

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 500 841

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 03999**



(54) Matières du genre feuilles, comprenant une composition se composant principalement de poly (sulfure de p-phénylène) à poids moléculaires élevés.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 81/04; B 29 D 7/02; H 05 K 1/03.

(22) Date de dépôt 27 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 3-9-1982.

(71) Déposant : Société dite : TORAY INDUSTRIES, INC., résidant au Japon.

(72) Invention de : Yukichi Deguchi, Yukio Noguchi et Hiroaki Kobayashi.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Novapat-Cabinet Chereau,
107, bd Péreire, 75017 Paris.

1.

La présente invention se rapporte à une matière du genre feuille, se composant principalement de poly(sulfure de p-phénylène) (désigné ci-après sous le nom de PPS), et également à un panneau ou un substrat de circuit imprimé emploiant cette matière du genre feuille.

Classiquement, comme matière première d'un panneau flexible de circuit imprimé, on a largement employé un film de polyimide par suite de son endurance thermique supérieure. Le film de polyimide, tel que décrit ci-dessus, a cependant des inconvénients tels qu'il est non seulement extrêmement coûteux mais qu'il est généralement faible contre des alcalis forts tels qu'une solution aqueuse de soude et analogues à utiliser lors du procédé de fabrication du panneau de circuit imprimé, avec une grande capacité d'absorption d'humidité, ceci étant ainsi accompagné de changements de dimensions suivant les variations d'humidité.

D'autre part, le PPS formé suivant une configuration du genre feuille, ayant une faible capacité d'absorption d'humidité, a une performance supérieure à des points de vue tels que la résistance à l'isolation, l'endurance thermique, la résistance aux produits chimiques, etc., et l'attention a été attirée sur le PPS en tant que matière première pour des panneaux de circuits imprimés, tels que des panneaux de cir-

2.

cuits flexibles ou des bandes porteuses pour des tranches minces dites IC. Particulièrement, le film de PPS non allongé, produit par chauffage et cristallisation de film sensiblement non orienté, a un procédé de fabrication simple et essentiellement n'a pas de déformation résiduelle résultant de l'allongement, sans aucune variation de dimensions due à une contraction à chaud, même lorsqu'il est soumis à une atmosphère à haute température et, en conséquence, on considère que c'est un substrat convenable des panneaux de circuits imprimés.

Cependant, puisque le film classique de PPS non allongé a les inconvénients tels que décrits ci-dessous, il ne peut pas être appliqué à des utilisations finales exigeant la souplesse ou la flexibilité pendant une longue période de temps, ou comprenant un percement lors du procédé et, ainsi, il est extrêmement limité dans sa gamme d'applications dans les présentes circonstances.

Plus spécifiquement, les inconvénients du film de PPS connu non allongé ont été tels qu'en premier lieu, sa flexibilité, telle que représentée par l'endurance au pliage, n'est pas suffisamment bonne même immédiatement après la fabrication, alors que cette flexibilité ou cette souplesse est réduite à un point indésirable en grande proportion au fur et à mesure que le temps s'écoule, et, en conséquence, il a été difficile de maintenir la flexibilité favorable pendant de longues périodes de temps.

En second lieu, puisque les films classiques de PPS non allongés sont fragiles et faibles vis-à-vis des chocs, il y a eu des ennuis tels que des craquelures ou des fissurations tendent à se former autour des périphéries des alésages ou des trous, ou bien les films sont brisés à l'emplacement de ces fissures dans les cas les plus mauvais, lorsque ce percement est effectué par poinçonnage ou forage.

En conséquence, c'est un objet principal de la présente invention de prévoir une matière améliorée, du genre feuille, en PPS non allongé, présentant une flexibilité supérieure et étant résistante contre des chocs, avec élimina-

3.

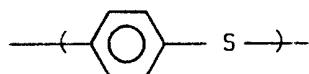
tion substantielle des inconvénients inhérents aux films classiques de PPS non allongés de ce genre.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir un panneau amélioré de circuit imprimé ayant une flexibilité favorable pendant de longues périodes de temps et présentant également une aptitude supérieure au percement, qui utilise la feuille améliorée de PPS non allongé du type décrit ci-dessus.

