-四环十二碳烯)、9-甲基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4(或乙基-四环十二碳烯)、9-丙基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-己基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-癸基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9,10-二甲基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-甲基-10-乙基-

四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-环己基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-氯-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-溴-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-氟-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9-异丁基-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4、9、10-二氯-四环[6,2,1,1^{3,6},0^{2,7}]十二碳烯-4。

本发明特别着眼于使用一种或多种的下列单体以便在聚合时既可提供均聚物又可提供共聚物。共聚物被规定为是由下列两种或多种单体组成的聚合物。这些单体为：降冰片烯、5-乙烯基-降冰片烯、甲基降冰片烯、四环十二碳烯、甲基四环十二碳烯、二环戊二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、六环十七碳烯和三环戊二烯。

其它的单体能够形成部分的降冰片烯类，例如非共轭的无环烯烃、单环烯烃和二烯属烃。非共轭的无环烯烃起链终止剂作用。己烯-1 被优先选用，而 1-丁烯、2-戊烯、4-甲基-2-戊烯和 5-乙基-3-辛烯也是适用的。它们一般以无环烯烃与环烯烃单体之摩尔比为 0.001 : 1 到 0.5 : 1 使用之。

用于形成本发明的印刷电路板的聚降冰片烯是通过溶液聚合而获得的。就溶液聚合来说，催化剂最好包括钼盐和钨盐，而助催化剂最好包括卤化二烷基铝、二卤化烷基铝、烷基烷氧基卤或者是三烷基铝与一种碘源的混合物。

有效的钼盐和钨盐的例子包括其卤化物，例如氯化物、溴化物、碘化物和氟化物。这些卤化物的具体例子包括五氯化钼、六氯化

钼、五溴化钼、六溴化钼、五碘化钼、六氟化钼、六氯化钼、六氟化钨、六氯化钨等等。其它代表性的盐包括乙酰丙酮盐、硫酸盐、磷酸盐、硝酸盐等等。各种盐的混合物也可以使用。就聚合结果而言,较优选的盐类是卤化钼,特别是五卤化钼,例如 MoCl_5 。

开环溶液聚合的助催化剂的具体例子包括卤化烷基铝,例如倍半氯化乙基铝、氯化二乙基铝、碘化二乙基铝、二碘化乙基铝、二碘化丙基铝和碘化乙基丙基铝、以及三乙基铝和元素碘的混合物。

就溶液聚合而言,通常使用的钼盐或钨盐量,对于每摩尔单体总量来说为约 0.01 到约 50 毫摩尔,最好约 0.5 到约 10 毫摩尔。通常使用的上述有机铝化合物的量以有机铝化合物与钼盐或钨盐的摩尔比表示为约 10/1 到约 1/3,而优选的为约 5/1 到约 3/1。就溶液聚合而言,催化剂和助催化剂通常是在加热之后和聚合时加入的。

溶液聚合和形成浸渍液用的合适的溶剂包括含 4~10 个碳原子的脂族和脂环族烃溶剂,例如环己烷、环辛烷等;含 6~14 个碳原子的芳族烃溶剂,它们为液态或容易被液化的,例如苯、甲苯、二甲苯等;各种取代烃,其中取代基是惰性的,例如二氯甲烷、氯仿、氯苯、二氯代苯等。在浸渍液中可任意存在的有引发游离基交联的固化剂,例如过氧化物、过氧化二叔丁基或 2,5-二甲基-2,5-(叔丁基过氧化)-己炔-3。抗氧化剂,例如受阻酚抗氧化剂(Ethyl330)和不饱和单体或低聚体的交联剂,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯也可随意地存在。浸渍液的固体含量最好为约 10%到约 40%。具有高于或低

于上述固体含量范围的浸渍液也可被用来形成本发明的层压板。

被浸渍液浸过的非纤维素布，例如玻璃纤维布所形成的基片层，通常称之为半固化片。玻璃纤维布可以是织造的或非织造的。具有各种表面特性的许多玻璃纤维布料可以从市场购得。在本发明中由勃灵顿工业公司(*Burlington Industries*)制造的E型玻璃纤维布(2116型，其表面修整类号为642或627)被优选。玻璃纤维布可用硅烷溶液预处理。一类被优选的预处理剂为苯乙烯基二氨基硅烷。此非纤维素布通过浸泡在经有机溶剂稀释的聚降冰片烯浸渍液中浸制而成。浸渍作业可在室温或高于或低于室温的条件下完成。

