

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-501764

(P2005-501764A)

(43) 公表日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.⁷

B 3 2 B 5/24

B 3 2 B 5/28

H 0 1 L 23/14

H 0 5 K 1/03

F I

B 3 2 B 5/24

B 3 2 B 5/28

H 0 5 K 1/03

H 0 1 L 23/14

A

6 1 0 U

R

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2003-525568 (P2003-525568)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月29日 (2002.8.29)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年2月25日 (2004.2.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/027546
 (87) 国際公開番号 W02003/022020
 (87) 国際公開日 平成15年3月13日 (2003.3.13)
 (31) 優先権主張番号 60/315,885
 (32) 優先日 平成13年8月30日 (2001.8.30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

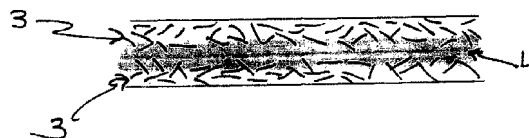
(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路基板に特に有用なシート材料

(57) 【要約】

熱可塑性ポリマー (TP) と短い高引張弾性率繊維とを含むシートであって、シートの真ん中のTPの濃度が、シートの表面より高く、熱硬化性樹脂でプリプレグを作製するのに有用なシート。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 短い長さの高引張弾性率繊維を含む、1つ以上の不織層と、
(b) 吸湿率が低い熱可塑性ポリマーとを含むシートであって、
前記熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が、前記高引張弾性率繊維の少なくとも一部に結合し、
前記シートの厚さの断面を通して、前記高引張弾性率繊維の総濃度に対する、前記吸湿率が低い熱可塑性ポリマーの濃度が、前記シートの外面より前記シートの厚さの中心で高いことを特徴とするシート。

【請求項 2】

前記熱可塑性ポリマーがサーモトロピック液晶ポリマーであることを特徴とする請求項 1 に記載のシート。

【請求項 3】

前記高引張弾性率繊維がアラミドを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のシート。

【請求項 4】

前記高引張弾性率繊維がアラミドを含むことを特徴とする請求項 2 に記載のシート。

【請求項 5】

前記熱可塑性ポリマーがペルフルオロポリマーを含むことを特徴とする請求項 3 に記載のシート。

【請求項 6】

前記高引張弾性率繊維が、繊維とフィブリルとを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のシート。

【請求項 7】

前記高引張弾性率繊維が、繊維とフィブリッドとを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のシート。

【請求項 8】

前記高引張弾性率繊維が繊維のみであることを特徴とする請求項 1 に記載のシート。

【請求項 9】

1つ以上の請求項 1 に記載のシートと、前記 1つ以上のシートに、含浸し、コーティングした、未硬化の熱硬化性樹脂とを含むことを特徴とする構造。

【請求項 10】

少なくとも 1つの金属シートをさらに含むことを特徴とする請求項 9 に記載の構造。

【請求項 11】

前記未硬化の熱硬化性樹脂が、その後、硬化されることを特徴とする請求項 9 に記載の構造。

【請求項 12】

前記未硬化の熱硬化性樹脂が硬化されたことを特徴とする請求項 10 に記載の構造。

【請求項 13】

請求項 1 のシートを含むことを特徴とする、回路基板、チップパッケージ、チップキャリア、またはチップパッケージインターポーザ。

【請求項 14】

請求項 11 に記載の構造を含むことを特徴とする、回路基板、チップパッケージ、チップキャリア、またはチップパッケージインターポーザ。

【請求項 15】

請求項 12 に記載の構造を含むことを特徴とする、回路基板、チップパッケージ、チップキャリア、またはチップパッケージインターポーザ。

【請求項 16】

短い高引張弾性率繊維の不織布の、少なくとも 2つの外層と、前記外層間に配置された、吸湿率が低い熱可塑性樹脂を含有する、少なくとも 1つの内層とを含む多層構造を、加熱し、圧力を加える工程を含むシート材料を製造する方法であって、

10

20

30

40

50

前記熱可塑性ポリマーの少なくとも大部分が、前記高引張弾性率繊維の少なくとも一部に結合し、

前記シート材料の断面を通して、前記第1のシートの厚さの中心から、前記シート材料の両面へと、高引張弾性率繊維の濃度に対する前記熱可塑性ポリマーの濃度が低下することを特徴とする方法。

【請求項17】

前記シート材料に、熱硬化性樹脂を含浸させ、コーティングする工程と、前記熱硬化性樹脂を硬化させる工程とを、さらに含むことを特徴とする請求項16に記載の方法。

【請求項18】

前記熱硬化性樹脂を含浸させ、コーティングした前記シートの少なくとも1つの表面を、金属層と接触させることを特徴とする請求項17に記載の方法。 10

【請求項19】

前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項17に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野は、吸湿率が低い熱可塑性ポリマーと高引張弾性率繊維とを含むシート、それから作製されたプリプレグ、それから作製された、回路基板および他のデバイスのための基板、ならびに上記のものを作製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

回路基板は、商業の重要なアイテムであり、事実上あらゆる電子デバイスに使用される。回路基板および他の電子デバイス（フリップ・チップパッケージのインターポーザなど）の「基板」または支持部材は、そのようなデバイスの重要な部品であり、そのような基板を作製するのに使用される材料の特性は、電子回路または電気回路の機能に重要である。電子部品が、より精巧になるにつれて、基板に使用される材料に対する要求が高くなっている。たとえば、多くの用途で、特に高周波デバイスを基板上に実装した場合に、基板の膨張係数が、基板上に実装したチップの膨張係数と一致すること、および/または、基板が低誘電率および低消散係数を有することが好ましい。これらの3つの要因は、基板材料の水分吸収によって、悪影響を受けることが多く、これにより、基板の寸法が変わる、および/または、基板自体の誘電率および消散係数が変わる、および/または、反りが生じる。 30

【0003】

【特許文献1】

日本特許出願2000-334871

【特許文献2】

日本特許出願11-117184

【特許文献3】

日本特許出願9-21089

【特許文献4】

日本特許出願11-229290

【特許文献5】

米国特許第4,886,578号明細書

【特許文献6】

米国特許第3,756,908号明細書

【特許文献7】

米国特許第3,620,903号明細書

【特許文献8】

米国特許第4,118,372号明細書

【特許文献9】

40

50

米国特許第 5 , 9 6 5 , 0 7 2 号明細書
【特許文献 1 0】
米国特許第 5 , 9 9 8 , 3 0 9 号明細書
【特許文献 1 1】
米国特許第 3 , 9 9 1 , 0 1 3 号明細書
【特許文献 1 2】
米国特許第 3 , 9 9 1 , 0 1 4 号明細書
【特許文献 1 3】
米国特許第 4 , 0 1 1 , 1 9 9 号明細書
【特許文献 1 4】
米国特許第 4 , 0 4 8 , 1 4 8 号明細書
【特許文献 1 5】
米国特許第 4 , 0 7 5 , 2 6 2 号明細書
【特許文献 1 6】
米国特許第 4 , 0 8 3 , 8 2 9 号明細書
【特許文献 1 7】
米国特許第 4 , 1 2 2 , 0 7 0 号明細書
【特許文献 1 8】
米国特許第 4 , 1 3 0 , 5 4 5 号明細書
【特許文献 1 9】
米国特許第 4 , 1 5 3 , 7 7 9 号明細書
【特許文献 2 0】
米国特許第 4 , 1 5 9 , 3 6 5 号明細書
【特許文献 2 1】
米国特許第 4 , 1 6 1 , 4 7 0 号明細書
【特許文献 2 2】
米国特許第 4 , 1 6 9 , 9 3 3 号明細書
【特許文献 2 3】
米国特許第 4 , 1 8 4 , 9 9 6 号明細書
【特許文献 2 4】
米国特許第 4 , 1 8 9 , 5 4 9 号明細書
【特許文献 2 5】
米国特許第 4 , 2 1 9 , 4 6 1 号明細書
【特許文献 2 6】
米国特許第 4 , 2 3 2 , 1 4 3 号明細書
【特許文献 2 7】
米国特許第 4 , 2 3 2 , 1 4 4 号明細書
【特許文献 2 8】
米国特許第 4 , 2 4 5 , 0 8 2 号明細書
【特許文献 2 9】
米国特許第 4 , 2 5 6 , 6 2 4 号明細書
【特許文献 3 0】
米国特許第 4 , 2 6 9 , 9 6 5 号明細書
【特許文献 3 1】
米国特許第 4 , 2 7 2 , 6 2 5 号明細書
【特許文献 3 2】
米国特許第 4 , 3 7 0 , 4 6 6 号明細書
【特許文献 3 3】
米国特許第 4 , 3 8 3 , 1 0 5 号明細書
【特許文献 3 4】

10

20

30

40

50

米国特許第 4 , 4 4 7 , 5 9 2 号明細書
【特許文献 3 5】
米国特許第 4 , 5 2 2 , 9 7 4 号明細書
【特許文献 3 6】
米国特許第 4 , 6 1 7 , 3 6 9 号明細書
【特許文献 3 7】
米国特許第 4 , 6 6 4 , 9 7 2 号明細書
【特許文献 3 8】
米国特許第 4 , 6 8 4 , 7 1 2 号明細書
【特許文献 3 9】
米国特許第 4 , 7 2 7 , 1 2 9 号明細書
【特許文献 4 0】
米国特許第 4 , 7 2 7 , 1 3 1 号明細書
【特許文献 4 1】
米国特許第 4 , 7 2 8 , 7 1 4 号明細書
【特許文献 4 2】
米国特許第 4 , 7 4 9 , 7 6 9 号明細書
【特許文献 4 3】
米国特許第 4 , 7 6 2 , 9 0 7 号明細書
【特許文献 4 4】
米国特許第 4 , 7 7 8 , 9 2 7 号明細書
【特許文献 4 5】
米国特許第 4 , 8 1 6 , 5 5 5 号明細書
【特許文献 4 6】
米国特許第 4 , 8 4 9 , 4 9 9 号明細書
【特許文献 4 7】
米国特許第 4 , 8 5 1 , 4 9 6 号明細書
【特許文献 4 8】
米国特許第 4 , 8 5 1 , 4 9 7 号明細書
【特許文献 4 9】
米国特許第 4 , 8 5 7 , 6 2 6 号明細書
【特許文献 5 0】
米国特許第 4 , 8 6 4 , 0 1 3 号明細書
【特許文献 5 1】
米国特許第 4 , 8 6 8 , 2 7 8 号明細書
【特許文献 5 2】
米国特許第 4 , 8 8 2 , 4 1 0 号明細書
【特許文献 5 3】
米国特許第 4 , 9 2 3 , 9 4 7 号明細書
【特許文献 5 4】
米国特許第 4 , 9 9 9 , 4 1 6 号明細書
【特許文献 5 5】
米国特許第 5 , 0 1 5 , 7 2 1 号明細書
【特許文献 5 6】
米国特許第 5 , 0 1 5 , 7 2 2 号明細書
【特許文献 5 7】
米国特許第 5 , 0 2 5 , 0 8 2 号明細書
【特許文献 5 8】
米国特許第 5 , 0 8 6 , 1 5 8 号明細書
【特許文献 5 9】

10

20

30

40

50

米国特許第 5, 102, 935 号明細書

【特許文献 60】

米国特許第 5, 110, 896 号明細書

【特許文献 61】

米国特許第 5, 143, 956 号明細書

【特許文献 62】

米国特許第 5, 710, 237 号明細書

【特許文献 63】

欧州特許出願 356, 226

【特許文献 64】

10

米国特許第 5, 202, 184 号明細書

【特許文献 65】

米国特許第 4, 698, 267 号明細書

【特許文献 66】

米国特許第 4, 729, 921 号明細書

【特許文献 67】

米国特許第 3, 767, 756 号明細書

【特許文献 68】

米国特許第 3, 869, 430 号明細書

【特許文献 69】

20

米国特許第 5, 223, 094 号明細書

【特許文献 70】

米国特許第 5, 314, 742 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

比較的要求の少ない用途のための最も単純な基板は、典型的には、ガラス繊維などの繊維状強化材を充填した、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂から作製される。織物の形態であることが多い、ガラス繊維を、液状エポキシ樹脂に浸して、「プリプレグ」を形成し、これを基板の形態で硬化させる。基板に対する要求が高くなるにつれて、ガラスを、アラミドなどの、より高い弾性率の不溶融性繊維と置換えることができる。しかし、アラミド繊維などの繊維、およびエポキシ樹脂は、著しい量の水分を吸収するので、非常に要求の厳しい回路基板用途に、ともに使用するには不適切なことがある。したがって、吸湿度特性が低下した、改良された回路基板材料が必要である。

30

【0005】

(特許文献 1) は、3 層構造を「積層する」ことによってプリプレグを形成してもよいシートであって、中間層が、合成有機繊維を含有する不織シートであってもよく、2 つの外層が、アラミドまたは他の不溶融性繊維を含有してもよい、シートの準備について記載している。この引例は、2 つの外層が、内層に含有される量より少ない合成有機繊維を含有してもよいことを開示しているが、積層シートが、積層シートの厚さを通して、不均一な分布の合成有機繊維を含有することを言及していない。

40

【0006】

(特許文献 2) は、アラミドおよび LCP (液晶ポリマー) 繊維から不織シートを形成し、圧力下で、このシートを加熱して、LCP 流を作り、次に、熱硬化性樹脂を加えて、プリプレグを形成することによって、プリプレグを形成してもよい、シートの準備について記載している。シートの厚さにわたる LCP 濃度の変化については、述べられていない。

【0007】

(特許文献 3) は、吸水率が低いと報告されている LCP 不織シート (紙) の準備について記載している。他の繊維も、シート中に存在することができる。圧力下で加熱して、シートを部分的に強化した後の製品は、依然として紙状材料のようである。

50

【 0 0 0 8 】

(特許文献 4) は、 L C P およびアラミド繊維から作製され、エポキシ樹脂を含浸させることができ、その後、硬化させる、紙の準備について記載している。結果として生じる基板は、回路基板として使用してもよい。 L C P の、熱および / または圧力下での、熔融または流動については、記載されていない。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、

(a) 短い高引張弾性率繊維を含む、 1 つ以上の不織シートと、 (b) 吸湿率が低い熱可塑性ポリマーを含むシートであって、熱可塑性ポリマーの少なくとも一部が、高引張弾性率繊維の少なくとも一部に結合し、シートの厚さの断面を通して、短い高引張弾性率繊維の総濃度に対する熱可塑性ポリマーの濃度が、シートの外面よりシートの厚さの中心で高いことを特徴とする、シートを含む。

10

【 0 0 1 0 】

1 つ以上のそのようなシートを、未硬化または硬化された熱硬化性樹脂および / または金属シートとともに含有する構造も説明し、これらの構造を含む回路基板も説明する。

【 0 0 1 1 】

そのようなシートおよび構造を作製する方法も説明する。シートは、熱可塑性ポリマーと、 1 以上の短い長さの高引張弾性率繊維を含む 1 つ以上の不織シートとに、制御された熱および圧力を加えることによって作製し、たとえば、

20

短い高引張弾性率繊維の不織布の、少なくとも 2 つの層と、吸湿率が低い熱可塑性樹脂を含有する、少なくとも 1 つの層とを含む、多層の第 2 のシート構造を、第 2 のシート構造の 2 つの外層が不織布である場合、十分な時間、加熱し、圧力を加える工程を含む、第 1 のシート材料を製造する方法であって、

熱可塑性ポリマーの少なくとも大部分が、高引張弾性率繊維の少なくとも一部に結合し、第 1 のシートの断面を通して、第 1 のシートの厚さの中心から、シートの両面へと、高引張弾性率繊維の濃度に対する熱可塑性ポリマーの濃度が低下することを特徴とする方法によって作製する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

ここで、特定の用語を用いる。これらのうちのいくつかを、以下で定義する。

30

【 0 0 1 3 】

「吸湿率が低い熱可塑性ポリマー」 (T P) は、以下で説明される方法で、純粋な熱可塑性ポリマーのシート上で測定したときに、 (熱可塑性ポリマーの重量に基づいて) 1 . 0 重量パーセント未満の水分を吸収する熱可塑性ポリマーを意味する。好ましくは、熱可塑性ポリマーの吸湿率は、約 0 . 5 重量パーセント以下、より好ましくは約 0 . 2 5 重量パーセント以下、特に好ましくは約 0 . 1 0 重量パーセント以下である。

【 0 0 1 4 】

「高引張弾性率繊維」 (H T M F) は、 1 . 1 ツイストマルチプライヤ (t w i s t m u l t i p l i e r) を使用して、 A S T M D 8 8 5 - 8 5 方法に従って測定したときに、引張弾性率が約 1 0 G P a 以上、好ましくは約 5 0 G P a 以上、より好ましくは約 7 0 G P a 以上である、これらの製品形態を意味する。ここでの H T M F は、 3 つすべてが含まれるわけではないことが特に明記されない限り、高引張弾性率繊維、フィブリル、およびフィブリッド (f i b r i d) を含む。

40

【 0 0 1 5 】

T P が繊維状材料に「結合」している (前記サーモトロピック液晶ポリマーが前記 H T M F の一部に結合しているのよう) とは、 T P が、個別の繊維表面の実質的な部分に「くっつき」、接触するか、または個別の繊維をカプセル化することを意味する。繊維に結合している T P の塊 (T P の 1 「片」または連結された網目) の一部である、いかなる T P も、繊維に結合しているとみなされる。好ましくは、 T P は、 T P の熔融または塑性変形

50

(TP の実際の融点より低い温度での流動) によって繊維に結合し、それにより、LCP が HTMF 材料に接触する。たとえば、HTMF と TP との混合物を、加熱し、任意に圧力を加えると、TP が HTMF の周りを流動し、TP の少なくとも一部が HTMF に結合する。