Pour atteindre ces objets et d'autres encore, selon 10 un exemple de réalisation préféré de la présente invention, on prévoit une matière du genre feuille, comprenant une composition se composant principalement de poly(sulfure de p-phénylène) à poids moléculaire élevé, caractérisé en ce que :

- a. la quantité de produit extrait par extraction au chloroform est inférieure à 1,5 % en poids par rapport au poids total avant l'extraction, et
- b) i) l'indice de cristallinité est dans la gamme de valeurs supérieures à 2,5 et inférieures à 8,0
- ii) la dimension de cristallites est dans la gamme de 20 valeurs supérieures à 50°A et inférieures à 100°A ;
- et
- iii) les facteurs d'orientation mesurés dans trois directions en travers, sur le bord et à l'extrémité sont respectivement supérieurs à 0,70, tels que mesurés 25 par le procédé de diffraction des rayons X à large angle.

En outre, selon la présente invention, on prévoit également un panneau perfectionné de circuit imprimé qui comprend la matière améliorée en PPS du genre feuille, comme décrit ci-dessus, et un film ou une couche métallique mince stratifié par dessus. Le PPS à poids moléculaire élevé à employer dans la présente invention doit contenir le motif tel que représenté par la formule développée :



35

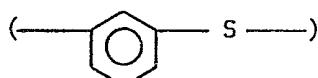
en quantité de plus de 90 % en mole, et, de préférence, en quantité de plus de 95 % en mole. Si cette unité de sulfure

4.

de phénylène orientée en para est en quantité inférieure à 90 % en mole, une cristallinité suffisante du polymère n'est pas disponible, alors qu'il est difficile d'obtenir un film supérieur par suite de la mauvaise endurance thermique durant 5 la soudure, etc.

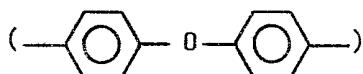
En ce qui concerne la quantité restante des motifs du polymère inférieure à 10 %, il est possible que ce polymère contienne le motif orienté en méta

10

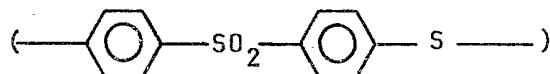


le motif d'éther

15

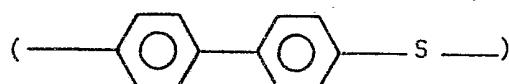


le motif de sulfone



20

le motif de biphenyle



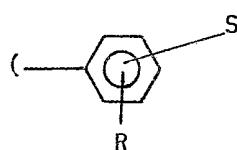
le motif de sulfure de naphtalène

25

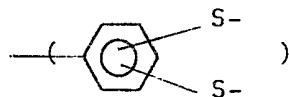


le motif de sulfure de phényle déplacé

30



où R représente un groupe alkyle, le groupe nitro, le groupe 35 phényle, un groupe alkylate), un motif de sulfure de phényle trifonctionnel



5.

etc., dans une gamme telle que cela n'affecte pas grandement la cristallinité, l'aptitude à l'allongement et l'efficacité d'orientation du polymère, mais les comonomères doivent de préférence être en quantité inférieure à 5 % en mole. En particulier, on préfère que les comonomères multifonctionnels ayant une fonctionnalité supérieure à 3 soient en quantité inférieure à 1 %.

En outre, il est nécessaire que la viscosité apparente de masse fondu du polymère soit dans la gamme comprise entre 2.000 et 100.000 poises et, de préférence, entre 3.000 et 50.000 poises dans des conditions d'une température de 300°C et d'un taux de cisaillement de 200 (secondes)⁻¹, et, en outre, que le coefficient non newtonien (désigné ci-après sous le nom de valeur N), dans les conditions indiquées ci-dessus, soit de préférence dans la gamme comprise entre 0,9 et 2,0. Des polymères à viscosité extrêmement supérieure ou inférieure sont non seulement non préférables au point de vue de l'uniformité durant l'extrusion, de l'état de surface du film obtenu, etc. mais aussi ils donnent lieu à des difficultés extrêmes durant l'allongement biaxial, alors qu'ils ne sont pas préférables par suite du fait que, lorsque la teneur en réticulation ou la teneur en ramifications est élevée, la valeur de N dépassant 2,0, l'efficacité d'orientation, la variation d'épaisseur et l'aspect rugueux en surface, etc. par allongement sont affectées de manière nocive.