由此制得的半固化片一般在室温到约150℃之间的温度下干燥。在干燥的最后阶段最好将温度保持在聚合物的玻璃化转变温度(T_g)以上而将溶剂发散出去。如果存在固化剂的话，应使温度低到足以防止游离基交联发生为宜。

根据本发明制造的层压板内装有带铜表面层的铜薄膜，例如铜箔。此铜箔也可能是其它金属薄膜的表面层。铜表面层用硅烷溶液预处理，由此可增加基片和铜表面层之间的粘合强度。最好，用于制造印刷电路板的铜箔具有一个供层压用的粗糙表面，并在其被层压到半固化片之前预先用硅烷偶联剂之类的溶液处理此表面。这样的铜箔通常厚度约为35微米，并具有一个枝形花纹的无光的青铜表面。

根据本发明已发现几种供将聚降冰片烯浸渍过玻璃纤维基片层

粘合到铜层上用的优选的硅烷。硅烷偶联剂最好为溶液,其浓度范围为约1%到10%(重量)。

适用的硅烷包括:

3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙氧基)-丙基·三甲氧基硅烷盐酸化物,3-(N-烯丙基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物,N-(苯乙烯基甲基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸化物,N-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸化物和3-(N-苄基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物。

层压板(例如印刷电路板)是通过将预处理过的铜层层压到基片层(半固化片)上而制得的。层压作业在热压机中进行,使用的压力约在700磅/平方英寸($4.82 \times 10^6 \text{ Pa}$)以上,最好在1000—1100磅/平方英寸($6.896 \times 10^6 - 7.58 \times 10^6 \text{ pa}$)以上,温度在室温和250℃之间,但是最好在170℃到190℃之间。最好使温度高于聚降冰片烯的玻璃化转变温度,并且高到足以激活任何的过氧化物固化剂。在这样的温度下,存在于聚合物中的任何的过氧化物固化剂释放出会引起交联的氧游离基。交联作用为层压板提供强度和耐化学性。一般说来,一组层迭的半固化片可被压合在一对预处理过的铜箔之间。铜箔的预处理过的青铜面被放置在与半固化片相接触的位置。

提供以下的实施例来说明本发明的优选实施方案。提供这些实施例的目的不是为了把本发明的内容限制在此处所列举的各实施方

案范围内。除非另有说明外,所有的百分比均系重量百分比。

实施例 1

步骤 1

制造重量比为 65/35 的甲基四环十二碳烯(MTD)/乙烯
基降冰片烯(VNB)共聚物

按以下方式制得一种不饱和的聚降冰片烯聚合物。将 81 克无水
甲苯、10.22 克甲基四环十二碳烯、5.73 克乙烯基降冰片烯和 4.9 克
己烯-1 加入到装有 30 克分子筛的带隔片盖的容器中。将容器的内
容物混合,并使混合物静置 30 分钟。然后在氮气压力下通过一个 1
微米的过滤器将此混合物输送到第二个容器。此容器稍微加点氮气的
压力,借助注射器将 0.23cc 浓度为 25%的倍半氯化乙基铝的无
水甲苯溶液(EASA 助催化剂)导入到此混合物中。通过注射器还向
此混合物导入 1.65cc 的 2 克五氯化钼催化剂在 39 克无水乙酸乙酯
和 84 克无水甲苯中的溶液。在一分钟内混合物发生放热反应,并成
为粘稠的液体。在十五分钟后,将 60cc 的重量比为 88/12 的 2-丙醇
和水的混合物加入到容器中,摇动容器中的内容物使催化剂失活。
将主要含溶剂、残余单体和低分子量聚合物的上层液倒出。将半
固态的底层再溶解于 100cc 的甲苯中,用水洗涤,并且通过部分溶剂
的共沸蒸馏进行干燥。