【0016】

「HTMF 不織シートまたはアラミド不織シート」または「HTMF 不織布またはアラミド不織布」は、HTMF (または特にアラミド) 繊維を少なくとも 70 体積パーセント含有する不織シート (または不織布) を意味する。

【0017】

ここでの「不織シート」は、任意の数の異なった方法、たとえば、短繊維 (紙と呼ばれることが多い) のウェットレイ (wet lay)、ドライレイ (dry lay)、フラッシュ紡糸 (flash spun)、溶融紡糸、機械的なニードルフェルト処理 (mechanically needled felt)、スパンレース (spunlace) によって形成された「不織布」を意味する。不織シートの好ましい形態は、米国特許公報 (特許文献 5) および米国特許公報 (特許文献 6) に記載されているように、紙であり、これらの各特許文献の全体を、引用により、ここに援用する。このプロセスは、また、バインダーの任意の使用を含み、そのようなバインダーとしては、アラミドフィブリッドが挙げられるが、これに限定されず、当該産業の範囲内で知られている他のバインダーも、このプロセスで使用してもよい。当該技術の範囲内で周知のドライレイド (Dry-laid) 製造方法は、米国特許公報 (特許文献 7) に記載されており、その全体を引用により、ここに援用する。

【0018】

「繊維」は、長さ、最大断面寸法とを有し、最大断面寸法が、典型的には約 $0.3 \mu\text{m}$ から約 $100 \mu\text{m}$ の範囲内であり、アスペクト比 (長さ / 幅) が 50 である、物体を意味する。

【0019】

ここでの「アラミド繊維」は、アミド (-CONH-) 結合の少なくとも 85% が、2つの芳香環に直接付着している、芳香族ポリアミド繊維を意味する。任意に、添加剤を、アラミドとともに使用し、ポリ繊維 (poly fiber) 構造全体に分散させることができ、また、他のポリマー材料約 10 重量パーセントまでを、アラミドと混合できることがわかっている。アラミドのジアミンと置換された他のジアミン約 10 パーセント、またはアラミドの二酸塩化物と置換された他の二酸塩化物約 10 パーセントを有するコポリマーを使用できることも、わかっている。

【0020】

ここでの「フィブリル」は、直径が約 $0.1 \mu\text{m}$ から約 $25 \mu\text{m}$ 、アスペクト比が 3 から約 100 の繊維状材料を意味する。

【0021】

ここでの「フィブリッド」は、3つの寸法のうちの少なくとも 1つが、最大寸法に対して小さい大きさである、非常に小さい、非粒状の、繊維状またはフィルム状粒子を意味する。これらの粒子は、高剪断下における、非溶媒を使用した、ポリマー材料溶液の沈殿によって、調製する。

【0022】

「LCP」は、米国特許公報 (特許文献 8) に記載されているように、TOT テストでテストしたときに異方性である液晶ポリマーを意味し、その特許文献全体を、引用により、ここに援用する。サーモトロピックは、TOT テストで示されるように、LCP が、溶融してもよく、溶融状態で異方性であることを意味する。

【0023】

ここで用いられるような「アラミドフィブリッド」という用語は、融点または分解点が 320 より高い芳香族ポリアミドの非粒状フィルム状粒子を意味する。アラミドフィブリッドは、典型的には、平均長さが、約 0.2 mm から約 1 mm の範囲内であり、アスペク

ト比が、約 5 から約 10 である。厚さ寸法は、1 マイクロメートルのおよそわずかであり、たとえば、約 0.1 μm から約 1.0 μm である。芳香族ポリアミドに加えて、アラミドフィブリッドは、任意に、染料、顔料、または、米国特許公報（特許文献 9）および米国特許公報（特許文献 10）に記載されているような、いくつかの他の添加剤のうち、1 以上を含んでもよく、これらの各特許文献の全体を、引用により、ここに援用する。

【0024】

ここでの「短繊維」または繊維の「短い長さ」は、アスペクト比が、好ましくは約 2000 未満、より好ましくは約 200 - 1000、さらに好ましくは約 250 - 600 である繊維を意味する。

【0025】

ここでの「粉末」は、アスペクト比が 3 未満の材料を意味する。これらの粒子は、典型的には、最大寸法が約 5 μm から約 1000 μm である。

【0026】

TP または HTMF (a TP or HTMF) などの、ここでの「a」または「an」は、1 以上を意味する。

【0027】

ここでの「含む」は、示されたアイテム（材料）、および他の任意の付加的な材料または組成物が存在してもよいことを意味する。

【0028】

ここで、本発明の好ましい第 1 のシートを作製するための好ましい方法を説明する。

【0029】

1 つの好ましい方法は、2 つの外層と、それらの間の内層とを含む 3 層構造から、第 1 のシートを形成することを含む。

【0030】

内層は、好ましくは、比較的大量の TP を含有する。TP は、フィルム、紙、短繊維、繊維、フィブリッド、フィブリル、もしくは粉末、またはこれらの任意の組合せとして、内層中に存在してもよい。最も好ましくは、TP は、フィルム、紙、または粉末として、内層中に存在する。さらに好ましくは、内層は、TP フィルムまたは TP 粉末を含む。LCP の場合、固体 LCP が、機械的に加工されるときにフィブリル化する傾向があるので、LCP が微粒子形態である場合の上記形態の組合せを使用してもよい。微粒子であるが、上記の微粒子の定義のいずれにも適合しない LCP も、使用してもよい。

【0031】

内層は、また、いくつかの HTMF を含有してもよく、たとえば、内層は、TP 粉末を含有する HTMF 紙であってもよく、TP 粉末は、HTMF 紙を形成した後、HTMF 紙とともに置くか、HTMF 紙に加工する。代わりに、内層は、HTMF と、TP、特に LCP 繊維との両方を含有し、比較的大量の TP が存在する紙であってもよく、または、内層は、TP、特に、LCP 粉末を含有する LCP 紙であってもよい。

【0032】

2 つの外層は、好ましくは HTMF 不織シート、好ましくは HTMF 紙である。それらは、いくつかの比較的 [内層と比較して] 少量の TP を、たとえば、短繊維、フィブリル、および / または粉末の形態で、含有してもよい。内層は、いくつかの HTMF を含有してもよく、外層は、いくつかの TP を含有してもよいが、内層は、外層より TP 濃度が高くなければならない。

【0033】

これらの層はすべて、酸化防止剤、顔料、無機充填剤、および着色剤などの、他のアイテムを含有してもよい。好ましくは、これらの付加的なアイテムのどれも、最終回路基板の全体的な性能に著しく悪影響を及ぼしてはならない。

【0034】

第 1 のシートを作製するための他の好ましいプロセスは、内 (TP リッチ、特に LCP リッチ) 層を、フィルム、紙、織物、構造的一体性のために他の繊維を利用した樹脂リッチ

10

20

30

40

50

シート、または不織詰物 (battling) もしくは不織シートとして、サンドイッチ構造に組入れることを含む。さらに、重量測定供給装置または他の制御計量装置によって、TPを、粉末または他の微粒子形態として、直接、加えることができる。次に、プレス、オートクレーブ、カレンダーロール、またはベルトプレスによって、熱および圧力で、サンドイッチ構造を処理する。樹脂を、溶融物または粉末として、2つの外(繊維リッチ)層の間に挿入し、それをカレンダーロールまたはベルトプレスの入口ニップに導入し、熱および圧力を加える連続プロセスを、想定することができる。各繊維リッチ外層の外側に与えられた真空を用いて、圧力を加える前に、溶融樹脂がシートに流入するのを助け、したがって、濃度勾配を設定してもよい。

【0035】

10

この方法の別の変形例において、すぐ上で説明されたような1つの内層(TPリッチ)および1つの外層(HTMFリッチ)を、まず、ともに結合し、次に、2つのこれらの二層シートを、これらの二層シートの2つの元の「内層」が互いに面するように、順に、ともに結合する。次に、これらの2つの二層シートをともに結合する。本質的に、結合している2つの二層シートの2つの「内層」は、ここで、1つの内層となり、元の外層は、実際には、製造された最終の第1のシートの外層である。

【0036】

典型的には、内層は、好ましくは、3層構造中のHTMFおよびTPの総重量に基づいて、TP約20から約80重量パーセント、より好ましくは約30から約50重量パーセントを含む。HTMF紙の重量は、好ましくは、約15から約200 g/m²である。内層の厚さは、その形態に依存し、たとえば、フィルムは、同等の(g/m²で)紙または粉末より薄い。この構造は、最終の第1のシートが必要な属性を有する限り、3を越える層を有してもよい。

20

【0037】

硬化された、または未硬化の熱硬化性樹脂などの別の樹脂が存在する場合、シートの、TPおよび/またはHTMFを含有する(「純粋な」熱硬化性樹脂のみではない)部分のみが、相対的なTP濃度およびHTMF濃度を測定する目的で、シートの厚さの部分とみなされる。1つ以上の他の樹脂のみが存在する場合(HTMFおよび/またはTPがない)、TPおよび/またはHTMFの比または相対濃度は、ある意味、無意味である。

【0038】

30

好ましい3層構造の断面が、図1に示されている。各図が同じ割合ではなく、そこに示されたアラミド繊維の配向が、必ずしも、実際の配向を表さないが、例示的な目的のためだけであることに留意されたい。図1(構造の厚さを通して非常に拡大して示されている)を参照すると、両方の外層1は、短いHTMF繊維からなるHTMF紙層である。真ん中の内層2は、TPフィルムである。第1のシートを形成するために、たとえば図1に示されたような、3層構造に、十分な時間、熱および圧力を加え、TPの少なくとも一部が、各外層1の一部に流入するようにする。これにより、図2に示されたような第1のシートが形成される。ここで、HTMF紙層3には、TP4が部分的に浸透している。この図において、TPの一部のみが各HTMF層に浸透し、したがって、この第1のシートのTP濃度勾配を形成することに留意されたい。中心の濃度は、100%TPであり、両方の外層3の外面では、TPの濃度は0である。存在するTPの量が十分に少ない場合、単に、HTMF層の空隙を完全に充填するのに十分存在しないことがある。しかし、十分に高い温度を、十分に長い時間、加えると、TPは、シートの厚さを通して、TPおよびHTMFの相対濃度に関して均一なシートを形成するのに十分に流動できることに留意されたい。

40

【0039】

図3は、2つのHTMF紙の外層5と、TP粉末を含む内層6とを有する、別の好ましい3層構造を示す。図4は、熱および圧力を加えることによって、図3の3層構造から形成された第1のシートを示し、HTMF紙層7にTP8が部分的に浸透し、ここで、大部分強化されている。

50

【 0 0 4 0 】

好ましくは、TPの少なくとも一部が、結果として生じる第1のシート中のHTMFの少なくとも一部に結合し、より好ましくは、第1のシート中のTPの大部分（すなわち、半分を越える）が、HTMFの少なくとも一部に結合し、さらに好ましくは、第1のシート中のTPの本質的にすべてが、HTMFの少なくとも一部に結合している。

【 0 0 4 1 】

たとえば、図2において、存在するTPの本質的にすべてが、HTMFに結合し、なぜなら、TPがフィルムとして開始し、これが存在するHTMF紙層の一部に流入したからである。この図において、TPが、ある種の網目として相互に連結し、TPの一部が、HTMFと接触するかHTMFをカプセル化し（HTMFに結合し）、したがって、TPのすべてが、HTMFに結合していることが想定される。一方、図4において、TP粉末粒子の一部が、HTMFに結合しているTPポリマーに連結しないで（おそらく流動しなかった）示され、したがって、これらの非連結粒子は、HTMFに結合しているとみなされない。HTMFに流入しなかったTPは、それらの繊維に結合している。

10

【 0 0 4 2 】

第1のシートにおいて、第1のシートの断面を通して、HTMFの総濃度に対するTPの濃度は、第1のシートの外面より、第1のシートの厚さの中心で、高い。より好ましくは、第1のシートの厚さの中心におけるTPの濃度は、第1のシートの両方の外面より高い。さらに好ましくは、厚さの中心から、いずれかの外面まで測定した場合、TPの濃度は、勾配を示す。勾配は、好ましくは、一般に、中心から外面に減少する関数である。たとえば、勾配は、減少順の段階変化を示してもよいし、連続的に（滑らかに）減少してもよいし、外挿された減少勾配（滑らかな、または段階変化）に沿って、一連の増加および減少を示してもよい。

20

【 0 0 4 3 】

たとえば、図2および図4において、TPの濃度勾配は、滑らかな勾配である必要はない。むしろ、第1のシートについて言及したような勾配は、シートの中心から表面までの厚さ全体にわたっている（熱硬化性樹脂のみを含有する部分を除く）。図2に示されているように、急な濃度変化があってもよい。

【 0 0 4 4 】

好ましい第1のシートにおいて、第1のシートの中心10%（中心の各側5%）におけるTPの濃度は、好ましくは約20%以上、より好ましくは約30%パーセント以上、特に好ましくは約40%以上である。別の好ましいシートにおいて、シートの表面から測定したシートの厚さの10%におけるHTMFの濃度は、100%HTMF（TPなし）であるか、または、好ましくは約50%以上、より好ましくは約75%以上、および特に好ましくは約95%以上である。この段落のパーセンテージはすべて、特定された「厚さ層」中に存在するHTMFおよびTPの総量に基づく、体積による。

30

【 0 0 4 5 】

第1のシートを形成するための条件は、温度（加熱）と、圧力と、加熱および圧力を加える時間との組合せである。一般に、加える温度が高いほど、必要な圧力が小さい、および／または、少ない時間が必要である。圧力が高いほど、必要な温度が低い、および／または、少ない時間が必要である。用いる時間が長いほど、温度が低い、および／または必要であろう圧力が低い。しかし、ほとんどの場合、TPを、少なくとも、その融点近くまで加熱することが必要であろう。温度が高すぎるか、圧力が高すぎるか、時間が長すぎるか、または、これらのいずれかの組合せを用いた場合、TPが、本質的に均一な（シートの厚さを通して）、HTMFを有する組成物を形成するのに十分に流動することがある。この場合、温度および／または圧力を下げなければならない、および／または、時間を短くしなければならない。TPが少なすぎる流動を示した場合、すなわち、基本的に、中心で別個の層のままであった場合、温度および／または圧力を上げなければならない、および／または時間を増加しなければならない。最も重要な変数は、特にTPの融点に近づいた場合、温度であると考えられる。

40

50

【 0 0 4 6 】

より高い温度および圧力の両方を加えるために、さまざまな方法を用いることができる。単純な装置は、熱および圧力を加えてもよい真空バッグである。プレスまたはオートクレーブを使用してもよい。好ましい方法は、ホットロールカレンダー加工およびホットベルトカレンダー加工である。ホットロールまたはホットベルトでの処理（接触）の、温度、圧力、および時間は、かなり十分に制御することができ、第1のシートの最終厚さも同様である。カレンダー加工は、周知の技術であり、たとえば、米国特許公報（特許文献6）を参照されたい。その全体を引用により、ここに援用する。

【 0 0 4 7 】

いかなる、吸湿率が低いTP、たとえば、ペルフルオロ熱可塑性樹脂（perfluorothermoplastics）[たとえば、ポリテトラフルオロエチレン；テトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）などのペルフルオロ（ビニルエーテル）とのコポリマー]、またはエチレン；ポリ（エーテル-エーテル-ケトン）；ポリ（エーテル-ケトン-ケトン）；およびポリ（エーテル-ケトン）；ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレン2,6-ナフタレート）、ポリ（ビスフェノール-Aイソフタレート）、ポリ（ビスフェノール-Aイソフタレート/テレフタレート）などのポリエステル；ポリカーボネート；ポリ4-メチルペンテン；シンジオタクチックポリスチレン；ポリ（アリアルスルフィド）；ポリ（エーテル-イミド）；ポリ（アリアルエーテル）；ならびにLCPが有用である。好ましいTPは、ペルフルオロポリマー、特に上記のもの、LCP、およびポリエステルであり、LCPが特に好ましい。TPの好ましい特性の中に、高融点、低誘電率、および低誘電損失係数がある。

【 0 0 4 8 】

ここで有用なLCPとしては、米国特許公報（特許文献11）、米国特許公報（特許文献12）、米国特許公報（特許文献13）、米国特許公報（特許文献14）、米国特許公報（特許文献15）、米国特許公報（特許文献16）、米国特許公報（特許文献8）、米国特許公報（特許文献17）、米国特許公報（特許文献18）、米国特許公報（特許文献19）、米国特許公報（特許文献20）、米国特許公報（特許文献21）、米国特許公報（特許文献22）、米国特許公報（特許文献23）、米国特許公報（特許文献24）、米国特許公報（特許文献25）、米国特許公報（特許文献26）、米国特許公報（特許文献27）、米国特許公報（特許文献28）、米国特許公報（特許文献29）、米国特許公報（特許文献30）、米国特許公報（特許文献31）、米国特許公報（特許文献32）、米国特許公報（特許文献33）、米国特許公報（特許文献34）、米国特許公報（特許文献35）、米国特許公報（特許文献36）、米国特許公報（特許文献37）、米国特許公報（特許文献38）、米国特許公報（特許文献39）、米国特許公報（特許文献40）、米国特許公報（特許文献41）、米国特許公報（特許文献42）、米国特許公報（特許文献43）、米国特許公報（特許文献44）、米国特許公報（特許文献45）、米国特許公報（特許文献46）、米国特許公報（特許文献47）、米国特許公報（特許文献48）、米国特許公報（特許文献49）、米国特許公報（特許文献50）、米国特許公報（特許文献51）、米国特許公報（特許文献52）、米国特許公報（特許文献53）、米国特許公報（特許文献54）、米国特許公報（特許文献55）、米国特許公報（特許文献56）、米国特許公報（特許文献57）、米国特許公報（特許文献58）、米国特許公報（特許文献59）、米国特許公報（特許文献60）、米国特許公報（特許文献61）、および米国特許公報（特許文献62）に記載されているものが挙げられ、これらの各特許文献の全体を、引用により、ここに援用し、また、（特許文献63）に記載されているものが挙げられる。好ましくは、TP（特にLCP）の融点は、約180 以上、非常に好ましくは250 以上、より好ましくは約300 以上、特に好ましくは約325 以上である。融点は、20 /分の加熱速度で、ASTM D3418-82によって測定する。溶融吸熱のピークが、融点とみなされる。これらの、より高温で溶融するTPにより、反りの可能性を少なくして、たとえばリフローソルダーリングにおいて、回路基板に高温処理を行うこと