Bien qu'il n'y ait pas de relation absolument unique entre la viscosité apparente de masse fondu, la valeur N et ce qu'on appelle "l'indice d'écoulement de masse fondu" (désigné ci-dessous par MFI), généralement employé comme indice pour la viscosité de masse fondu des résines, le MFI du PPS qui peut être utilisé dans la présente invention est dans la gamme approximativement comprise entre 10 et 130.

D'autre part, en ce qui concerne le degré de polymérisation, les valeurs exactes ne sont pas disponibles, puisque les mesures sont difficiles à prendre par suite de l'absence de solubilité du PPS dans les solvants organiques généraux à la température normale, avec des différences marquées selon les compositions des comonomères et les degrés de

6.

réticulation, etc. mais les valeurs peuvent être considérées comme étant dans la région d'approximativement 50 à 1.000.

L'addition d'additifs, tels que des anti-oxydants, des produits de stabilisation thermique, des lubrifiants, des agents de nucléation, des produits absorbant les rayonnements ultraviolets, des colorants, etc. au PPS employé dans la présente invention, en quantité normalement acceptée, n'entraînera pas de problèmes particuliers. En outre, le mélange de petites quantités d'autres genres de polymères et de charges au PPS de la présente invention dans une gamme telle que cela ne gêne pas la réalisation des objets de la présente invention, pour améliorer la fluidité, le réglage précis de la cristallinité et analogues, ne présente pas non plus d'inconvénient.

Cependant, dans des cas où la feuille selon la présente invention doit être utilisée en tant que matériau d'isolation électrique, on doit prendre des soins supplémentaires pour préparer la résine de PPS et pour choisir les additifs afin d'éviter une réduction de résistance d'isolation. Bien que le PPS lui-même possède une résistance d'isolation électrique extrêmement favorable, dans un intervalle allant de basses températures aux hautes températures, cette résistance électrique est diminuée de manière indésirable en quantité marquée, si n'importe quelle substance qui sert de support pour la conduction électrique (par exemple un ion métallique ou analogues) y est contenue. En conséquence, pour la préparation de polymères, il est essentiel de retirer soigneusement des substances porteuses telles qu'un ion métallique, etc., et, simultanément, il est essentiel de ne pas amener ces substances à être ajoutées ou mélangées extérieurement.

Dans la matière du genre feuille de la présente invention on exige que la quantité de produit extrait, quand l'extraction par du chloroforme est effectuée dans les conditions telles qu'indiquées ultérieurement, soit inférieure à 1,5 % en poids (de préférence inférieure à 1,2 % en poids) par rapport au poids total avant l'extraction. La matière du genre feuille ayant cette quantité de produit extrait dépassant 1,5 % en poids présente une mauvaise flexibilité et une mauvaise résis-

7.

tance aux chocs, ces propriétés étant remarquablement dégradées au fur et à mesure que le temps s'écoule, et, en conséquence, les objets de la présente invention ne peuvent pas être atteints par cette feuille.

5 Bien qu'il n'apparaît pas clairement pourquoi la feuille de PPS ayant la forte quantité de produit extrait, comme décrit ci-dessus, présente une flexibilité et une résistance aux chocs inférieures, on peut supposer que ceci est attribué au fait que, dans la région amorphe de la feuille chauffée et cristallisée pour supporter la flexibilité et la résistance aux chocs, des cristallites d'une composition à faible poids moléculaire, qui doivent être extraits par du chloroforme, sont formés, entraînant ainsi une perte de cette flexibilité et de cette résistance aux chocs.

10 15 La structure cristalline de la matière du genre feuille selon la présente invention est caractérisée par les trois séries suivantes de paramètres, telles que mesurées par le procédé de diffraction des rayons X à angle large.

Tout d'abord, l'indice de cristallinité doit être 20 dans la gamme de valeurs supérieures à 2,5 et inférieures à 8,0 (de préférence au-dessus de 3,0 et en-dessous de 6,0). L'indice de cristallinité, tel que désigné ci-dessus, peut être défini par le rapport (I_{200}/I_{25}) entre l'intensité maxima (I_{200}) du pic de diffraction à indices de Miller (200) du 25 cristal de PPS dans le profil de diffraction des rayons X à large angle de la feuille, et l'intensité (I_{25}) pour $2\theta = 25^\circ C$ pour le même profil. Si l'indice de cristallinité tel que décrit ci-dessus est inférieur à 2,5, la résistance mécanique dans une atmosphère à température élevée, telle qu'un bain de 30 soudure, est faible, avec une mauvaise endurance thermique, alors que, quand l'indice de cristallinité dépasse 8,0, la feuille résultante devient cassante ou fragile, avec perte de flexibilité et de résistance aux chocs.