按照所生成的聚合物溶液中固体物的重量百分率的测定值进行
计算发生聚合过程的单体转化率为 91%。按照聚合物试样的差示扫

描量热曲线计算,发现在二次加热时其玻璃化转变温度(T_g)为 118°C 。该聚合物先有甲苯稀释,然后在搅拌下在甲醇中沉淀,再经过滤和干燥。

步骤 2

半固化片的制备

为了获得半固化片,先按以下方式制得浸渍液。将以上的聚合物溶液用甲苯稀释到粘度为 500 厘沱,然后加入 3.5phr 的 *Lupersol* 130 过氧化物(*Lupersol*130 是 *Pemwalt* 公司有机过氧化物部门的商品名),接着加入 1phr 的 *Irganox*1010 抗氧化剂(*Irganox*-1010 为 *Ciba—Geigy* 公司的商品名)。2116 型表面修饰类号为 642 的 E 型玻璃布(*Burlington* 工业公司产品)用浸渍液浸渍,并在室温下干燥到不粘手为止。然后将制成的半固化片输送到机械对流炉中在逐次提高的温度下继续干燥。其温度条件如下:

$^{\circ}\text{C}$	分钟
50	15
75	15
100	20
130	10

成品半固化片的厚度为 16 密耳,其中聚合物的重量含量为 62%,而挥发份低于 12.5%。发现聚合物仍能溶于甲苯。

步骤 3

使用硅烷预处理铜箔

准备一块通常供生产通用型环氧树脂印刷电路板用的由市场购买的电解沉积铜箔(*Gould* 公司产品)以备层压到半固化片上用。购得铜箔的重量为 1 盎司/平方英尺、厚度为 35 微米,在其一侧为粗糙无光的青铜表面。用来使表面变粗的方法属于 *Gould* 公司。尽管不认为这种处理方法对实施本发明是必不可少的,然而这种铜箔是优先选用的。

将铜箔浸在浓度为 10% 的 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(*Petrarch Systems* 公司产品)的甲醇溶液中历时 30 分钟,并让其在室温下气干 15 分钟,然后将其送到炉中,在 105℃ 下历时 5 分钟而完成干燥。

步骤 4

层压铜箔到半固化片上

将两层半固化片层压在铜箔之间,层压温度为 180℃ 到 220℃、压力为 1000 磅/平方英寸 ($6.896 \times 10^6 \text{ Pa}$)、加压时间为 30 分钟以提供尺寸为 6"×6"的层压板。温度以每分钟 2 度的速率逐渐增加。

结果

铜箔粘合到聚合物—玻璃芯片上的强度

测定 180 度剥离强度,并发现其值为 8.0 磅/英寸 (142.99 kg/in)。180 度剥离强度是对腐蚀后留下 1/2"铜箔片的粘合强度的一种

量度。180 度剥离强度是根据当在电路板平面中以从铜片方向算起的 180 度角拉扯铜片时去掉此 1/2"铜片所必须施加的力来测定的。测定许多铜片并记录剥离强度的最大值。

未测定耐 20 秒钟的金属熔化浴性。耐金属熔化浴性是指当层压制品被浸在温度为 260℃或 288℃的熔化金属浴中历时 20 秒钟时层压制品的耐起泡性,它是不均匀粘合的一种量度。

这些测试至少相当于 *ASTM D1867—82* 和美国军用规格和标准 *MIL—P—13949F* 的 90 度剥离强度和耐 10 秒钟 288℃的金属熔化浴性。

耐电性

印刷电路板的介电常数在 1 兆赫时约为 3.05,而耗散因子约为 0.003。

实施例 2

重复实施例 1,只是铜箔被浸在浓度为 5%的 3—甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的甲醇溶液中,历时 30 分钟。由一聚合物保留率为 58.2%、总重量为 11.78 克的半固化片(二层)得到一尺寸为 6"×6"的二层层压板。

结果

所制得电路板 180 度剥离强度为 8.2 磅/英寸(146.46kg/m)。它未能通过 260℃历时 20 秒钟的耐熔化金属浴性试验。

实施例 3

重复实施例 1,只是在步骤 3 中铜箔被浸在浓度为 0.4%的 3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物(*Petrarch Systems* 公司产品)的甲醇溶液中,历时 1 分钟。半固化片(二层)的聚合物保留率约为 60.5%其总重量为 12.63 克。得到尺寸为 6"×6"的层压制品(二层)。