ができる。低反りは、回路基板に使用される基板の重要な属性である。別の好ましいＬＣＰの形態は、芳香族ポリエステルまたは芳香族ポリ（エステル－アミド）であり、特に好ましいのは、芳香族ポリエステルである。「芳香族」ポリマーは、主鎖中の原子がすべて、芳香環の一部であるか、またはエステル、アミド、もしくはエーテルなどの、それらの環を連結する官能基である（これらのうちの後者は、使用されるモノマーの一部であってもよい）ことを意味する。芳香環は、アルキル基などの他の基と置換してもよい。いくつかの特に好ましい芳香族ポリエステルＬＣＰは、上記米国特許公報（特許文献６０）および（特許文献６２）に見出されるものである。１を超えるＬＣＰ組成物が、第１のシート中に存在してもよいが、１つが好ましい。

【００４９】

ＴＰは、繊維、短繊維、フィブリッド、またはフィブリルの形態で存在してもよく、また、これらのうちのいずれか１つ以上を不織シートに形成してもよく、他の繊維（たとえば、ＨＴＭＦ）も、不織シート中に存在しても、存在しなくてもよい。「繊維形状」ＬＣＰは、単に、ペレットなどのＬＣＰ片をウェットパルプ化することによって、形成してもよい。たとえば、ペレットを、水分、および必要であれば１つ以上の界面活性剤と混合し、混合物に比較的高い剪断の混合を行う。加えられた剪断が、十分に高ければ、ペレットが、壊れてＬＣＰ繊維状粒子になる。ＬＣＰの他の形態、特に微粒子形態を用いてもよい。

【００５０】

有用なＨＴＭＦとしては、アラミド、ポリ（フェニレンベンゾビスオキサゾール）、ポリ（フェニレンベンゾビスイミダゾール）、ポリ（フェニレンベンゾビスチアゾール）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ＬＣＰ、およびポリイミドなどの有機繊維、また、ガラス繊維、炭化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナおよび他のウイスキー、ならびにウォラストナイトなどの無機繊維が挙げられる。そのような繊維の濃度を計算する場合、存在するこれらのタイプの繊維の全体、たとえば、存在するアラミドおよびポリ（フェニレンベンゾビスオキサゾール）繊維の全体を用いる。好ましい特性の中に、高弾性率、高融点および／または高ガラス転移温度、ならびに低吸湿率がある。

【００５１】

アラミド、ポリ（フェニレンベンゾビスオキサゾール）、ポリ（フェニレンベンゾビスイミダゾール）、ポリ（フェニレンベンゾビスチアゾール）が、好ましいＨＴＭＦであり、アラミドが、より好ましい。有用なアラミドとしては、ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）、ポリ（ｍ－フェニレンイソフタルアミド、およびポリ（ｐ－フェニレン／オキシジアニリンテレフタルアミド）コポリマーが挙げられる。好ましいアラミドは、ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）、ポリ（ｍ－フェニレンイソフタルアミド）であり、ポリ（ｐ－フェニレンテレフタルアミド）が、特に好ましい。さまざまなタイプのアラミド（短）繊維、アラミドフィブリッド、およびアラミドフィブリルの形成の説明は、米国特許公報（特許文献６４）、米国特許公報（特許文献６５）、米国特許公報（特許文献６６）、米国特許公報（特許文献６７）、および米国特許公報（特許文献６８）に見出され、これらの各特許文献の全体を、引用により、ここに援用する。アラミド不織シート、特に紙の形成の説明は、米国特許公報（特許文献６９）および米国特許公報（特許文献７０）に見出され、これらの各特許文献の全体を、引用により、ここに援用する。１を超えるアラミドを含む、１を超えるＨＴＭＦが、第１のシート中に存在してもよい。

【００５２】

一旦、第１のシートを形成すると、第１のシートに熱硬化性樹脂を含浸させてもよい。含浸前、熱硬化性樹脂の、ＬＣＰおよび／またはアラミドへの接着を向上させるように、第１のシートを処理してもよく、たとえば、第１のシートを、プラズマ処理によるコロナ放電によって表面処理してもよい。第１のシートの表面が、通常、ある程度、多孔性であるので（ＴＰによるＨＴＭＦの、不完全コーティング、またはコーティングがないことによる）、（通常）未硬化の液状熱硬化性樹脂が、第１のシートの表面に浸透し、第１のシート上に未硬化の熱硬化性樹脂の外層を形成する。これは、ここで「プリプレグ」と呼ぶ。熱硬化性樹脂を、１つのプリプレグ層上で硬化させてもよいし、または、１を超える層を

10

20

30

40

50

、ともに積重ね、ともに硬化させて、より厚い基板を形成してもよい。ここで、そのような硬化されたシートをすべて、第2のシートと呼ぶ。熱硬化性樹脂を硬化させる前に、銅などの金属を、片面または両面に配置してもよい。これは、ここで「ラミネート」と呼ぶ。好ましい熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、ポリイミド、シアヌル酸エステル(cyanurate esters)、およびビスマレイミド-トリアジン樹脂であり、エポキシ樹脂およびビスマレイミド-トリアジン樹脂が、特に好ましい。

【0053】

第2のシートおよび/またはラミネートから製造された回路基板(プリント配線基板およびプリント回路基板を含む)は、通常、低吸湿率、および/または良好な耐高温性、および/または比較的低い熱膨張係数、および/または低誘電率、および/または低反り、および/または低誘電損失係数、回路基板の特性の優れた組合せを有する。一旦、基板を形成すると、基板を通常の方法で処理して、回路基板を作製してもよい。基板を通常の方法で処理して、レーダドームなどの、有用な複合部品を作製することもできる。

10

【0054】

第1のシートの1つ以上の層を含有する第2のシートは、また、チップパッケージ基板、チップキャリア、およびチップパッケージインターポーザに使用しても、またはそれらとして使用してもよい。

【0055】

第2のシートは、また、他の用途のために、ラミネート中に、他のタイプのシート、たとえばガラス繊維プリプレグまたはRCFと組合せてもよい。たとえば、この「コア化」構造を、チップパッケージングのために、プリント配線基板に使用してもよい。

20

【実施例】

【0056】

次の実施例1-12は、本発明の好ましい実施の形態を例示する。本発明は、これらの実施例1-12に限定されない。

85 および85%湿度における吸湿率の測定方法：同じサンプルの5つの標本(5×5cm)を、空气中、105で、一定の重量に乾燥させ、85 および85%湿度に設定された湿度チャンバ内に配置する。その後、標本の重量増加を毎日測定する。連続3日間の平均重量増加が総重量増加の1%未満である場合、標本は、飽和しているとみなされ、総重量増加をサンプルの元の重量で割り、その結果に100を掛けることによって、平均吸湿率を計算する。

30

【0057】

実施例において、示された以外は、使用されたLCPのすべてが、米国特許公報(特許文献60)の実施例4の組成物のような、すなわち、モル比50/50/70/30/320のヒドロキノン/4,4'-ピフェノール/テレフタル酸/2,6-ナフタレンジカルボン酸/4-ヒドロキシ安息香酸から得られる、組成物を有した。

【0058】

また、ここでの実施例において、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)フィブリッドを、米国特許公報(特許文献6)に記載されたように作製し、その特許文献全体を、引用により、ここに援用する。ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)は、線密度が約0.16テックスであり、長さが約0.67cmであった(商標ケブラー(KEVLAR)(登録商標)49で、本願特許出願人によって販売されている)。

40

【0059】

使用されたポリ(エチレンテレフタレート)(PET)繊維：2.1dpf、長さ6mm、マージ(merge)106A75として、本願特許出願人によって販売されている

【0060】

使用されたガラス繊維：米国80217コロラド州デンバーのジョーンズ・マンビル・カンパニー(Johns Manville Co., Denver, CO)によって製造され、タイプM189として販売されている、Eタイプガラス繊維、直径6.5μmおよび長さ6.4mm。

50

【0061】

使用されたポリ(フェニレンオキシド)(PPE)樹脂は、米国マサチューセッツ州ピッツフィールドのゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Co., Pittsfield, MA)のタイプ63Dであった。

【0062】

使用されたエポキシ樹脂系は、フォーチン・インダストリーズ(Fortin Industries)によって供給されるグレードL-1070であった。

【0063】

(実施例1)

(1) 87重量%のポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)フロック(1フィラメントあたり2.25デニール、切断長さ6.7mm)と、13重量%のポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)フィブリッドとから作製された、形成されたままの紙(坪量68g/m²)。 10

(2) 厚さ56μmのLCPフィルム。フィルムの坪量は78g/m²であった。

(3) 層2と同じ

(4) 層1と同じ。

からなる多層構造を準備し[層(1)および層(4)が外面を形成する]、76.2cm直径ロールカレンダーに、305線cm/分で、ロールを350および幅の263kN/mの圧力にした状態で、通した。結果として生じるシートは、密度が高くなり、ともに結合していた。顕微鏡写真によれば、LCP層が、アラミド紙層に流入し、ほとんど外面まで浸透するが、多層構造の真ん中に少量のLCP樹脂が残ることがわかった。浸透樹脂によってp-アラミド繊維が移動した証拠はなかった。この製品は、坪量が254g/m²であり、厚さが292μmであり、見かけ密度が0.87g/mLであった。この製品の熱膨張係数は、機械(カレンダー)方向で1.80ppm/、横方向で-1.83ppm/であった。 20

【0064】

同じ実験を、183線cm/分のロール速度(言い換えると、熱および圧力を伴った、より長い接触時間)でのみ行くと、LCPが、表面の1つのアラミド繊維の厚さの範囲内まで浸透し、シート中にLCPの本質的に純粋なLCP層が残らなかった。このシート材料の見かけ密度は、0.68g/mLであった。これは、LCP濃度勾配が得られるかどうかを制御する1つの方法を例示する。 30

【0065】

(実施例2)

下記の条件下で、真空プレス内で、LCPブローンフィルム(呼び厚さ30μmおよび平均坪量41g/m²)を、形成された紙(実施例1の層1と同じ、坪量31g/m²)の2つの層の間に積層した。

(a) 真空中で保持した(外部圧力または温度なし)。

(b) 6.9MPaの圧力で、周囲条件から320(5/分)に加熱した。

(c) 320および6.9MPaで、1時間、保持した。

(d) 圧力で、急速に室温に冷却した(水急冷)。 40

【0066】

平均寸法25cm×20cm×185μmおよび平均重量4.7g(坪量100g/m²)のラミネートが製造された。ラミネートは、およそ、60%の紙アラミドおよび40%のLCPであった。

【0067】

上で作製されたラミネートに、当該産業において知られている標準技術を用いて、市販の多官能エポキシ樹脂を予め含浸させた(prepregged)。結果として生じる3成分複合体(紙+LCPフィルム+エポキシ樹脂)の厚さは、235μmであり、平均エポキシ樹脂含有量は、ラミネート全体の46重量%であった。最終ラミネートは、およそ、32重量%のアラミドと、22重量%のLCPフィルムと、46重量%のエポキシ樹脂と 50

を有した。

【0068】

下記の条件下で、真空プレス内で、6のこれらのプリプレグを、2つの銅シート（厚さ17 μm ）の間にさらに積層した。

（a）真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。

（b）6.9 MPaの圧力で、周囲温度条件から200（5 / 分）に加熱した。

（c）200 および6.9 MPaで、1時間、保持した。

（d）圧力で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0069】

ラミネートの平均厚さは、850 μm であった（6プリプレグ+2Cuシート）。銅箔をエッチング除去した後、ラミネートのポリマー部分の特性を測定した。平面における平均熱膨張係数は、約12 ppm / であり、85 および85%湿度における吸湿率は、0.58%であった。 10

【0070】

（比較例A）

カレンダー加工した紙（実施例1の層1と同じ、坪量31 g/m^2 ）に、実施例2のように、市販の多官能エポキシ樹脂を予め含浸させた。

【0071】

下記の条件下で、真空プレス内で、上記プロセスで作製された32のプリプレグを、2つのCuシート（厚さ17 μm ）の間にさらに積層した。 20

（a）真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。

（b）6.9 MPaの圧力で、周囲温度から200（5 / 分）に加熱した。

（c）200 および6.9 MPaで、1時間、保持した。

（d）圧力で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0072】

最終ラミネートのポリマー部分のエポキシ樹脂含有量は、約53%であった。銅箔のエッチング後、ラミネートのポリマー部分の特性を測定した。平面におけるCTEは、約12.9 ppm / であり、85 および85%湿度における吸湿率は、約2.1重量%であった。 30

【0073】

（実施例3）

下記の条件下で、真空プレス内で、LCPブローンフィルム（呼び厚さ30 μm および平均坪量41 g/m^2 ）を、カレンダー加工した紙（実施例1の層1と同じ、坪量31 g/m^2 ）の2つの層の間に積層した。

（a）真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。

（b）6.9 MPaの圧力で、周囲条件から320（5 / 分）に加熱した。

（c）320 および6.9 MPaで、1時間、保持した。

（d）圧力で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0074】

平均寸法25 $\text{cm} \times 20\text{cm} \times 90\mu\text{m}$ および平均重量4.6 g （坪量94 g/m^2 ）のラミネートが製造された。ラミネートは、およそ、60%のアラミドおよび40%のLCPであった。 40

【0075】

ラミネートに、実施例2のように、市販の多官能エポキシ樹脂を予め含浸させた。結果として生じる3成分複合体（アラミド+LCPフィルム+エポキシ樹脂）の厚さは、150 μm であり、平均エポキシ樹脂含有量は、ラミネート全体の25重量%であった。最終ラミネートは、およそ、45重量%のアラミドと、30重量%のLCPフィルムと、25重量%のエポキシ樹脂とを有した。

【0076】

下記の条件下で、真空プレス内で、上記プロセスで作製された6のプリプレグを、2つの 50

Cuシート（厚さ17 μm ）の間にさらに積層した。

（a）真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。

（b）6.9 MPaの圧力で、周囲温度から200（5 / 分）に加熱した。

（c）200 および6.9 MPaで、1時間、保持した。

（d）圧力で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0077】

ラミネートの平均厚さは、600 μm であった（6プリプレグ+2Cuシート）。

【0078】

（実施例4）

下記の条件下で、カレンダー内で、LCPブローンフィルム（呼び厚さ20 μm および平均坪量28 g/m^2 ）を、紙（実施例1の層1と同じ、坪量68 g/m^2 ）の2つの層の間に積層した。 10

2つのアルミニウム箔シートを、光沢のある面を内側にして（非粘着）、3層スタックのアラミド紙層の外側に配置し、結果として生じる5層スタックを、295 および175, 000 N/mの圧力で、カレンダー加工した。

【0079】

ラミネートの平均坪量は、220 g/m^2 であった。ラミネートは、およそ、85重量%のアラミドおよび15重量%のLCPフィルムであった。

【0080】

（実施例5）

下記の条件下で、真空プレス内で、テフロン（Teflon）（登録商標）-PFAフィルム（本願特許出願人から入手可能な、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）とのコポリマー、呼び厚さ12 μm および平均坪量30 g/m^2 ）を、紙（実施例1の層1のマットと同様であるが、坪量31 g/m^2 ）の2つの層の間に積層した。 20

- 真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。

- 6.9 MPaの圧力で、周囲条件から305（5 / 分）に加熱した。

- 1時間、保持した。

- 圧力で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0081】

平均寸法25 $\text{cm} \times 20 \text{ cm} \times 170 \mu\text{m}$ および平均重量4.2 g （坪量90 g/m^2 ）のラミネートが製造された。ラミネートは、およそ、65重量%のアラミドおよび35重量%のテフロン（登録商標）PFAであった。 30

【0082】

これらのラミネートに、実施例2で説明されたように、市販の多官能エポキシ樹脂を予め含浸させた。結果として生じる3成分複合体（紙+PFAフィルム+エポキシ樹脂）の厚さは、220 μm であり、平均エポキシ樹脂含有量は、ラミネート全体の48重量%であった。最終ラミネートは、およそ、34重量%のアラミドと、18重量%のPFAと、48重量%のエポキシ樹脂とを有した。

【0083】

下記の条件下で、真空プレス内で、2つのこれらのプリプレグを、2つの銅シート（厚さ17 μ ）の間にさらに積層した。 40

- 真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。

- 4.1 MPaの圧力で、周囲条件から200（5 / 分）に加熱した。

- 1時間、保持した。

- 圧力で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0084】

平均厚さが330 μm のラミネートが製造された（2プリプレグ+2Cuシート）。

【0085】

（実施例6）

下記の条件下で、真空プレス内で、テフゼル（T e f z e l）（登録商標）フィルム（本願特許出願人から入手可能なテトラフルオロエチレン／エチレンコポリマー、呼び厚さ $25\mu\text{m}$ および平均坪量 $45\text{g}/\text{m}^2$ ）を、アラミド紙（実施例 1 の層 1 と同じ、坪量 $68\text{g}/\text{m}^2$ ）の 2 つの層の間に積層した。

- 真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。
- 6.9MPa の圧力下で、周囲条件から 260 （ 5 / 分）に加熱した。
- 1 時間、保持した。
- 圧力下で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0086】