Ensuite, les dimensions des cristallites de PPS 35 dans la feuille (désignées sous le nom d'ACS ci-dessous, c'est-à-dire dimensions apparentes des cristaux) doivent être dans la gamme de valeurs supérieures à 50 \AA et inférieures

8.

à 100 Å. La dimension de cristallite désignée ci-dessus signifie la dimension apparente de cristallite à obtenir en appliquant la formule de Scheller à la moitié de la largeur du pic de diffraction à indices de Miller de (200) du cristal de PPS. Si l'ACS est inférieure à 50 Å, il peut en résulter une mauvaise endurance thermique, alors que n'importe quelle feuille ayant une valeur d'ACS dépassant 100 Å est difficile à obtenir en fait.

Troisièmement, il est également exigé que les facteurs d'orientation tels que mesurés dans trois directions en travers, sur le bord et à l'extrémité (désignés ci-dessous par OF) doivent respectivement être supérieurs à 0,70. Le facteur d'orientation, tel que mesuré dans une certaine direction comme indiqué ci-dessus, est défini par le rapport $I\phi = 30^\circ / I\phi = 0^\circ$ entre la photodensité ($I\phi = 0^\circ$), obtenue par des modes opératoires tels que le fait que de prendre une image aux rayons X sur plaque par le procédé de Laue, par incidence des rayons X dans cette certaine direction, et le fait de balayer l'anneau de diffraction (200) du cristal de PPS par un microphotodensitomètre dans la direction radiale le long de la ligne équatoriale, et la photodensité ($I\phi = 30^\circ$) obtenue d'une manière semblable dans une direction de 30°.

En outre, la direction en travers désignée ci-dessus est représentée par la direction perpendiculaire à la surface de la feuille, la direction sur le bord par la direction parallèle à la surface de la feuille et également à la direction transversale de la feuille, et la direction à l'extrémité par la direction parallèle à la surface de la feuille et également à la direction longitudinale de cette feuille. Si la valeur d'OF comme décrit ci-dessus est inférieure à 0,7, la contraction thermique est susceptible d'avoir lieu par suite de la déformation résiduelle après l'allongement.

Ultérieurement, le procédé de fabrication de la feuille selon la présente invention sera expliqué ci-dessous.

En premier lieu, le polymère de PPS à employer pour la production de la matière du genre feuille selon la présente invention peut être obtenu en amenant un sulfure de métal

9.

alcalin à réagir avec un para-dihalobenzène dans des solvants organiques polaires, dans des conditions de températures élevées et de hautes pressions. En particulier, il est préférable d'amener du sulfure de sodium à réagir avec du p-dichloro-5 benzène dans des solvants organiques polaires à point d'ébullition élevé, du type amide, tels que la N-méthyl-pyrrolidone, etc. Dans le cas indiqué ci-dessus, il est très souhaitable d'effectuer la réaction aux températures de 230°C à 280°C par addition d'un produit dit modificateur de polymérisation, 10 tel qu'un alcali caustique, ou un carboxylate de métal alcalin, pour les réglages du degré de polymérisation. La pression dans l'autoclave et le temps pour la polymérisation peuvent être convenablement déterminés selon les genres et les quantités de produits de modification à employer, selon le degré 15 désiré de polymérisation, etc. Pour maintenir la performance d'isolement électrique du film à obtenir finalement, il est souhaitable de laver le polymère polymérisé (généralement sous la forme de poudre) avec de l'eau ne contenant pas d'ion métallique afin de retirer le sel formé comme sous-produit, 20 les produits de modification de la polymérisation, etc., pour maintenir ainsi la concentration des porteurs ioniques suffisamment faible. Dans le cas indiqué ci-dessus, la teneur totale en cendre dans le polymère doit de préférence être inférieure à 5.000 ppm, le calcium étant en quantité inférieure à 25 1.000 ppm et le sodium en quantité inférieure à 500 ppm.