结果

四次测定的 180 度剥离强度的平均值为 8.2 磅/英寸(146.56kg/m)。

此印刷电路板通过了在 260℃和 288℃历时 20 秒钟的金属熔化浴性试验。

实施例 4

重量实施例 3,只是在步骤 3 中硅烷/甲醇溶液被涂刷到铜箔的无光表面上。二层半固化片的重量 12.47 克,其聚合物保留率为 60.5%。得到尺寸为 6"×6"的层压制品(二层)。

结果

180 度剥离强度为 10.0 磅/英寸(178.74kg/m)。

未进行 20 秒钟的耐金属熔化浴性试验。

实施例 5

重复实施例 3,只是在步骤 3 中在实施例 3 中所用的硅烷/甲醇溶液的单一涂层是被喷涂到铜箔的无光表面上的。半固化片(二层)重约 12.54 克、聚合物保留率为 60.7%。得到 6"×6"的层压制品。

结果

180 度剥离强度为 7.9 磅/英寸 (141.18kg/m)。

通过分别在 260℃和 288℃的历时 20 秒钟的耐金属熔化浴性试验。

实施例 6

重复实施例 3,只是在步骤 3 中三层硅烷/甲醇溶液涂层是被喷涂到铜箔的无光面上的。在每次喷涂后将铜箔进行气干。半固化片(二层)重约 11.75 克、具有 57.4%的聚合物保留率。得到尺寸为 6"×6"的层压制品(二层)。在层压制品成型时使用 1100 磅/平方英寸 ($7.58 \times 10^6 \text{ pa}$) 的压力。

结果

180 度剥离强度为 6.0 磅/英寸 (107.22kg/m)。

在 260℃时通过了历时 20 秒钟的耐金属熔化浴性试验。

实施例 7

重复实施例 3,只是在步骤 3 中通过将铜箔浸渍在溶液中历时 30 分钟而将浓度 1.2%的硅烷/甲醇溶液敷施到铜箔上。二层半固化片重 9.9 克,聚合物保留率为 50.25%。得到的层压制品包括二层,其尺寸为 6"×6"。

结果

180 度剥离强度为 5.5 磅/英寸 (98.30kg/m)。

未测定历时 20 秒钟的耐金属熔化浴性。

实施例 8

重复实施例 3,只是在步骤 2 中半固化片在浸渍液中浸了两次,并按实施例 1 所描述的方式干燥。半固化片的聚合物保留率为 70.55%。形成一两层的层压制品(6"×6"),其重约为 16.72 克。通过在溶液中浸渍 30 分钟而将浓度为 1.2%的硅烷/甲醇溶液敷施到铜箔上。

结果

180 度剥离强度为 5.4 磅/英寸 (98.30kg/m)。

未进行历时 20 秒钟的耐金属熔化浴性测试。

实施例 9

重复实施例 3,只是铜箔在 0.2%的硅烷/甲醇溶液中浸了一次,历时 60 秒钟。半固化片(二层)中聚合物保留率为 70.3%,半固化片重 16.59 克。使用 1000 磅/平方英寸($6.896 \times 10^6 \text{Pa}$)压力制得层压制品(二层,6"×6")。

结果

180 度剥离强度为 10.3 磅/英寸(184.10kg/m)。

未能通过在 260℃的 20 秒钟耐金属熔化浴性试验。

实施例 10

重复实施例 9,只是铜箔的无光面用硅烷/甲醇溶液喷涂一次。在半固化片(二层)中聚合物保留率为 70.1%,半固化片重 16.41 克。如实施例 1 所述,得到 6"×6"的层压制品(二层)。

结果

180 度剥离强度为 10.2 磅/英寸(182.31kg/m)。

20 秒钟的耐金属熔化浴性试验,在 260℃时通过,而在 288℃时未能通过。

实施例 11

重复实施例 9,只是铜箔的无光面用 2.0 硅烷/甲醇溶液喷涂一次。在半固化片(二层)中聚合物保留率为 60.3%,半固化片重 12.41 克。使用 1100 磅/平方英寸($7.58 \times 10^7 \text{Pa}$)的压力,得到层压制品(二层,尺寸为 6"×6")。