平均寸法 $25\text{cm} \times 20\text{cm} \times 350\mu\text{m}$ および平均重量 9.4g （坪量 $180\text{g}/\text{m}^2$ ）のラミネートが製造された。ラミネートは、およそ、75% のアラミドおよび 25% のテフゼル（登録商標）であった。

【0087】

上記ラミネートに、当該産業において標準的な技術を用いて、市販の多官能エポキシ樹脂を予め含浸させた。結果として生じる 3 成分複合体（紙 + テフゼル（登録商標） + エポキシ樹脂）の厚さは、 $520\mu\text{m}$ であった。最終ラミネートは、およそ、40 重量 % のアラミドと、13 重量 % のフルオロポリマーと、47 重量 % のエポキシ樹脂とを有した。

【0088】

下記の条件下で、真空プレス内で、2 つの上記プリプレグを、2 つの銅シート（厚さ $17\mu\text{m}$ ）の間にさらに積層した。

- 真空中で保持した（外部圧力または温度なし）。
- 4.1MPa の圧力下で、周囲条件から 200 （ 5 / 分）に加熱した。
- 1 時間、保持した。
- 圧力下で、急速に室温に冷却した（水急冷）。

【0089】

平均厚さが $600\mu\text{m}$ のラミネートが製造された（2 プリプレグ + 2 Cu シート）。

【0090】

（実施例 7）

ポリ（p - フェニレンテレフタルアミド）繊維 2（ 2.00 ）g を、水 2500g とともに、実験用ミキサー（英国パルプ評価装置）内に入れ、3 分間、攪拌した。別に、水性非乾燥（never - dried）ポリ（m - フェニレンイソフタルアミド）フィブリッドスラリー（コンシステンシー 0.43% 、およびショッパ - リーグラ - ショッパ（Shopp - Riegler）のフリーネス（freeness） 330ml ） 69.13g を、水約 2000g とともに、同じタイプの実験用ミキサーに入れ、1 分間、攪拌した。両方の分散系を、ともに、約 $21 \times 21\text{cm}$ のハンドシート（handsheet）モールド内に注ぎ、水約 5000g を加えて、混合した。結果として生じるスラリーは、固体材料の（全固体の）次のパーセンテージを有した。

ポリ（m - フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド 13 %

ポリ（p - フェニレンテレフタルアミド）フロック 87 %

ウェットレイド（wet - laid）シートが形成された。このシートを、2 片の吸取り紙の間に配置し、ローリングピンを使用して手でクーチし（hand couched）、ハンドシートドライヤ内で、約 190 で、乾燥させた。乾燥したシートの坪量は、約 $53.0\text{g}/\text{m}^2$ であった。別の（第 2 の）ハンドシートを、上記のとおり準備した。乾燥後のその坪量は、 $52.4\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0091】

ポリ（p - フェニレンテレフタルアミド）繊維 2（ 2.00 ）g を、水 2500g とともに、実験用ミキサー（英国パルプ評価装置）内に入れ、3 分間、攪拌した。別に、水性非乾燥ポリ（m - フェニレンイソフタルアミド）フィブリッドスラリー（コンシステンシー 0.43% 、およびショッパ - リーグラ - ショッパのフリーネス 330ml ） 69.13g を、40 メッシュ微粒子 LCP 2.25 g および水約 2000g とともに、同じタイプの実験

用ミキサーに入れ、1分間、攪拌した。両方の分散系を、ともに、約 $21 \times 21 \text{ cm}$ のハンドシートモールド内に注ぎ、水約 5000 g を加えて、混合した。結果として生じるスラリーは、固体材料の（存在する固体の）次のパーセンテージを有した。

ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド 6.5 %

ポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）フロック 43.5 %

微粒子 LCP 50 %

ウェットレイドシートが形成された。このシートを、2 片の吸取り紙の間に配置し、ローリングピンを使用して手でクーチし、ハンドシートドライヤ内で、約 190 で、乾燥させた。シートの坪量は、約 98.3 g/m^2 であった。

その後、3 つの、形成され、乾燥したシート（微粒子 LCP がない 2 つのシート、および微粒子 LCP を有する 1 つのシート）をすべて、微粒子 LCP を有するシートを内層として使用し、微粒子 LCP がないシートを外層として使用しながら、約 350 および線圧力約 3000 N/cm で、直径約 20.3 cm の 2 つの金属ロール間で、ともに、カレンダー加工した。最終カレンダーシートは、坪量が約 204 g/m^2 であり、厚さが約 $234 \mu\text{m}$ であり、密度が約 0.87 g/cm^3 であり、真ん中で LCP の濃度が最大であり、シートの外面に事実上 LCP がなかった。

【0092】

40 メッシュ微粒子 LCP は、モル比 50 / 50 / 85 / 15 / 320 のヒドロキノン / 4,4'-ビフェノール / テレフタル酸 / 2,6-ナフタレンジカルボン酸 / 4-ヒドロキシ安息香酸から得られる、米国特許公報（特許文献 60）の実施例 9 の組成物を有し、かつ、30 重量 % のガラス繊維も含有し、液体 N_2 も存在するハンマーミル内で樹脂ペレットの形態（直径および長さが約 1 / 8 インチの直円柱）である LCP を、粗く粉碎し、粗い（約 10 メッシュ）排出スクリーンを使用することによって、準備した。次に、粗くカットされた樹脂を、付加的な液体 N_2 を有するハンマーミル内に戻し、最終製品を 40 メッシュスクリーンに通した。

【0093】

（比較例 B）

ポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）繊維（実施例 7 を参照）2（2.00） g を、水 2500 g とともに、実験用ミキサー（英国パルプ評価装置）内に入れ、3 分間、攪拌した。別に、水性非乾燥ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド（実施例 7 を参照）スラリー（コンシステンシー 0.43 %、およびショッパー-リーグラのフリーネス 330 ml ）69.13 g を、LCP 粉末 2.25 g および水約 2000 g とともに、同じタイプの実験用ミキサーに入れ、1 分間、攪拌した。両方の分散系を、ともに、約 $21 \times 21 \text{ cm}$ のハンドシートモールド内に注ぎ、水約 5000 g を加えて、混合した。結果として生じるスラリーは、固体材料の（全固体のパーセントとして）次のパーセンテージを有した。

ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド 6.5 %

ポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）フロック 43.5 %

LCP 粉末 50 %

ウェットレイドシートが形成された。このシートを、2 片の吸取り紙の間に配置し、ローリングピンを使用して手でクーチし、ハンドシートドライヤ内で、約 190 で、乾燥させた。その後、約 350 および線圧力約 3000 N/cm で、直径約 20.3 cm の 2 つの金属ロール間で、シートをカレンダー加工した。最終シートは、坪量が約 94.6 g/m^2 であり、厚さが約 $104 \mu\text{m}$ であり、密度が約 0.91 g/cm^3 であり、構造全体を通して LCP の分布が均一であった。

【0094】

（実施例 8）

ポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）繊維（0.84 g ）を、水 2500 g とともに、実験用ミキサー（英国パルプ評価装置）内に入れ、3 分間、攪拌した。別に、水性非乾燥ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッドスラリー（コンシステンシー 0

． 4 3 %、およびショッパ－・リーグラ－のフリーネス 3 3 0 m l) 6 5 . 1 2 g を、P E T フロック 1 . 6 8 g および水約 2 0 0 0 g とともに、同じタイプの実験用ミキサーに入れ、1 分間、撹拌した。両方の分散系を、ともに、約 2 1 × 2 1 c m のハンドシートモールド内に注ぎ、水約 5 0 0 0 g を加えて、混合した。結果として生じるスラリーは、固体材料の (全固体の) 次のパーセンテージを有した。

ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド) フィブリッド 1 0 %

ポリ (p - フェニレンテレフタルアミド) フロック 3 0 %

P E T フロック 6 0 %

ウェットレイドシートが形成された。このシートを、2 片の吸取り紙の間に配置し、ローリングピンを使用して手でクーチし、ハンドシートドライヤ内で、約 1 9 0 ° で、乾燥させた。乾燥したシートの坪量は、約 6 7 . 0 g / m² であった。このシートを、実施例 2 で説明されたカレンダー加工したアラミド紙の 2 つのシートの間に配置し、次のサイクルで、プラテンプレス内でともに圧縮した。

10

2 6 6 - 0 . 2 1 M P a - 2 分 > > 2 6 6 - 1 5 . 9 M P a - 2 分 > > 9 3 - 1 5 . 9 M P a - 2 分

最終シートは、坪量が 1 3 5 g / m² であり、厚さが 0 . 1 6 2 m m であり、密度が 0 . 8 3 g / c m³ であり、光学顕微鏡を使用して観察すると、シートの (厚さの) 中心でポリ (エチレンテレフタレート) の濃度が最大であり、外面に事実上 P E T がなかった。

【 0 0 9 5 】

(実施例 9)

20

ガラス繊維 (1 . 2 6 g) を、水性非乾燥ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド) フィブリッドスラリー (コンシステンシー 0 . 4 3 %、およびショッパ－・リーグラ－のフリーネス 3 3 0 m l) 1 8 . 0 6 g、最終スクリーンが 4 0 メッシュではなく 3 0 メッシュであった以外は実施例 7 のように準備された 3 0 メッシュハンマーミリングされた L C P パルプ 2 . 5 2 g とともに、実験用ミキサー (英国パルプ評価装置) 内に入れた。この L C P 組成物は、米国特許公報 (特許文献 6 0) の実施例 4 のものであり、水約 2 0 0 0 g と、1 分間、撹拌した。この分散系を、約 2 1 × 2 1 c m のハンドシートモールド内に注ぎ、付加的な水約 5 0 0 0 g と混合した。結果として生じるスラリーは、固体材料の (全固体の) 次のパーセンテージを有した。

ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド) フィブリッド 1 0 %

30

ガラス繊維 3 0 % ;

L C P パルプ 6 0 %

ウェットレイドシートが形成された。このシートを、2 片の吸取り紙の間に配置し、ローリングピンを使用して手でクーチし、ハンドシートドライヤ内で、約 1 9 0 ° で、乾燥させた。2 つの他のハンドシートを、同じ手順であるが、ガラス繊維 3 . 5 0 g および上記フィブリッドスラリー 1 4 6 . 5 g を、それらの各々に使用して、準備した。3 つのシート (L C P パルプを有するシートが真ん中) をすべて、次のサイクルで、プラテンプレス内でともに圧縮した。

3 4 9 - 0 . 2 1 M P a - 2 分 > > 3 4 9 - 1 5 . 9 M P a - 2 分 > > 1 4 9 - 1 5 . 9 M P a - 2 分

40

【 0 0 9 6 】

最終シートは、坪量が 3 2 5 g / m² であり、厚さが 0 . 3 8 2 m m であり、密度が 0 . 8 5 g / c m³ であり、光学顕微鏡による観察に基づいて、シートの (厚さの) 中心で L C P の濃度が最大であり、外面に事実上 L C P がなかった。

【 0 0 9 7 】

(実施例 1 0)

ガラス繊維 (1 . 2 6 g) を、水性非乾燥ポリ (m - フェニレンイソフタルアミド) フィブリッドスラリー (コンシステンシー 0 . 4 3 %、およびショッパ－・リーグラ－のフリーネス 3 3 0 m l) 1 4 6 . 5 g、粉末 P P E 2 . 3 1 g、および水約 2 0 0 0 g とともに、実験用ミキサー (英国パルプ評価装置) 内に入れ、1 分間、撹拌した。この分散系

50

を、約 $21 \times 21 \text{ cm}$ のハンドシートモールド内に注ぎ、付加的な水約 5000 g と混合した。結果として生じるスラリーは、固体材料の（全固体の）次のパーセンテージを有した。

ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド 10%

ガラス繊維 30%

PPE樹脂 60%

ウェットレイドシートが形成された。このシートを、2 片の吸取り紙の間に配置し、ローリングピンを使用して手でクーチし、ハンドシートドライヤ内で、約 190°C で、乾燥させた。2 つの他のハンドシートを、同じ手順であるが、ガラス繊維 3.36 g および上記フィブリッドスラリー 195.3 g を、それらの各々に使用して、準備した。3 つのシート（PPE樹脂を有するシートが真ん中）をすべて、次のサイクルで、プラテンプレス内でともに圧縮した。

$327^\circ\text{C} - 0.21 \text{ MPa} - 1 \text{ 分} >> 327^\circ\text{C} - 5.3 \text{ MPa} - 2 \text{ 分} >> 149^\circ\text{C} - 15.9 \text{ MPa} - 2 \text{ 分}$

【0098】

最終シートは、坪量が 312 g/m^2 であり、厚さが 0.428 mm であり、密度が 0.73 g/cm^3 であり、光学顕微鏡による観察に基づいて、シートの（厚さの）中心で PPE樹脂の濃度が最大であり、両方の外面にほとんど PPE樹脂がなかった。

【0099】

（実施例 11）

本願特許出願人から入手可能な、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）とのテフロン（登録商標）ポリマーのペレットを、プレートタイプ C-2976-A を備えた 30.5 cm 直径スプラウト-ワルドロン（Sprout-Waldron）モデル 12-2 単一回転円板精製機上で、1 パスで、約 $25 \mu\text{m}$ のプレート間の間隙、約 80 g/分 の供給速度で、ペレット 1 kg あたり水約 4 kg の量の水を連続的に加えて、精製した。これをストックの準備に使用した。ストックの 2 つのバッチを準備した。第 1 のバッチのスラリーは、固体材料の（全固体のパーセントとして）次のパーセンテージを有した。

ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド（ショッパー-リーグラのフリーネス 240 ml ） 10%

ポリ（*p*-フェニレンテレフタルアミド）フロック 90%

第 2 のバッチのスラリーは、固体材料の（全固体のパーセントとして）次のパーセンテージを有した。

ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド（ショッパー-リーグラのフリーネス 240 ml ） 8%

PFA 92%

傾斜ワイヤ製紙機械上で、第 1 のバッチのスラリーを一次ヘッドボックス内に供給し、第 2 のバッチからのスラリーを二次ヘッドボックス内に供給して、2 層形成を行った。一次ヘッドボックス内のヘッドボックスコンシステンシーは、約 0.01% であり、二次ヘッドボックス内のヘッドボックスコンシステンシーは、約 0.1% であった。形成は、約 24 m/分 の速度で行い、形成された 2 層紙の坪量は、約 55.3 g/m^2 であり、第 1 の層（ポリ（*m*-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッドを有する）の坪量は、約 28.1 g/m^2 であり、第 2 の層（PFA を有する）の坪量は、約 27.2 g/m^2 であった。形成された紙を、2 つの層で、PFA リッチ層が真ん中で対面した状態で、カレンダー加工した。カレンダー加工は、直径 20 cm の 2 つの金属ロール間で行った。ロール温度は約 300°C であり、線圧力は約 1300 N/cm であり、速度は約 5 m/分 であった。カレンダー加工した紙は、坪量が約 91.2 g/m^2 であり、厚さが約 0.128 mm であり、密度が約 0.72 g/cm^3 であり、光学顕微鏡で観察すると、シートの（厚さの）中心で PFA の濃度が高く、外面で PFA の濃度が低かった。当該産業において知られている標準技術を用いて、この紙に、上記の市販の多官能エポキシ樹脂を予め含有させた。プ

10

20

30

40

50

リブレグのエポキシ樹脂含有量は、約 37 重量%であった。実施例 2 で説明された条件下で、真空プラテンプレス内で、プリブレグ材料の 1 層、2 層、および 16 層を含有する最終の銅被覆ラミネートを製造した。これらのラミネートは、ポリマー成分（しかし銅を含まない）の総重量に基づいて、PFA 約 28 重量%、アラミド成分約 35 重量%、およびエポキシ樹脂約 37 重量%を有した。

【0100】

（実施例 12）

LCP のペレットを、プレートタイプ 16808 を備えた 91.4 cm 直径スプラウト・ワルドロンモデル 36-2 単一回転円板精製機で、約 1.5 kg / 分の供給速度で、ペレット 1 kg あたり水約 98.8 kg の量の水を加えて、精製した。1 回目のパス後、製造されたパルプを、約 0.8 重量%のコンシステンシーに希釈し、2 回目、約 0.25 mm のプレート間の間隙で精製機にスラリーを二重再循環させて、精製した。精製された LCP パルプを、幅 0.36 mm のスロットを有するアールストロム F1 マスター・スクリーン（Ahlstrom F1 Master Screen）でスクリーニングした。このストックの 2 つのバッチを準備した。第 1 のバッチのスラリーは、固体材料の（全固体のパーセントとして）次のパーセンテージを有した。

ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド（ショッパー・リーグラのフリーネス 240 ml）15%

ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）フロック 85%

第 2 のバッチのスラリーは、固体材料の（全固体のパーセントとして）次のパーセンテージを有した。

ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッド（ショッパー・リーグラのフリーネス 240 ml）10%

LCP パルプ 90%。

傾斜ワイヤ製紙機械上で、第 1 のバッチのスラリーを一次ヘッドボックス内に供給し、第 2 のバッチからのスラリーを二次ヘッドボックス内に供給して、2 層形成を行った。一次ヘッドボックス内のヘッドボックスコンシステンシーは、約 0.01% であり、二次ヘッドボックス内のヘッドボックスコンシステンシーは、約 0.1% であった。形成は、約 30 m / 分の速度で行った。形成された 2 層紙の坪量は、約 46.10 g / m² であり、第 1 の層（ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）フィブリッドを有する）の坪量は、約 29.4 g / m² であり、第 2 の層（LCP を有する）の坪量は、約 16.7 g / m² であった。この紙を、2 つの層で、LCP リッチ層が真ん中で対面した状態で、カレンダー加工した。カレンダー加工は、直径各 86 cm の 2 つの金属ロール間で、2 パスで行った。第 1 のパスの間、ロール温度は約 340 であり、線圧力は約 7300 N / cm であり、速度は約 30 m / 分であった。第 2 のパスの間、ロール温度は 60 であり、ニップ前にオープン内で約 200 の温度にシートを加熱し、線圧力は約 7600 N / cm であり、速度は約 15 m / 分であった。カレンダー加工した紙は、坪量が約 94.6 g / m² であり、厚さが約 0.104 mm であり、密度が約 0.91 g / cm³ であり、光学顕微鏡を使用して観察すると、シートの中心で LCP の濃度が高く、外面で LCP の濃度が低かった。

【0101】

この紙の両面を、パワー密度約 490 ダイン、および電極下での滞留時間約 0.42 秒で、コロナ処理した。当該産業において知られている標準技術を用いて、コロナ処理した紙に、上記の市販の多官能エポキシ樹脂を予め含有させた。プリブレグのエポキシ樹脂含有量は、約 40 重量%であった。実施例 2 で説明された条件下で、真空プラテンプレス内で、プリブレグ材料の 1 層、2 層、および 16 層を含有する最終の銅被覆ラミネートを製造した。これらのラミネートは、ラミネート中のポリマー材料（銅を含まない）の総重量に基づいて、LCP 約 20 重量%、アラミド成分約 40 重量%、およびエポキシ樹脂約 40 重量%を有した。

【0102】

（実施例 13）

ＬＣＰのストランドカットペレットを、プレートを備えた３０．５ｃｍ直径スプラウト・ワルドロンタイプＣ－２９７６－Ａ単一回転円板精製機上で、１パスで、約２５μｍのプレート間の間隙、約６０ｇ／分の供給速度で、ペレット１ｋｇあたり水約４ｋｇの量の水を連続的に加えて、精製した。このＬＣＰパルプを、バンタム（Ｂａｎｔａｍ）（登録商標）マイクロパルベライザー（Ｍｉｃｒｏｐｕｌｖｅｒｉｚｅｒ）、モデルＣＦで、さらに精製し、６０メッシュスクリーンに通した。ＬＣＰパルプとＰＰＴＡとを混合することによって、スラリーを調製した。結果として生じるスラリーは、固体材料の（全固体のパーセントとして）次のパーセンテージを有した。

ＬＣＰパルプ ９０％

ＰＰＴＡフロック １０％

【０１０３】

水平型通気（ｔｈｒｕ－ａｉｒ）乾燥機を備えたロトニア（Ｒｏｔｏｎｉｅｒ）（ロトフォーマー（Ｒｏｔｏｆｏｒｍｅｒ）とフォードリニア（Ｆｏｕｒｄｒｉｎｉｅｒ）との組合せ）製紙機械上で、スラリーから連続シート（１）を形成した。

ヘッドボックスコンシステンシーは、約０．０１％であり、形成速度は、約５ｍ／分であり、乾燥セクション内の空気の温度は、約３３８　であった。シート（１）は、坪量が６８．１ｇ／ｍ^２であり、厚さが０．４４３ｍｍであり、見かけ密度が０．１５５ｇ／ｍｌであった。

【０１０４】

ＰＰＴＡフロックのみを含有するスラリーから、同じ製紙機械上で、連続シート（２）を形成した。金属カレンダーロール（直径約１５ｃｍ）を、乾燥セクションとワインドアップスタンドとの間に配置し、それにより、１工程のインライン形成およびカレンダー加工を行った。ヘッドボックスコンシステンシーは、約０．０１％であり、線速度は、約５ｍ／分であり、乾燥セクション内の空気の温度は、約１８０　であり、カレンダーの作業ロールの温度は、約３５０　であり、ニップの線圧力は、約１０００Ｎ／ｃｍであった。

シート（２）は、坪量が９５．６ｇ／ｍ^２であり、厚さが０．１０６ｍｍであり、見かけ密度が０．９０ｇ／ｍｌであった。

【０１０５】

２５×２１ｃｍ片を、シート（１）からカットし、離型剤（ケム－トレンド・インコーポレイテッド（Ｃｈｅｍ－Ｔｒｅｎｄ　Ｉｎｃ．）によって販売されるモノ－コート（Ｍｏｎｏ－Ｃｏａｔ）（登録商標）３２７Ｗ）で処理したアルミニウム箔で両面を被覆し、プラテンプレスＭＴＰ－２０（テトラヘドロン・アソシエイツ・インコーポレイテッド（Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ　Ａｓｓｏｃｉａｔｅｓ，Ｉｎｃ．）によって販売される）内に、厚さ各１ｍｍの、２つの真鍮カバープレート間に配置した。このシートを、次の条件下で、プレス内で圧縮した。

温度３５０　、圧力４３０ｋＰａ、１分間、

４３０ｋＰａの一定の圧力で１５０　に冷却

圧縮シート（１）は、厚さが０．０５６ｍｍであり、見かけ密度が１．２２ｇ／ｍｌであった。

【０１０６】

圧縮シート（１）の２５×２１ｃｍ片を、シート（２）の２つの２５×２１ｃｍ片の間に配置した。この３層構造を、上記のように、離型剤で処理したアルミニウム箔で両面を被覆し、プラテンプレス内に、２つの真鍮カバープレート間に配置した。３層の積層は、次の条件下で行った。

温度３５０　、圧力１７０ｋＰａ、１分間、

１７０ｋＰａの一定の圧力で１５０　に冷却

最終シートは、坪量が２５９ｇ／ｍ^２であり、厚さが０．２５３ｍｍであり、見かけ密度が１．０２ｇ／ｍｌであり、光学顕微鏡で観察すると、シートの（厚さの）中心でＬＣＰの濃度が最大であり、両方の外面にほとんどＬＣＰがなかった。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

【図 1】熱および圧力を加える前の、2つの、外側の、短い高引張弾性率繊維（H T M F）の不織層と、熱可塑性樹脂（T P）フィルムの内層とから作製された、典型的な3層構造を示す。

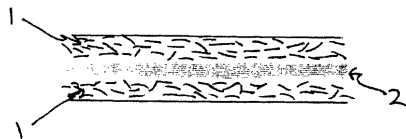
【図 2】熱および圧力を加えることにより、存在する T P が、存在する H T M F の一部の「間に」部分的に流動した後の、図 1 の 3 層構造を示す。

【図 3】熱および圧力を加える前の、2つの外側の H T M F 不織層と、T P 粉末を含有する内層とから作製された 3 層構造を示す。

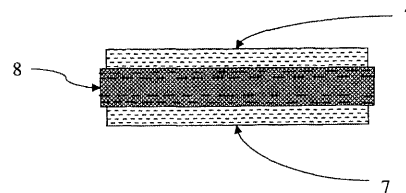
【図 4】熱および圧力を加えることにより、存在する T P が、存在する H T M F の一部の「間に」部分的に流動した後の、図 3 の 3 層構造を示す。

10

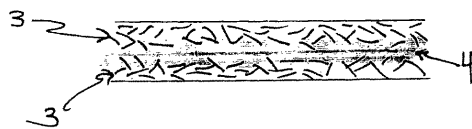
【 図 1 】



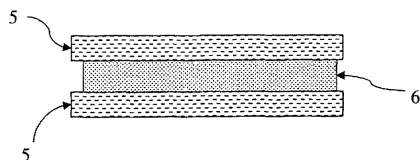
【 図 4 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022020 A2

- (51) International Patent Classification: **H05K 1/00**
- (21) International Application Number: PCT/US02/27546
- (22) International Filing Date: 29 August 2002 (29.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/315,885 30 August 2001 (30.08.2001) US
- (71) Applicant: **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY** [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).
- (72) Inventors: **SAMUELS, Michael, R.**; 5116 New Kent Road, Wilmington, DE 19808 (US); **KAHN, Subhotosh**; 1100 Goswick Ridge Road, Midlothian, VA 23114 (US); **MIKHAIL, Levit, R.**; 1018 Baldwin Road, Richmond, VA 23229 (US).
- (74) Agent: **JARNHOLM, Arne, R.**; E.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

(54) Title: SHEET MATERIAL ESPECIALLY USEFUL FOR CIRCUIT BOARDS

WO 03/022020 A2



(57) Abstract: A sheet comprising thermoplastic polymer (TP) and short high tensile modulus fibers, in which the concentration of TP in the middle of the sheet is higher than at the surface of the sheet, useful for making prepregs with a thermoset resin.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

TITLE

SHEET MATERIAL ESPECIALLY USEFUL FOR CIRCUIT BOARDS

5 FIELD OF INVENTION

 The field of invention relates to sheets comprising
a thermoplastic polymer having low moisture absorption,
and high tensile modulus fibers, prepregs made therefrom,
substrates for circuit boards and other devices made
10 therefrom, and methods for making the foregoing.

BACKGROUND

 Circuit boards are important items of commerce,
being used in virtually every electronic device. The
15 "board" or supporting member of a circuit board and other
electronic devices (such as the interposer in a flip-chip
package) is an important component of such devices, and
properties of the materials used to make such boards are
important to the functioning of the electronic or
20 electrical circuit. As electronic components have become
more sophisticated, the demands placed upon the materials
used for boards have increased. For example, for many
applications it is preferred that the board have a
coefficient of expansion which matches those of the chips
25 mounted on the board, and/or that the board have a low
dielectric constant and a low dissipation factor,
especially when high frequency devices are mounted on the
board. These three factors are often adversely affected
by the absorption of moisture by the board materials,
30 which changes the dimensions of the board and/or changes
the dielectric constant and dissipation factor of the
board itself, and/or causes warpage.

 The simplest boards for relatively nondemanding
applications are typically made from a thermoset resin

WO 03/022020

PCT/US02/27546

such as an epoxy filled with a fibrous reinforcement such as glass fiber. The glass fiber, often in the form of a woven fabric, is saturated with liquid epoxy resin to form a "prepreg", which is cured in the form of a board.

5 As the demands on boards increase, the glass may be replaced by a higher modulus infusible fiber such as an aramid. However, fibers such as aramid fibers, and epoxy resins, absorb significant amounts of moisture, and so are sometimes unsuitable for use together in highly

10 demanding circuit board uses. Thus, there is a need for improved circuit board materials having reduced moisture absorbance properties.

Japanese Patent Application 2000-334871 describes the preparation of a sheet from which a prepreg may be

15 formed by "laminating" a three-layer structure in which the middle layer may be a nonwoven sheet containing synthetic organic fiber and the two outer layers may contain aramids or other infusible fibers. While this reference discloses that the two outer layers may contain

20 synthetic organic fiber in an amount less than that contained in the inner layer, no mention is made that the laminated sheet contain a nonuniform distribution of synthetic organic fiber through the thickness of the laminated sheet.

25 Japanese Patent Application 11-117184 describes the preparation of a sheet from which a prepreg may be formed by forming a nonwoven sheet from aramid and LCP (liquid crystal polymers) fibers, heating the sheet under pressure to make the LCP flow, and then adding a

30 thermoset resin to form a prepreg. Nothing is said about variation of the LCP concentration across the thickness of the sheet.

Japanese Patent Application 9-21089 describes the preparation of an LCP nonwoven sheet (paper) which is

WO 03/022020

PCT/US02/27546

reported to have low water absorption. Other fibers can also be present in the sheet. The product, after being heated under pressure to partially consolidate the sheet, is apparently still a paper-like material.

5 Japanese Patent Application 11-229290 describes the preparation of a paper made from LCP and aramid fibers which can be impregnated with an epoxy resin which is then cured. The resulting board may be used as a circuit board. No melting or flow under heat and/or pressure of
10 the LCP is described.

SUMMARY OF INVENTION

Our invention includes:

A sheet comprising (a) one or more nonwoven sheets
15 comprising short high tensile modulus fibers, and (b) thermoplastic polymer having low moisture absorption; wherein at least a portion of said thermoplastic polymer is bound to at least some of said high tensile modulus fibers; and through a cross section of the thickness of
20 said sheet, a concentration of said thermoplastic polymer, relative to a total concentration of said short high tensile modulus fibers is greater at a center of thickness of the sheet than at an outer surface of the sheet.

25 Structures containing one or more of such sheets together with uncured or cured thermoset resins and/or metal sheets are also described, as are circuit boards comprising these structures.

Also described are processes for making such sheets
30 and structures. The sheets are made by subjecting the thermoplastic polymer and one or more nonwoven sheets comprising one or more of short lengths of high tensile modulus fibers to controlled heat and pressure, such as:

WO 03/022020

PCT/US02/27546

A process for the production of a first sheet material, comprising, heating and applying pressure for a sufficient amount of time to a multilayer second sheet structure, comprising, at least two layers of a nonwoven fabric of short high tensile modulus fibers, and at least one layer containing a thermoplastic with low moisture absorption, provided that the two outer layers of said second sheet structure are said nonwoven fabric, to produce said first sheet material in which:

at least a major portion of said thermoplastic polymer is bound to at least some of said of high tensile modulus fibers; and

through a cross section of said first sheet, from the center of thickness of said first sheet to both of the surfaces of said sheet, a concentration of said thermoplastic polymer relative to a concentration of high tensile modulus fibers, decreases.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 shows a typical three layer structure made from two outer short high tensile modulus fiber (HTMF) nonwoven layers and a thermoplastic (TP) film inner layer before being subjected to heat and pressure.

Figure 2 shows the three layer structure of Figure 1 after being subjected to heat and pressure to cause the TP present to partially flow "in between" some of the HTMF present.

Figure 3 shows a three-layer structure made from two outer HTMF nonwoven layers and an inner layer which contains TP powder before being subjected to heat and pressure.

Figure 4 shows the three-layer structure of Figure 3 after being subjected to heat and pressure to cause the

WO 03/022020

PCT/US02/27546

TP present to partially flow "in between" some of the HTMF present.

DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

5 Herein certain terms are used. Some of these are defined below.

By a "thermoplastic polymer having low moisture absorption" (TP) is meant a thermoplastic plastic polymer which absorbs less than 1.0 weight percent moisture
10 (based on the weight of the thermoplastic polymer) when measured on a sheet of pure thermoplastic polymer by the method described below. Preferably the moisture absorption of the thermoplastic polymer is about 0.5 weight percent or less, more preferably about 0.25 weight
15 percent or less, and especially preferably about 0.10 weight percent or less.

By "high tensile modulus fibers" (HTMF) are meant these product forms having a tensile modulus of about 10 GPa or more, preferably about 50 GPa or more, more
20 preferably about 70 GPa or more, when measured in accordance with ASTM D885-85 method, using a 1.1 twist multiplier. HTMF herein include high tensile modulus fibers, fibrils and fibrils, unless it is specifically indicated not all three are included.

25 By a TP being "bound" to a fiber-like material (as in said thermotropic liquid crystalline polymer is bound to at some of said of HTMF) is meant that the TP is "sticking to", contacting over a substantial part of an individual fiber surface, or encapsulating individual
30 fibers. Any TP which is part of a mass (single "piece" or connected network of TP) of TP which is bound to a fiber is considered bound to fiber. Preferably the TP is bound to the fiber by melting or plastic deformation (flow at a temperature below the actual melting point of

WO 03/022020

PCT/US02/27546

the TP) of the TP that causes the LCP to contact the HTMF material. For example heating and optionally applying pressure to a mixture of an HTMF and a TP, will cause the TP to flow around the HTMF and result in at least part of the TP being bound to the HTMF.

By "nonwoven HTMF or aramid sheet" or "nonwoven HTMF or aramid fabric" is meant a nonwoven sheet (or fabric) that contains at least 70 percent by volume of HTMF (or specifically aramid) fiber.

By "nonwoven sheet" herein is meant a nonwoven "fabric" formed by any number of different methods, for example wet lay of short fibers (often called a paper), dry lay, flash spun, melt spun, mechanically needled felt, spunlaced. A preferred form of nonwoven sheet is a paper as described in U.S. Patent Nos. 4,886,578 and 3,756,908, each of which is hereby incorporated by reference in its entirety. This process also includes the optional use of a binder, wherein such binders include, but are not limited to, aramid fibrils as other binders known within the industry may also be used in the process. Dry-laid methods of manufacturing which are well known within the art are described by U.S. Patent No. 3,620,903, which is hereby incorporated by reference in its entirety.

By "fiber" is meant an object having a length and a maximum cross-sectional dimension, the maximum cross sectional dimension typically being in the range of about 0.3 μm to about 100 μm and an aspect ratio (length/width) of ≥ 50 .

By "aramid fiber" herein is meant aromatic polyamide fiber, wherein at least 85% of the amide (-CONH-) linkages are attached directly to two aromatic rings. Optionally, additives can be used with the aramid and dispersed throughout the polyfiber structure, and it has

WO 03/022020

PCT/US02/27546

been found that up to as much as about 10 percent by weight of other polymeric material can be blended with the aramid. It has also been found that copolymers can be used having as much as about 10 percent of other diamines substituted for the diamine of the aramid or as much as
5 about 10 percent of other diacid chlorides substituted for the diacid chloride of the aramid.

By "fibrils" herein is meant a fiber-like material having a diameter of about 0.1 μm to about 25 μm , and an
10 aspect ratio of 3 to about 100.

By "fibrils" herein is meant very small, nongranular, fibrous or film-like particles with at least one of their three dimensions to be of minor magnitude relative to the largest dimension. These particles are
15 prepared by precipitation of a solution of polymeric material using a non-solvent under high shear.

By "LCP" is meant a liquid crystalline polymer which is anisotropic when tested by the TOT test as described in U.S. Patent 4,118,372, which is hereby incorporated by
20 reference in its entirety. By thermotropic is meant the LCP may be melted and is anisotropic in the melt, as described in the TOT test.