结果

180 度剥离强度为 2.6 磅/英寸(46.47kg/m)。

未能通过历时 20 秒钟的耐金属熔化浴性试验。

实施例 12

重复实施例 1,只是铜箔用按如下步骤配制的硅烷溶液进行预处理。将 8.8 克的 N-2-氨基-乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Petrarch Systems 公司产品)和 5.0 克的苄基氯装入到一反应容器中以制备 3-(N-苄基-2-氨基乙氧基)-丙基三甲氧基硅烷的盐酸化物。制备 1%浓度的这种硅烷的甲醇溶液,铜箔在溶液中浸了 30 分钟,接着气干,并在 105℃下烘烤 5 分钟。将此铜箔层压到如实施例 1 中所描述、类似的半固化片(二层),6.12 克,59.8%的聚合物保留率上,并在 1000 磅/平方英寸($6.896 \times 10^6 \text{Pa}$)的压力下,在

180℃到 220℃固化 30 分钟。得到二层的尺寸为 3"×6"的层压板。

结果

180 度剥离强度为 5.6 磅/英寸(100.1kg/m)。

在 260℃和 288℃均通过历时 20 秒钟的耐金属熔化浴性试验。

实施例 13

重复实施例 1,只是铜箔用按如下方式制备的硅烷液预处理。将在 886 克甲醇中的 6.66 克 N—2—氨基乙基—3—氨基丙基三甲氧基硅烷(*Petrarch Systems* 公司产品)加入到装有 2.29 克烯丙基氯的反应容器中,以制备 3—(N—烯丙基—2—氨基乙氧基)—丙基三甲氧基硅烷盐酸化物。按实施例 12 所说方式配制 1%浓度的这种硅烷的甲醇溶液,并将铜箔在此溶液中浸了 30 分钟。如实施例 12 所述方式,在 1100 磅/平方英寸 ($7.58 \times 10^7 \text{Pa}$) 的压力下将铜箔进行层压。半固化片(二层)具有 62.45%的聚合物保留率,并被制成 6"×6"的二层层压制品。

结果

180 度剥离强度为 6.4 磅/英寸 (114.39kg/m)。

在 260℃通过历时 20 秒钟的耐金属溶化浴性试验。

实施例 14

重复实施例 1,只是铜箔是通过使用在此例中制备的硅烷溶液中浸了 22 分钟进行预处理的。将 4.42 克 3—氨基丙基三甲氧基硅烷(购自 *Petrarch Systems*)加入到装有 3.04 克的对位和邻位异构

体的乙烯基苄基氯混合物(道化学公司产品)和 1857.5 克甲醇的反应容器中。混合物被回流 30 分钟,并被冷却到室温,生成了 *N*-(苯乙烯基甲基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸化物。配制浓度为 0.4%的这种硅烷的甲醇溶液。所用的半固化片(二层)具有 68.99%的聚合物保留率,并按实施例 2 所说,使用 1100 磅/平方英寸($7.58 \times 10^7 \text{ Pa}$)的压力,在 180—220℃下热压 30 分钟,得到二层的 6"×6"的层压板。

结果

层压板的 180 度剥离强度为 6.5 磅/英寸 (116.18 kg/m)。

在 288℃通过历时 20 秒钟的耐金属粉化浴性试验。

实施例 15

重复实施例 1,只是铜箔用 1%浓度的 *N*-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(购自 *Petrarch Systems*)甲醇溶液浸渍,将其敷施到铜箔上而进行预处理的。由重 6.15 克,聚合物保留率为 57.9%的半固化片制得层压板(二层,尺寸为 3"×6")。

结果

180 度剥离强度为 8.0 磅/英寸 (142.99 kg/m)。

在 260℃和 288℃均通过历时 20 秒钟耐金属熔化浴性试验。

实施例 16

除了有以下的改变外,重复实施例 1:

在步骤 2 中 *Lupersol*130 过氧化物浓度为 0.6phr。

在步骤 3 中铜箔在浓度 0.4% 的 3-(N-苯乙烯基甲基-2-氨基乙氨基)-丙基三甲氧基硅烷盐酸化物的甲醇溶液中浸了一次, 历时 1 分钟。

在步骤 4 中使用温度从 40°C 到 190°C 的冷却, 历时 3 小时。

结果

180 度剥离强度 9.0 磅/英寸 (160.86kg/m)。

在 288°C 通过历时 20 秒钟耐金属熔化浴性试验。

实施例 17

步骤 1

制备重量比为 84/16 的二环戊二烯

(DCPD)/乙烯基降冰片烯(VNB)共聚物

通过以下程序制备重量比为 84/16 的二环戊二烯/乙烯基降冰片烯共聚物:

按照实施例 1 步骤 1 的程序将 527.9 克无水甲苯加入到装有 90.5 克的二环戊二烯、17.3 克的乙烯基降冰片烯和 47.9 克的己烯-1 的反应容器中, 引入 1.7cc 的倍半氯化乙基铝溶液 (含 25% 无水甲苯) 和 6.0cc 的 MoCl_5 溶液 (如实施例 1 所述的) 以引发反应。在 10 分钟左右反应放热减退, 此后将 20cc 的 10% 氢氧化钠溶液在搅拌下加到反应器中以中止反应。

再将 500cc 重量比为 88/12 的 α -丙醇和水混合物加入到反应器中。晃动混合物, 然后将含溶剂、残余单体和低分子量聚合物的

上层液移去。含所需共聚物的半固态下层再溶于 100cc 的甲苯中,并用水洗涤。加入 Irganox1010 抗氧剂(1phr),通过共沸蒸馏将残余水去掉。溶液略显乳白色。按实施例 1 进行的 DSC 扫描显示出 $T_g=118^{\circ}\text{C}$ 。在未使用 NaOH 速止剂的另一实施例中聚合物沉淀,且不溶于甲苯中。

步骤 2

半固化片的制备

用 1phr 的 Lupersol130 过氧化物配制聚合物溶液,并按此使用之。

2116 型表面修饰类号为 642 的 E 型玻璃布用此浸渍液浸制,所得的半固化片的聚合物保留率为 47.3%重量。如实施例 3 那样,将这些半固化片压制成双面铜层的层压板。

结果

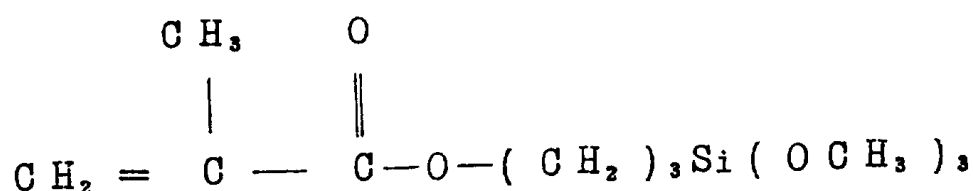
180 度剥离强度为 8.5 磅/英寸 (151.92kg/m)。

在 288°C 通过历时 20 秒钟耐金属熔化浴性试验。

实施例 18

用浓度为 10% 的乙烯基硅烷 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 的甲醇溶液涂布玻璃布上,并将其干燥,然后用于制备层压板。用重量比为 65/35 的甲基四环戊二烯/乙烯基降冰片烯共聚物($T_g=118^{\circ}\text{C}$)的 25% 甲苯溶液浸渍此玻璃布得到半固化片。在经室温干燥和 30 分钟的 100°C 干燥后,接着在 140°C 干燥 30 分钟,将此半固化片在 320°C 下在两

片铜片(每片厚 35 微米)之间压制 35~40 分钟。铜片的一面未加处理,而另一面用



的 10% 甲醇溶液处理,然后进行干燥,接着在层压前在 100℃ 干燥 10 分钟。在压合后,处理面不能被剥离,而未处理面则被剥去。

虽然在本专利申请中通过参考本发明的优选实施方案的细节已将本发明予以公开,但是应该理解为这种披露的意义在于说明而不是在于限制本发明,事实上可以预期,对于该技术领域的熟练人员来说,在不背离本发明精神和所附的权利要求范围的情况下作出各种变化将是很容易的。