The term "aramid fibrils", as used herein, means non-granular film-like particles of aromatic polyamide
25 having a melting point or decomposition point above 320°C. The aramid fibrils typically have an average length in the range of about 0.2 mm to about 1 mm with an aspect ratio of about 5 to about 10. The thickness dimension is on the order of a fraction of a micrometer,
30 for example about 0.1 μm to about 1.0 μm . In addition to aromatic polyamide, aramid fibrils may optionally comprise one or more of dyes, pigments or some other additives such as those described in U.S. Patent Nos.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

5,965,072 and 5,998,309, each of which is hereby incorporated by reference in its entirety.

By "short fibers" or "short lengths" of fibers herein is meant fibers with an aspect ratio preferably of less than about 2000, more preferably about 200-1000, and even more preferably about 250-600.

By "powder" herein is meant a material having an aspect ratio of less than 3. These particles typically have a maximum dimension of about 5 μ m to about 1000 μ m.

By "a" or "an" herein, such as a TP or HTMF is meant one or more.

By "comprising" herein is meant the named items (materials), and any other additional materials or compositions may be present.

Preferred methods for making preferred first sheets of our invention are now described.

One preferred method comprises forming the first sheet from a three layer structure comprising two outer layers and an inner layer therebetween.

The inner layer preferably contains a relatively large amount of TP. The TP may be present in the inner layer as a film, paper, short fiber, fiber, fibril, fibril, or powder, or any combination of these. Most preferably, the TP is present in the inner layer as a film, paper, or powder. Even more preferably, the inner layer comprises TP film or TP powder. For LCPs, because of the tendency of solid LCPs to fibrillate when worked mechanically, combinations of the above forms when the LCP is in particulate form may be employed. LCPs which are particulates and do not match any of the above particulate definitions may also be used.

The inner layer may also contain some HTMF, for example, it may be an HTMF paper which contains a TP powder which was co-laid with the paper or worked into

WO 03/022020

PCT/US02/27546

the paper after the HTMF paper was formed.

Alternatively, the inner layer may be a paper containing both HTMF and TP, especially LCP fibers, with a relatively large amount of TP present, or the inner layer
5 may be a TP, especially an LCP paper containing an LCP powder.

The two outer layers are preferably nonwoven HTMF sheets, preferably HTMF papers. They may contain some relatively [compared to the inner layer(s)] small amount
10 of TP, for example in the form of short fibers, fibrils, and/or powder. The inner layer may contain some HTMF, and the outer layers may contain some TP, but the inner layer must be higher in TP concentration than the outer layers.

15 All of these layers may contain other items, such as antioxidants, pigments, inorganic fillers, and colorants. Preferably, none of these additional items should significantly deleteriously affect the overall performance in the final circuit board.

20 Other preferred processes for making the first sheet include incorporating the inner (TP, especially LCP, rich) layer in a sandwich structure as a film, a paper, a woven fabric, a resin-rich sheet utilizing other fiber for structural integrity or a non-woven batting or sheet.
25 In addition, the TP could be added directly as a powder or other particulate form through weigh feeding or other controlled metering equipment. The sandwich structure would then be processed with heat and pressure by a press, autoclave, calender rolls or belt press. A
30 continuous process can be envisioned where the resin is introduced as a melt or powder between the two outer (fiber-rich) layers into the entrance nip of a calender rolls or a belt press where heat and pressure is applied. A vacuum applied to the outer side of each fiber-rich

WO 03/022020

PCT/US02/27546

outer layer may be used to assist the flow of molten resin into the sheet before pressure is applied, thus setting up the concentration gradient.

In another variation on this method one inner layer (TP rich) and one outer layer (HTMF rich), as described immediately above, are first bonded together, and then two of these bilayer sheets are in turn bonded together with the two original "inner layers" of these bilayer sheets facing each other. These two bilayer sheets are then bonded together. In essence the two "inner layers" of the two bilayer sheets which have been bonded now become a single inner layer, and the original outer layers are in fact the outer layers of the final first sheet produced.

Typically an inner layer will preferably comprise about 20 to about 80 percent by weight, more preferably about 30 to about 50 percent by weight, of TP, based on the total weight of HTMF and TP in the three layer structure. An HTMF paper preferably weighs about 15 to about 200 g/m². The thickness of the inner layer will be dependent upon its form, for example a film will be thinner than an equivalent (in g/m²) paper or powder. The structure may have more than three layers, so long as the final first sheet has the required attributes.

If another resin, such as a cured or uncured thermoset resin is present, only that part of the sheet which contains TP and/or HTMF (and not only "pure" thermoset) is considered as part of the thickness of the sheet for the purposes of determining relative TP and HTMF concentrations. Where only one or more other resins are present (no HTMF and/or TP), the ratio or relative concentrations of TP and/or HTMF are in a sense meaningless.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

A cross section of a preferred three layer structure is shown in Figure 1. It is noted that each of the Figures is not to scale, and the orientation of the aramid fibers shown therein does not necessarily represent a true orientation, but is for illustrative purposes only. Referring to Figure 1 (shown greatly enlarged through the thickness of the structure), both outer layers 1 are HTMF paper layers, consisting of short HTMF fibers. Inner layer 2, in the middle, is a TP film.

In order to form the first sheet, the three layer structure, for example as shown in Figure 1, is subjected to heat and pressure for a sufficient amount of time to cause at least some of the TP to flow into part of the each of the outer layers 1. This then forms a first sheet as shown in Figure 2. Here the HTMF paper layers 3 have been partially penetrated by the TP 4. Note that in this illustration only some of the TP has penetrated into each of the HTMF layers, therefore forming a TP concentration gradient in this first sheet. The concentration at the center is 100% TP, while at the outer surfaces of both of outer layers 3 the concentration of TP is zero. If the amount of TP present is small enough there simply may not be enough present to completely fill the voids in the HTMF layers. Note however that if a high enough temperature is applied for a long enough time, the TP may flow enough to form a sheet which is homogeneous with respect to the relative concentrations of TP and HTMF through the thickness of the sheet.

Figure 3 shows another preferred three layer structure, with two outer layers of HTMF paper 5, and an inner layer 6 comprising TP powder. Figure 4 shows the first sheet formed from the three layer structure of Figure 3 by the application of heat and pressure, in

WO 03/022020

PCT/US02/27546

which the HTMF paper layers 7 have been partially penetrated by the TP 8, now mostly consolidated.

Preferably, at least a portion of the TP is bound to at least some of the HTMF in the resulting first sheet; more preferably, a major portion (i.e., more than half) of the TP in the first sheet is bound to at least some of the HTMF; and even more preferably, essentially all of the TP in the first sheet is bound to at least some of the HTMF.

For example, in Figure 2, essentially all of the TP present is bound to HTMF, since the TP started as a film which flowed into part of the HTMF paper layers present. In this representation it is assumed TP is interconnected as sort of network, and some of the TP is touching or encapsulating the HTMF (is bound to the HTMF), and so all of the TP is bound to the HTMF. On the other hand in Figure 4, some of the TP powder particles are shown as not being connected (presumably did not flow) to TP polymer which is bound to HTMF, and so these unconnected particles are not considered bound to the HTMF. The TP which did flow into the HTMF are bound to those fibers.

In the first sheet, through a cross-section of the first sheet, a concentration of TP, relative to the total concentration of the HTMF, is greater at the center of thickness of the first sheet than at an outer surface of the first sheet. More preferably, the concentration of TP at the center of thickness of the first sheet is greater than at both outer surfaces of the first sheet. Even more preferably, when measured from the center of thickness to either outer surface, the concentration of TP exhibits a gradient. The gradient is preferably a generally decreasing function from the center to the outer surface. For example, the gradient may exhibit step changes of decreasing order or may be continuously

WO 03/022020

PCT/US02/27546

(smooth) decreasing or may exhibit a series of increases and decreases along an extrapolated decreasing gradient (smooth or step change).

For example, in Figures 2 and 4, the concentration gradient of the TP does not have to be a smooth gradient. Rather the gradient as mentioned for the first sheet is over the entire thickness from the center of the sheet to the surface (except that portion which contains only thermoset resin). There may be an abrupt change in the concentrations, as shown in Figure 2.

In a preferred first sheet, the concentration of TP in the center 10% of the first sheet (5% either side of the center) is preferably about 20% or more, more preferably about 30% percent or more, and especially preferably about 40% or more. In another preferred sheet the concentration of HTMF at 10% of the thickness of the sheet measured from a surface of the sheet is 100% HTMF (no TP), or preferably about 50% or more, more preferably about 75% or more, and especially preferably about 95% or more. All percentages in this paragraph are by volume, based on the total amount of HTMF and TP present in the "thickness layer" specified.

Conditions for forming the first sheet are a combination of temperature (heating), pressure and the amount of time heating and pressure are applied. Generally, the higher the temperature applied, the less the pressure needed and/or the less time needed. The higher the pressure, the lower the temperature needed and/or less time is needed. The longer the time used, the lower the temperature and/or the lower the pressure which may be needed. However, in most cases it may be necessary to heat the TP to at least near its melting point. If too high a temperature, or too high a pressure, or too long a time, or any combination of these

WO 03/022020

PCT/US02/27546

is used, the TP may flow enough to form an essentially uniform (through the thickness of the sheet) composition with the HTMF. In this case, the temperature and/or pressure should be lowered and/or the time shortened. If
5 the TP exhibits too little flow, i.e., basically remains a separate layer in the center, then the temperature and/or pressure should be raised, and or the time increased. It is believed that the most important variable is temperature, particularly when approaching
10 the melting point of the TP.

A variety of methods can be used to apply both higher temperatures and pressures. A simple apparatus is a vacuum bag to which heat and pressure may be applied. A press or autoclave may be used. Preferred methods are
15 hot roll and hot belt calendering. Temperatures, pressures, and time of treatment (contact) with the hot roll(s) or belt(s) can be controlled fairly well, as can the final thickness of the first sheet. Calendering is a well known art, see for instance U.S. Patent No.
20 3,756,908, which is hereby incorporated by reference in its entirety.

Any TP which has a low moisture absorption, such as perfluorothermoplastics [for example, polytetrafluoroethylene; copolymers of
25 tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene, perfluoro(vinyl ethers) such as perfluoro(methyl vinyl ether)], or ethylene; poly(ether-ether-ketones); poly(ether-ketone-ketones); and poly(ether-ketones); polyesters such as poly(ethylene terephthalate),
30 poly(ethylene 2,6-naphthalate), poly(bisphenol-A isophthalate), poly(bisphenol-A isophthalate/terephthalate); polycarbonates; poly 4-methylpentene; syndiotactic polystyrene; poly(aryl sulfides); poly(ether-imides); poly(aryl ethers); and

WO 03/022020

PCT/US02/27546

LCPs are useful. Preferred TPs are perfluoropolymers, particularly those mentioned above, LCPs, and polyesters, and LCPs are especially preferred. Among the preferred properties for the TPs are high melting point, low
5 dielectric constant and low dielectric loss coefficient.

LCPs useful herein include those described in U.S. Patent Nos. 3,991,013, 3,991,014, 4,011,199, 4,048,148, 4,075,262, 4,083,829, 4,118,372, 4,122,070, 4,130,545, 4,153,779, 4,159,365, 4,161,470, 4,169,933, 4,184,996,
10 4,189,549, 4,219,461, 4,232,143, 4,232,144, 4,245,082, 4,256,624, 4,269,965, 4,272,625, 4,370,466, 4,383,105, 4,447,592, 4,522,974, 4,617,369, 4,664,972, 4,684,712, 4,727,129, 4,727,131, 4,728,714, 4,749,769, 4,762,907, 4,778,927, 4,816,555, 4,849,499, 4,851,496, 4,851,497,
15 4,857,626, 4,864,013, 4,868,278, 4,882,410, 4,923,947, 4,999,416, 5,015,721, 5,015,722, 5,025,082, 5,086,158, 5,102,935, 5,110,896, 5,143,956, and 5,710,237, each of which is hereby incorporated by reference in its entirety, and European Patent Application 356,226.
20 Preferably the TP (especially an LCP) has a melting point of about 180°C or more, very preferably 250°C or more, more preferably about 300°C or more, and especially preferably about 325°C or more. Melting points are determined by ASTM D3418-82, at a heating rate of
25 20°C/min. The peak of the melting endotherm is taken as the melting point. These higher melting TPs will allow the circuit board to undergo high temperature processing with less possibility of warping, for example in reflow soldering. Low warpage is an important attribute of the
30 boards used in circuit boards. Another preferred form of LCP is an aromatic polyester or aromatic poly(ester-amide), especially preferred are aromatic polyesters. By an "aromatic" polymer is meant that all of the atoms in the main chain are part of an aromatic ring, or

WO 03/022020

PCT/US02/27546

functional groups connecting those rings such as ester, amide, or ether (the latter of which may have been part of a monomer used). The aromatic rings may be substituted with other groups such as alkyl groups. Some particularly preferred aromatic polyester LCPs are those
5 found in U.S. Patent Nos. 5,110,896 and 5,710,237 listed above. More than one LCP composition may be present in the first sheet, but one is preferred.

The TP may be present in the form of fibers, short
10 fibers, fibrils or fibrils, and any one or more of these may be formed into a nonwoven sheet, with or without other fibers (e.g., HTMF) also being present in the sheet. "Fiber-shaped" LCPs may be formed simply by wet pulping of pieces of LCPs such as pellets. For example
15 the pellets are mixed with moisture, and if desired one or more surfactants, and the mixture subjected to relatively high shear mixing. If the shear applied is high enough the pellets will be broken up into LCP fiber-like particles. Other forms of LCPs, particularly
20 particulate forms, may be used.

Useful HTMFs include organic fibers such as aramids, poly(phenylenebenzobisoxazole), poly(phenylenebenzobisimidazole), poly(phenylenebenzobisthiazole), poly(phenylene sulfide),
25 LCPs, and polyimide, and also inorganic fibers such as glass fibers, silicon carbide, boron nitride, alumina and other whiskers, and Wollastonite. When calculating the concentration of such fibers, the total of these types of fibers present will be used, for example the total of
30 aramid and poly(phenylenebenzobisoxazole) fiber present. Among the preferred properties are high modulus, high melting point and/or glass transition temperature and low moisture absorption.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

Aramids, poly(phenylenebenzobisoxazole), poly(phenylenebenzobisimidazole), poly(phenylenebenzobisthiazole), are preferred HTMFs, and aramids are more preferred. Useful aramids include
5 poly(p-phenylene terephthalamide), poly(m-phenylene isophthalamide, and poly(p-phenylene/oxydianiline terephthalamide) copolymers. Preferred aramids are poly(p-phenylene terephthalamide), poly(m-phenylene isophthalamide), and poly(p-phenylene terephthalamide) is
10 especially preferred. A description of the formation of aramid (short) fibers, fibrils and fibrils of various types is found in U.S. Patent Nos. 5,202,184, 4,698,267, 4,729,921, 3,767,756 and 3,869,430, each of which is hereby incorporated by reference in its entirety.
15 Description of the formation of nonwoven aramid sheets, especially papers, is found in U.S. Patent Nos. 5,223,094 and 5,314,742, each of which is hereby incorporated by reference in its entirety. More than one HTMF, including more than one aramid may be present in the first sheet.
20 Once the first sheet is formed, it may be impregnated with a thermoset resin. Before impregnation the first sheet may be treated to improve the adhesion of the thermoset to the LCP and/or aramid; for example, the first sheet may be surface treated by corona discharge by
25 a plasma treatment. Since the surface of the first sheet will usually be porous to some extent (due to incomplete or no coating of the HTMFs by the TP) the (usually) uncured liquid thermoset resin will penetrate the surface of the first sheet and form an outer layer of uncured
30 thermoset resin on the first sheet. This is termed herein the "prepreg". The thermoset resin may be cured on a single layer of the prepreg, or more than one layer may be stacked together and cured together to form a thicker board. Herein all such cured sheets are called second

WO 03/022020

PCT/US02/27546

1 sheets. A metal such as copper may be placed on one or
both surfaces before curing the thermoset resin. This is
termed herein the "laminate". Preferred thermoset resins
are epoxy resins, polyimides, cyanurate esters and
5 bismaleimide-triazine resins; epoxy resins and
bismaleimide-triazine resins are especially preferred.

Circuit boards (including printed wiring boards and
printed circuit boards) produced from second sheets
and/or laminates usually have low moisture absorption,
10 and/or good high temperature resistance, and/or
relatively low coefficients of thermal expansion, and/or
low dielectric constant, and/or low warpage, and/or low
dielectric loss coefficients, an excellent combination of
properties for a circuit board. Once the substrate
15 boards are formed they may be processed by normal methods
to make circuit boards. The substrate boards could also
be processed by normal methods to make useful composite
parts, such as radar domes.

Second sheets containing one or more layers of first
20 sheets may also be used in or as chip package substrates,
chip carriers and chip package interposers.

Second sheets may also be combined in laminates with
other types of sheets, for example glass fiber prepreg or
RCF, for other uses. For example this "cored" structure
25 may be used in printed wiring boards and for chip
packaging.

EXAMPLES

The following Examples 1-12 illustrate preferred
embodiments of our invention. Our invention is not
30 limited to these Examples 1-12.

Method for determination of moisture absorption at 85°C
and 85% humidity: Five specimens (5 x 5 cm) of the same
sample are dried to constant weight at 105°C in air, and
are placed into a humidity chamber set for 85°C and 85%

WO 03/022020

PCT/US02/27546

humidity. After that, weight gain of the specimens is measured each day. When an average weight gain for three consecutive days is less than 1 % of the total weight gain, specimens are deemed to be saturated and average moisture absorption is calculated by dividing the total weight gain by the original weight of the sample and multiplying the result by 100.

In the Examples, except as noted, all of the LCP used had the composition as that of Example 4 of U.S. Patent No. 5,110,896 i.e. derived from hydroquinone/4,4'-biphenol/terephthalic acid/2,6-naphthalenedicarboxylic acid/4-hydroxybenzoic acid in molar ratio 50/50/70/30/320.

Also in the Examples herein the poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils were made as described in U.S. Patent No. 3,756,908, which is hereby incorporated by reference in its entirety. The poly(p-phenylene terephthalamide) had a linear density of about 0.16 tex and a length of about 0.67 cm (sold by E.I. du Pont de Nemours and Company under trademark KEVLAR® 49).

Poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber used: 2.1 dpf, 6 mm long, sold by E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, DE, U.S.A., as merge 106A75

Glass fiber used: E-type glass fiber 6.5 µm diameter and 6.4 mm long produced by Johns Manville Co., Denver, CO 80217, USA, sold as type M189.

Poly(phenylene oxide) (PPE) resin used was type 63D from the General Electric Co., Pittsfield, MA, U.S.A.

The epoxy resin system used was grade L-1070, supplied by Fortin Industries.

Example 1

A multilayer structure of:

(1) As-formed paper (68 g/m² basis weight) made from 87% by weight poly(p-phenylene terephthalamide)

WO 03/022020

PCT/US02/27546

floc (2.25 denier per filament, 6.7 mm cut length) and 13% by weight poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils.

(2) A 56 μm thick film of LCP. The film had a basis weight of 78 g/m^2 .

5 (3) Same as layer 2

(4) Same as layer 1.

was prepared [layers (1) and (4) formed the outer surfaces] and passed through a 76.2 cm diameter roll calender at 305 linear cm/minute with the rolls at 350°C and at a pressure of 263 kN/m of width. The resulting sheet was densified and bonded together.

Photomicrographs showed that the LCP layers had flowed into the aramid paper layers, penetrating almost to the outer surfaces but leaving a small quantity of the LCP resin in the middle of the structure. There was no evidence of displacement of the p-aramid fibers by the penetrating resin. The product had a basis weight of 254 g/m^2 , was 292 μm thick, and an apparent density of 0.87 g/mL . It had a coefficient of thermal expansion of 1.80 ppm/°C in the machine (calender) direction, and -1.83 ppm/°C in the transverse direction.

When the same experiment was run only at a roll speed of 183 linear cm/min (in other words a longer contact time with heat and pressure) the LCP had penetrated to within one aramid fiber thickness of the surface, leaving no essentially pure LCP layer of LCP in the sheet. This sheet material had an apparent density of 0.68 g/mL . This illustrates one method of controlling whether an LCP concentration gradient will be obtained.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

Example 2

LCP blown film (with nominal thickness of 30 μm and average basis weight of 41 g/m^2) was laminated between two layers of formed paper (same as Layer 1 in Example 1 with basis weight of 31 g/m^2) under following conditions in a vacuum press:

- (a) held in vacuum (no external pressure or temperature).
- (b) Heated to 320°C (5°C/min) from ambient condition under a pressure of 6.9 MPa.
- (c) Held for 1 h at 320°C and 6.9 MPa.
- (d) Cooled to rapidly room temperature (water quench) under pressure

Laminates were produced with average dimension of 25 cm x 20 cm x 185 μm and average weight of 4.7 g (basis weight 100 g/m^2). The laminates were approximately 60% paper aramid and 40% LCP

The laminates from made above were prepregged with a commercial multi-functional epoxy using standard techniques known in the industry. The resulting three component composite (paper + LCP film + epoxy) was 235 μm thick with an average epoxy content of 46% by weight of the total laminate. The final laminate had approximately 32% aramid, 22% LCP film and 46% epoxy, by weight.

Six of the prepregs were further laminated between two sheets copper (17 μm thick) under following conditions in a vacuum press:

- (a) held in vacuum (no external pressure or temperature)
- (b) Heated to 200°C (5°C/min) from ambient temperature condition under a pressure of 6.9 MPa.
- (c) Held for 1 h at 200°C and 6.9 MPa.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

(d) Cooled rapidly to room temperature (water quench) under pressure.

The laminates had an average thickness of 850 μm (6 prepregs + 2 Cu sheets). After etching away the copper foils, the properties of the polymeric portion of the laminate were measured. Average coefficient of thermal expansion in plane was about 12 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ and moisture absorption at 85 $^{\circ}\text{C}$ and 85% humidity was 0.58%.

Comparative Example A

Calendered paper (same as layer 1 of Example 1, with a basis weight of 31 g/m²) was prepregged with commercial multi-functional epoxy as in Example 2.

Thirty-two prepregs made by the above process were further laminated between two Cu sheets (17 μm thick) under the following conditions in a vacuum press:

(a) Held in vacuum (no external pressure or temperature).

(b) Heated to 200 $^{\circ}\text{C}$ (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) from ambient temperature under a pressure of 6.9 MPa.

(c) Held for 1 h at 200 $^{\circ}\text{C}$ and 6.9 MPa.

(d) Cooled to room temperature fast (water quench) under pressure

Epoxy resin content in the polymer portion of the final laminate was about 53%. After etching of copper foil, properties of polymer portion of the laminate were measured. CTE in plane was about 12.9 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ and moisture absorption at 85 $^{\circ}\text{C}$ and 85% humidity was about 2.1 weight %.

Example 3

LCP blown film (with nominal thickness of 30 μm and average basis weight of 41 g/m²) was laminated between two layers of calendered paper (same as layer 1 of Example 1, with basis weight of 31 g/m²) under following conditions in a vacuum press:

WO 03/022020

PCT/US02/27546

(a) Held in vacuum (no external pressure or temperature).

(b) Heated to 320°C (5°C/min) from ambient temperature under a pressure of 6.9 MPa.

5 (c) Held for 1 h at 320°C and 6.9 MPa.

(d) Cooled to room temperature fast (water quench) under pressure.

Laminates were produced with average dimension of 25 cm x 20 cm x 90 µm and average weight of 4.6 g (basis weight 94 g/m²). The laminates were approximately 60%
10 aramid and 40% LCP.

The laminates were prepregged with commercial multi-functional epoxy as in Example 2. The resulting three component composite (aramid + LCP film + epoxy) was 150 µm thick with an average epoxy content of 25% by weight
15 of the total laminate. The final laminate had approximately 45% aramid, 30% LCP film and 25% epoxy, by weight.

Six prepregs made by the above process were further laminated between two Cu sheets (17 µm thick) under the
20 following conditions in a vacuum press:

(a) Held in vacuum (no external pressure or temperature).

(b) Heated to 200°C (5°C/min) from ambient temperature under a pressure of 6.9 MPa.
25

(c) Held for 1 h at 200°C and 6.9 MPa.

(d) Cooled to room temperature fast (water quench) under pressure

The laminates had an average thickness of 600 µm (6 prepregs + 2 Cu sheets)
30

Example 4

LCP blown film (with nominal thickness of 20 µm and average basis weight of 28 g/m²) was laminated between two

WO 03/022020

PCT/US02/27546

layers of paper (same as layer 1 of Example 1, with basis weight of 68 g/m²) under following conditions in a calender:

Two aluminum foil sheets with shiny side inside (non-stick) were placed on the outside of the aramid paper layers of the three layer stack, and the resulting 5 layer stack was calendered at 295°C and 175,000 N/m pressure.

The laminates had an average basis weight of 220 g/m². The laminates were approximately 85% aramid and 15% LCP film by weight.

Example 5

Teflon®-PFA film (a copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro(propyl vinyl ether) available from E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE, U.S.A., with nominal thickness of 12 µm and average basis weight of 30 g/m².) was laminated between two layers of paper (similar to mat in Layer 1 of Example 1, but with a basis weight of 31 g/m²) under following conditions in a vacuum press:

- held in vacuum (no external pressure or temperature)
- heated to 305°C (5°C/min) from ambient condition under a pressure of 6.9 MPa
- held for 1 h
- cooled rapidly to room temperature (water quench) under pressure.

Laminates were produced with average dimension of 25 cm x 20 cm x 170 µm and average weight of 4.2 g (basis weight 90 g/m²). The laminates were approximately 65% aramid and 35% Teflon® PFA by weight.

These laminates from were prepregged with commercial multi-functional epoxy as described in Example 2. The resulting three component composite (paper + PFA film +

WO 03/022020

PCT/US02/27546

epoxy) was 220 μm thick with an average epoxy content of 48% by weight of the total laminate. The final laminate had approximately 34% aramid, 18% PFA and 48% epoxy by weight.

Two of these prepregs were further laminated between two sheets copper (17 μ thick) under following conditions in a vacuum press:

- held in vacuum (no external pressure or temperature)
 - heated to 200°C (5°C/min) from ambient
- condition under a pressure of 4.1 MPa
- held for 1 hr.
 - cooled rapidly to room temperature (water quench) under pressure.

Laminates were produced with average thickness of 330 μm (2 prepregs + 2 Cu sheets)

Example 6

Tefzel® film (a tetrafluoroethylene/ethylene copolymer available from E.I. DuPont de Nemours & Co., Inc, Wilmington, DE, U.S.A., with nominal thickness of 25 μm and average basis weight of 45 g/m²) was laminated between two layers of aramid paper (same as Layer 1 of Example 1, with basis weight of 68 g /m²) under the following conditions in a vacuum press:

- held in vacuum (no external pressure or temperature)
 - heated to 260°C (5°C/min) from ambient
- condition under a pressure of 6.9 MPa
- held for 1 h
 - cooled rapidly to room temperature (water quench) under pressure.

Laminates were produced with average dimension of 25 cm x 20 cm x 350 μm and average weight of 9.4 g (basis

WO 03/022020

PCT/US02/27546

weight 180 g/m²). The laminates were approximately 75% aramid and 25% Tefzel®.

The above laminates were prepregged with commercial multi-functional epoxy using techniques standard in the industry. The resulting three component composite (paper + Tefzel® + epoxy) was 520 µm thick. The final laminate had approximately 40% aramid, 13% fluoropolymer and 47% epoxy by weight.

Two of the above prepregs were further laminated between two sheets copper (17 µm thick) under following conditions in a vacuum press:

- held in vacuum (no external pressure or temperature)
- heated to 200°C (5°C/min) from ambient condition under a pressure of 4.1 MPa
- held for 1 hr
- cooled rapidly to room temperature (water quench) under pressure.

Laminates were produced with average thickness of 600 µm (2 prepregs + 2 Cu sheets)

Example 7

Two (2.00) g of poly(p-phenylene terephthalamide) fiber was placed in a laboratory mixer (British pulp evaluation apparatus) with 2500 g of water and agitated for 3 min. Independently, 69.13 g of an aqueous, never-dried, poly(m-phenylene isophthalamide) fibrid slurry (0.43% consistency and freeness 330 ml of Shopper-Riegler) was placed in a same type of laboratory mixer together with about 2000 g of water and agitated for 1 min. Both dispersions were poured together into an approximately 21x21 cm handsheet mold and mixed with addition of about 5000 g of water. The resulting slurry had the following percentages (of total solids) of solid materials:

WO 03/022020

PCT/US02/27546

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils 13%;
poly(p-phenylene terephthalamide) floc 87%.

A wet-laid sheet was formed. The sheet was placed
between two pieces of blotting paper, hand couched with a
rolling pin, and dried in a hand sheet dryer at about
190°C. The dried sheet had basis weight of about 53.0
g/m². Another (second) handsheet was prepared exactly as
described above. Its basis weight after drying was 52.4
g/m².

Two (2.00) g of poly(p-phenylene terephthalamide)
fiber was placed in a laboratory mixer (British pulp
evaluation apparatus) with 2500 g of water and agitated
for 3 min. Independently, 69.13 g of an aqueous, never-
dried, poly(m-phenylene isophthalamide) fibril slurry
(0.43% consistency and freeness 330 ml of Shopper-
Riegler) was placed in a same type of laboratory mixer
together with 2.25 g of 40 mesh particulate LCP and about
2000 g of water and agitated for 1 min. Both dispersions
were poured together into an approximately 21x21 cm
handsheet mold and mixed with addition of about 5000 g of
water. The resulting slurry had the following
percentages (of the solids present) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils 6.5%;
poly(p-phenylene terephthalamide) floc 43.5%;

and

particulate LCP 50%.

A wet-laid sheet was formed. The sheet was placed
between two pieces of blotting paper, hand couched with a
rolling pin, and dried in a hand sheet dryer at about
190°C. The sheet had basis weight of about 98.3 g/m².

After that all three formed and dried sheets (two
without particulate LCP and one with particulate LCP)
were calendered together between two metal rolls of about
20.3 cm diameter at about 350 °C and linear pressure of

WO 03/022020

PCT/US02/27546

about 3000 N/cm, while the sheet with particulate LCP was used as an inside layer and the sheets without particulate LCP were used as outside layers. The final calendered sheet had basis weight of about 204 g/m²,
5 thickness of about 234 μ m and a density of about 0.87 g/cm³ with maximum concentration of LCP in the middle and practically no LCP on the outside surfaces of the sheet.

The 40 mesh particulate LCP was prepared by rough grinding an LCP having the composition of Example 9 of
10 U.S. Patent 5,110,896 derived from hydroquinone/4,4'-biphenol/terephthalic acid/2,6-naphthalenedicarboxylic acid/4-hydroxybenzoic acid in molar ratio 50/50/85/15/320, and which also contained 30% by weight glass fiber, and was in the form of resin pellets (right
15 circular cylinders approximately 1/8" in diameter and length) in a hammer mill with liquid N₂ also present, and with a coarse (about 10 mesh) discharge screen. The course cut resin was then placed back in the hammer mill with additional liquid N₂ until the final product passed
20 through a 40 mesh screen.

Comparative Example B

Two (2.00) g of poly(p-phenylene terephthalamide) fiber (see Example 7) was placed in a laboratory mixer (British pulp evaluation apparatus) with 2500 g of water
25 and agitated for 3 min. Independently, 69.13 g of an aqueous, never-dried, poly(m-phenylene isophthalamide) fibrid (see Example 7) slurry (0.43% consistency and freeness 330 ml of Shopper-Riegler) was placed in a same type of laboratory mixer together with 2.25 g of LCP
30 powder and about 2000 g of water and agitated for 1 min. Both dispersions were poured together into an approximately 21x21 cm handsheet mold and mixed with addition of about 5000 g of water. The resulting slurry

WO 03/022020

PCT/US02/27546

had the following percentages (as a percent of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils 6.5%;
poly(p-phenylene terephthalamide) floc 43.5%; and
LCP powder 50%.

A wet-laid sheet was formed. The sheet was placed between two pieces of blotting paper, hand couched with a rolling pin, and dried in a hand sheet dryer at about 190°C. After that the sheet was calendered between two metal rolls of about 20.3 cm diameter at about 350°C and linear pressure of about 3000 N/cm. The final sheet had basis weight of about 94.6 g/m², thickness of about 104 μm and density of about 0.91 g/cm³ with a uniform distribution of LCP through all the structure.

Example 8

Poly(p-phenylene terephthalamide) fiber (0.84 g) was placed in a laboratory mixer (British pulp evaluation apparatus) with 2500 g of water and agitated for 3 min. Independently, 65.12 g of an aqueous, never-dried, poly(m-phenylene isophthalamide) fibril slurry (0.43% consistency and freeness 330 ml of Shopper-Riegler) was placed in a same type of laboratory mixer together with 1.68 g of PET floc and about 2000 g of water and agitated for 1 min. Both dispersions were poured together into an approximately 21x21 cm handsheet mold and mixed with an additional about 5000 g of water. The resulting slurry had the following percentages (of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils 10%;
poly(p-phenylene terephthalamide) floc 30%;
PET floc 60%

A wet-laid sheet was formed. The sheet was placed between two pieces of blotting paper, hand couched with a rolling pin, and dried in a hand sheet dryer at about

WO 03/022020

PCT/US02/27546

190°C. The dried sheet had basis weight of about 67.0 g/m². The sheet was placed between two sheets of calendered aramid paper described in example 2. and compressed together in the platen press under the
5 following cycle:
266°C - 0.21 MPa - 2 min. >> 266°C - 15.9 MPa - 2 min. >>
93°C - 15.9 MPa - 2 min.
The final sheet had basis weight of 135 g/m², thickness 0.162 mm and density 0.83 g/cm³ with maximum concentration
10 of poly(ethylene terephthalate) at the center (of thickness) of the sheet and practically none of the PET at the outside surface, as observed using an optical microscope.

Example 9

15 Glass fiber (1.26 g) was placed in a laboratory mixer (British pulp evaluation apparatus) together with 18.06 g of an aqueous, never-dried, poly(m-phenylene isophthalamide) fibrid slurry (0.43% consistency and freeness 330 ml of Shopper-Riegler), 2.52 g of 30 mesh
20 hammer milled LCP pulp prepared as in Example 7 except the final screen was 30 mesh instead of 40 mesh. The LCP composition was that of Example 4 of U.S. Patent 5,110,896, and about 2000 g of water and agitated for 1 min. The dispersion was poured into an approximately
25 21x21 cm handsheet mold and mixed with an additional about 5000 g of water. The resulting slurry had the following percentages (of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrids 10%;
30 glass fiber 30%;
LCP pulp 60%

A wet-laid sheet was formed. The sheet was placed between two pieces of blotting paper, hand couched with a rolling pin, and dried in a hand sheet dryer at about

WO 03/022020

PCT/US02/27546

190°C. Two other handsheets were prepared by the same procedure, but using 3.50 g of glass fiber and 146.5 g of the fibrid slurry for each of them. All three sheets (the sheet with LCP pulp in the middle)

5 were compressed together in the platen press under the following cycle:

349°C - 0.21 MPa - 2 min. >> 349°C - 15.9 MPa - 2 min. >>
149°C - 15.9 MPa - 2 min.

10 The final sheet had a basis weight of 325 g/m², thickness 0.382 mm, density 0.85 g/cm³ with maximum concentration of LCP at a center (of thickness) of the sheet and practically no LCP at the outer surfaces, based on observation with an optical microscope.

Example 10

15 Glass fiber (1.26 g) was placed in a laboratory mixer (British pulp evaluation apparatus) together with 146.5 g of an aqueous, never-dried, poly(m-phenylene isophthalamide) fibrid slurry (0.43% consistency and freeness 330 ml of Shopper-Riegler), 2.31 g of powdered
20 PPE and about 2000 g of water and agitated for 1 min. The dispersion was poured into an approximately 21x21 cm handsheet mold and mixed with an additional about 5000 g of water. The resulting slurry had the following percentages (of total solids) of solid materials:

25 poly(m-phenylene isophthalamide) fibrids 10%;
glass fiber 30%;
PPE 60%

A wet-laid sheet was formed. The sheet was placed between two pieces of blotting paper, hand couched with a
30 rolling pin, and dried in a hand sheet dryer at about 190°C. Two other handsheets were prepared by the same procedure, but using 3.36 g of glass fiber and 195.3 g of the fibrid slurry for each of them. All three sheets

WO 03/022020

PCT/US02/27546

(the sheet with PPE resin in the middle) were compressed together in the platen press under the following cycle:
327°C - 0.21 MPa - 1 min. >> 327°C - 5.3 MPa - 2 min. >>
149°C - 15.9 MPa - 2 min.

5 The final sheet had a basis weight of 312 g/m², a thickness of 0.428 mm, a density of 0.73 g/cm³, with maximum concentration of PPE resin at the center (of thickness) of the sheet and almost no PPE resin at both outside surfaces.

10 Example 11

Pellets of Teflon® polymer of tetrafluoroethylene and perfluoro(propyl vinyl ether) available from E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE, U.S.A., were refined on 30.5 cm diameter Sprout-Waldron Model 12-2
15 single rotating disc refiner equipped with plates type C-2976-A in one pass at gap between plates of about 25 µm, feeding speed of about 80 g/min. and continuous addition of water in quantity of about 4 kg of water per 1 kg of the pellets. This was used for the stock preparation.

20 Two batches of the stock were prepared. The slurry of the first batch had the following percentages (as a percent of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils (freeness 240 ml of Shopper-Riegler) 10%;

25 poly(p-phenylene terephthalamide) floc 90%.

The slurry of the second batch had the following percentages (as a percent of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide) fibrils (freeness 30 240 ml of Shopper-Riegler) 8%;

PFA 92%.

Two-ply forming was conducted on an inclined wire papermaking machine with feeding of the slurry of the

WO 03/022020

PCT/US02/27546

first batch into the primary headbox and feeding of the slurry from the second batch into the secondary headbox. Headbox consistency in the primary headbox was about 0.01% and headbox consistency in the secondary headbox was about 0.1%. Forming was conducted at speed of about 24 m/min, and the basis weight of the formed two-ply paper was about 55.3 g/m², with the first ply (with poly(m-phenylene isophthalamide)fibrids) having a basis weight of about 28.1 g/m², while the second ply (with PFA) having a basis weight of about 27.2 g/m². The formed paper was calendered in two plies with the PFA-rich plies being in the middle face-to-face. Calendering was conducted between two metal rolls 20 cm in diameter. The roll temperature was about 300°C, linear pressure about 1300 N/cm and speed about 5 m/min. The calendered paper had a basis weight of about 91.2 g.m², a thickness of about 0.128 mm, and a density of about 0.72 g/cm³, with a greater concentration of PFA at the center (of thickness) of the sheet and a lower concentration of PFA at outer surfaces, as observed with an optical microscope. The paper was prepregged with a commercial multi-functional epoxy described above using standard techniques known in the industry. Epoxy resin content in the prepreg was about 37 wt.%. The final copper clad laminates containing 1, 2, and 16 plies of prepregged material were produced in a vacuum platen press under conditions described in Example 2. These laminates had about 28 weight % of PFA, about 35 weight % of aramid components, and about 37 weight % of epoxy resin based on total weight of polymeric components (but not including the copper).

Example 12

Pellets of LCP were refined in a 91.4 cm diameter Sprout-Waldron Model 36-2 single rotating disc refiner

WO 03/022020

PCT/US02/27546

equipped with plates type 16808 at feeding speed of about 1.5 kg/min., with addition of about 98.8 kg of water per kg of the pellets. After a first pass, pulp produced was diluted to consistency of about 0.8 wt.% and refined a second time with double recirculation of the slurry through the refiner at gap between plates of about 0.25 mm. Refined LCP pulp was screened through an Ahlstrom F1 Master Screen with slots 0.36 mm wide. Two batches of the stock were prepared. The slurry of the first batch had the following percentages (as a percent of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide)fibrils (freeness 240 ml of Shopper-Riegler) 15%;

poly(p-phenylene terephthalamide) floc 85%.

The slurry of the second batch had the following percentages (as a percent of total solids) of solid materials:

poly(m-phenylene isophthalamide)fibrils (freeness 240 ml of Shopper-Riegler) 10%;

LCP pulp 90%.

Two-ply forming was conducted on an inclined wire papermaking machine with feeding of the slurry of the first batch into the primary headbox and feeding of the slurry from the second batch into the secondary headbox. Headbox consistency in the primary headbox was about 0.01% and headbox consistency in the secondary headbox was about 0.1%. Forming was conducted at a speed of about 30 m/min. Basis weight of formed two-ply paper was about 46.10 g/m², with the first ply (with poly(m-phenylene isophthalamide)fibrils) being about 29.4 g/m² and the second ply (with LCP) being about 16.7 g/m². The paper was calendered in two plies with LCP-rich plies being in the middle face-to-face. Calendering was conducted between two metal rolls 86 cm diameter each in

WO 03/022020

PCT/US02/27546

two passes. During the first pass the roll temperature was about 340°C, linear pressure about 7300 N/cm and speed about 30 m/min. During the second pass, the roll temperature was 60°C, the sheet was heated in the oven before the nip to a temperature of about 200°C, linear pressure was about 7600 N/cm and the speed was about 15 m/min. The calendered paper had a basis weight of about 94.6 g/m², a thickness of about 0.104 mm, and a density of about 0.91 g/cm³, with a greater concentration of LCP at the center of the sheet and a lower concentration of LCP at the outer surfaces, as observed using an optical microscope.

The paper was corona treated on both sides at a power density of about 490 dynes and residence time under the electrode about 0.42 seconds. The corona treated paper was prepregged with a commercial multi-functional epoxy described above using standard techniques known in the industry. Epoxy resin content in the prepreg was about 40 wt.%. The final copper clad laminates containing 1, 2, and 16 plies of prepregged material were produced in the vacuum platen press under the conditions described in Example 2. These laminates had about 20 weight % of LCP, about 40 weight % of aramid components, and about 40 weight % of epoxy resin based on the total weight of polymeric materials in the laminate (not including the copper).

Example 13

Strand cut pellets of LCP were refined on a 30.5 cm diameter Sprout-Waldron type C-2976-A single rotating disc refiner equipped with plates in one pass at gap between plates of about 25 µm, feeding speed of about 60 g/min. and continuous addition of water in quantity of about 4 kg of water per 1 kg of the pellets. This LCP pulp was additionally refined with a Bantam®

WO 03/022020

PCT/US02/27546

Micropulverizer, Model CF, to pass through a 60 mesh screen. A slurry was prepared by mixing the LCP pulp with PPTA. The resulting slurry had the following percentages (as a percent of total solids) of solid materials:

LCP pulp 90%;
PPTA floc 10%.

A continuous sheet (1) was formed from the slurry on a Rotonier (combination of Rotoformer and Fourdrinier) papermaking machine equipped with horizontal thru-air drier.

The headbox consistency was about 0.01%, forming speed about 5 m/min and temperature of air in the drying section of about 338 °C. The sheet (1) had a basis weight of 68.1 g/m², a thickness of 0.443 mm, and an apparent density of 0.155 g/ml.

A continuous sheet (2) was formed on the same papermaking machine from a slurry containing PPTA floc only. A metal calender roll (diameter about 15 cm) was placed between the drying section and the wind-up stand, so one-step forming and calendering in-line were conducted. The headbox consistency was about 0.01%, line speed was about 5 m/min, temperature of air in the drying section was about 180°C, temperature of work rolls of the calender was about 350°C and linear pressure in the nip was about 1000 N/cm.

Sheet (2) had a basis weight of 95.6 g/m², a thickness 0.106 mm, and an apparent density of 0.90 g/ml.

A piece 25 x 21 cm was cut from the sheet (1), covered on both sides with an aluminum foil treated with a mold release (Mono-Coat® 327W sold by Chem-Trend Inc.) and placed in a platen press MTP-20 (sold by Tetrahedron Associates, Inc.) between two brass cover plates each 1

WO 03/022020

PCT/US02/27546

mm thick. The sheet was compressed in the press under the following conditions:

temperature 350°C, pressure 430 kPa for 1 min;
cooling to 150°C at constant pressure of 430

5 kPa.

The compressed sheet (1) had a thickness of 0.056 mm and an apparent density of 1.22 g/ml.

A piece 25 x 21 cm of compressed sheet (1) was placed between two 25 x 21 cm pieces of sheet (2). The three-ply structure was covered on both sides with an aluminum foil treated with the mold release and placed in the platen press between two brass cover plates as described above. The lamination of the three plies was conducted under the following conditions:

15 temperature 350°C, pressure 170 kPa for 1 min;
cooling to 150°C at constant pressure of 170 kPa.

The final sheet had a basis weight of 259 g/m², a thickness of 0.253 mm, and an apparent density of 1.02 g/ml, with a maximum concentration of LCP at the center (of thickness) of the sheet and almost no LCP at both outside surfaces, as observed by optical microscopy.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

CLAIMS

What is claimed is:

1. A sheet, comprising:

5 (a) one or more nonwoven layers comprising short lengths of high tensile modulus fibers, and

(b) a thermoplastic polymer having low moisture absorption;

10 wherein at least a portion of said thermoplastic polymer is bound to at least some of said high tensile modulus fibers; and

through a cross section of the thickness of said sheet, a concentration of said thermoplastic polymer having low moisture absorption, relative to a total concentration of said high tensile modulus fibers is
15 greater at a center of thickness of said sheet than at an outer surface of said sheet.

2. The sheet as recited in claim 1 wherein said thermoplastic polymer is a thermotropic liquid crystalline polymer.

20 3. The sheet as recited in claim 1 wherein said high tensile modulus fibers comprise an aramid.

4. The sheet as recited in claim 2 wherein said high tensile modulus fibers comprise an aramid.

25 5. The sheet as recited in claim 3 wherein said thermoplastic polymer comprises a perfluoropolymer.

6. The sheet as recited in claim 1 wherein said high tensile modulus fibers comprise fibers and fibrils.

7. The sheet as recited in claim 1 wherein said high tensile modulus fibers comprise fibers and fibrils.

30 8. The sheet as recited in claim 1 wherein said high tensile modulus fibers are fibers only.

WO 03/022020

PCT/US02/27546

9. A structure, comprising, one or more sheets according to claim 1, and an uncured thermoset resin which is impregnated into, and coats, said one or more
5 sheets.

10. The structure as recited in claim 9, further comprising at least one metal sheet.

11. The structure as recited in claim 9, wherein said uncured thermoset resin is subsequently cured.

10 12. The structure as recited in claim 10, wherein said uncured thermoset resin is cured.

13. A circuit board, chip package, chip carrier, or chip package interposer comprising the sheet of claim 1.

14. A circuit board, chip package, chip carrier, or
15 chip package interposer comprising the structure of claim 11.

15. A circuit board, chip package, chip carrier, or chip package interposer comprising the structure of claim 12.

20 16. A process for the production of a sheet material, comprising, heating and applying pressure to a multilayer structure, comprising at least two outer layers of a nonwoven fabric of short high tensile modulus fibers and at least one inner layer containing a
25 thermoplastic with low moisture absorption, disposed between said outer layers to produce said sheet material in which:

at least a major portion of said thermoplastic polymer is bound to at least some of said of high tensile
30 modulus fibers; and

through a cross section of said sheet material, from the center of thickness of said first sheet to both of the surfaces of said sheet material, a concentration

WO 03/022020

PCT/US02/27546

of said thermoplastic polymer relative to a concentration of high tensile modulus fibers, decreases.

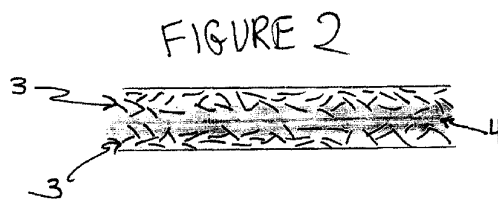
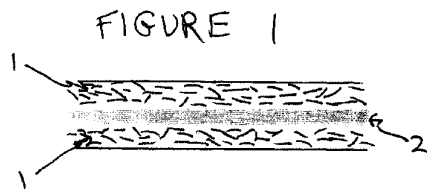
17. The process as recited in claim 16, additionally comprising the step of impregnating and coating said
5 sheet material with a thermoset resin and curing said thermoset resin.

18. The process as recited in claim 17 wherein at least one surface of said sheet impregnated and coated with said thermoset resin is contacted with a layer of a
10 metal.

19. The process as recited in claim 17 wherein said thermoset resin is an epoxy resin.

WO 03/022020

PCT/US02/27546



WO 03/022020

PCT/US02/27546

FIGURE 3

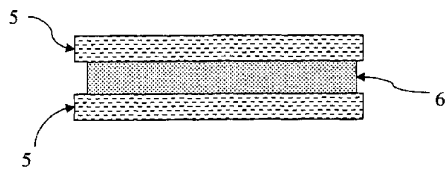
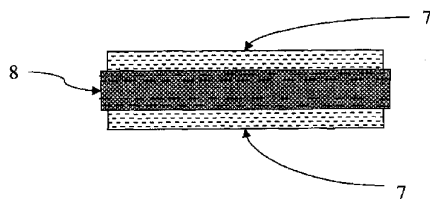


FIGURE 4



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/022020 A3

(51) International Patent Classification: B32B 5/14, 27/04

(21) International Application Number: PCT/US02/27546

(22) International Filing Date: 29 August 2002 (29.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/315,885 30 August 2001 (30.08.2001) US

(71) Applicant: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US).

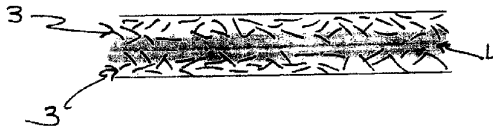
(81) Designated States (*national*): AU, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BL, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EL, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).Published:
with international search report(88) Date of publication of the international search report:
9 October 2003

(72) Inventors: SAMUELS, Michael, R.; 5116 New Kent Road, Wilmington, DE 19808 (US). KAHN, Subhotosh; 1100 Goswick Ridge Road, Midlothian, VA 23114 (US). MIKHAIL, Levit, R.; 1018 Baldwin Road, Richmond, VA 23229 (US).

(74) Agent: JARNHOLM, Arne, R.; E.I. Du Pont de Nemours and Company, Legal Patent Records Center, 4417 Lancaster Pike, Wilmington, DE 19805 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: SHEET MATERIAL AND ITS USE IN CIRCUIT BOARDS



(57) Abstract: A sheet comprising thermoplastic polymer (TP) (4) and short high tensile modulus fibers (3), in which the concentration of TP (4) in the middle of the sheet is higher than at the surface of the sheet, useful for making prepregs with a thermoset resin.

WO 03/022020 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/27546
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B5/14 B32B27/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B C08J D04H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 197844 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A94, AN 1978-79271A XP002222617 & JP 53 111369 A (NITTO ELECTRIC IND CO), 28 September 1978 (1978-09-28) abstract ---	1-19
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199548 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A28, AN 1995-371217 XP002222618 & JP 07 252372 A (TORAY IND INC), 3 October 1995 (1995-10-03) abstract --- -/-	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 November 2002		Date of mailing of the international search report 20/12/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HP Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/27546
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 88 04165 A (NORDSON CORP) 16 June 1988 (1988-06-16) claims 2,3,6,10 page 7, line 5 - line 17 page 10, line 11 -page 11, line 6 page 25, line 25 -page 27, line 19	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/27546

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP 53111369	A	28-09-1978	JP	1223489 C		15-08-1984
			JP	58057446 B		20-12-1983
JP 7252372	A	03-10-1995	JP	3312470 B2		05-08-2002
WO 8804165	A	16-06-1988	AU	606648 B2		14-02-1991
			AU	1080688 A		30-06-1988
			CA	1309003 A1		20-10-1992
			CN	87108232 A		21-09-1988
			DE	3777832 D1		30-04-1992
			EP	0330675 A1		06-09-1989
			ES	2005956 A6		01-04-1989
			GR	871826 A1		01-04-1988
			IL	84513 A		15-03-1993
			JP	2636915 B2		06-08-1997
			KR	9505340 B1		23-05-1995
			NZ	222302 A		27-09-1989
			WO	8804165 A1		16-06-1988
			US	4927346 A		22-05-1990
			US	5017324 A		21-05-1991

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 マイケル アール・サムエルズ

アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア州 ウィルミントン ニュー ケント ロード 5 1 1
6

(72)発明者 サブホトシュ カーン

アメリカ合衆国 2 3 1 1 4 バージニア州 ミドロジアン ゴスウィック リッジ ロード 1
1 0 0

(72)発明者 ミカイル アール・レビット

アメリカ合衆国 2 3 2 2 9 バージニア州 リッチモンド バルドウィン ロード 1 0 1 8

F ターム(参考) 4F100 AB01D AK01B AK47A AK47C AK53B BA02 BA03 BA06 BA10A BA10C

BA10D DG03A DG03C DG15A DG15C EJ17 EJ42 EJ82 GB43 JA11B

JB13 JB16B JD05B JD15 JG05 JK07A JK07C JL04