Le polymère de PPS ainsi obtenu est envoyé à un équipement connu d'extrusion à l'état de masse fondue, représenté par une extrudeuse, afin d'être transformé en une configuration du genre feuille, mais, dans le cas où une plus grande quantité d'extrait au chloroforme est contenue dans le polymère, la quantité de produit extrait par rapport à la matière du genre feuille ne tombe pas dans la gamme telle que définie par la présente invention, et, ainsi, seule une matière du genre feuille présentant une mauvaise flexibilité et 30 une mauvaise résistance aux chocs est obtenue.

Dans le cas tel que décrit ci-dessus, il est souhaitable de traiter au préalable le polymère avant de l'envoyer au procédé de formage. Dans ce but, on peut employer, par

exemple, un procédé par lequel la poudre de polymère, obtenue par polymérisation et lavage avec de l'eau, est encore lavée ou rincée dans un solvant organique convenable maintenu à des températures supérieures à la température ambiante 5 (de préférence supérieure à 50°C), sous une pression normale ou augmentée. Les solvants organiques qu'on peut employer dans le traitement ci-dessus peuvent être, par exemple, du chlorure de méthylène, de la NMP (N-méthyl-pyrrolidone), du chloroforme, du toluène, etc. De manière semblable, de l'acétone chauffée jusqu'à une température proche de son point 10 d'ébullition peut être également employée.

Durant la formation des polymères de PPS suivant la configuration du genre feuille par l'équipement d'extrusion à l'état de masse fondu, le PPS à l'état de masse fondu 15 est susceptible d'être soumis à une gélification par contact avec de l'oxygène et, en conséquence, il est souhaitable de remplacer l'atmosphère à l'intérieur de la trémie de l'extrudeuse, etc. par un gaz inert ou de réduire la pression.

La résine fondu est extrudée en continu à partir 20 de matrices en forme de fentes (par exemple matrice en T, matrice circulaire, etc.) afin d'être refroidie de force. Comme moyen pour ce refroidissement de force, on peut employer, sélectivement ou en combinaison, un procédé pour la coulée sur un tamhour métallique refroidi, un procédé pour pulvériser du 25 gaz ou du liquide à basse température ou un procédé pour l'immersion dans un liquide à de basses températures ou analogues. Par le refroidissement forcé, comme décrit ci-dessus, le PPS à l'état fondu est rapidement refroidi jusqu'à une température en-dessous de la température de transition à 30 l'état vitreux, pour sa transformation en une seule fois en feuille à l'état amorphe et non orienté. Avant ou durant le refroidissement forcé, l'allongement (étirage) de la feuille dans la direction longitudinale ou dans la direction transversale, ou dans les deux directions, non seulement ne présente pas de problème mais aussi est plutôt préférable au 35 point de vue de la flexibilité et de la résistance aux chocs, pour autant que l'OF de la feuille finalement obtenue soit

11.

limité aux valeurs supérieures à 0,70. Cependant, en général, cet allongement doit être effectué dans un état où les températures de la feuille sont supérieures à 220-230°C. Par exemple, on peut utiliser un procédé dans lequel, immédiatement 5 après l'extrusion du PPS à partir de la matrice circulaire, on applique un allongement de 3 à 10 fois par rapport à la surface, par l'utilisation de pression d'air (procédé dit de soufflage ou de gonflement).

Suivant la manière comme décrit ci-dessus, la matière formée suivant la configuration d'une feuille en tant que produit intermédiaire est obtenue. La "matière du genre feuille" selon la présente invention signifie une matière formée comme une feuille mince, ayant approximativement moins de 5 mm d'épaisseur, et représente généralement des articles 15 formés normalement appelés films, feuilles, plaques, etc.

Ultérieurement, une déformation constante thermique des dimensions est effectuée dans le but d'améliorer l'endurance à la chaleur. La "déformation constante thermique des dimensions" selon la présente invention signifie un 20 traitement thermique dans des conditions telles que la variation de dimensions, avant et après le traitement thermique, soit inférieure à $\pm 20\%$.

Le traitement thermique, comme décrit ci-dessus, est effectué en amenant la feuille à traiter en contact 25 avec un écoulement de liquide ou de gaz chauffé ou avec la surface d'un solide (la "température" et le "temps" pour le traitement thermique à mentionner ultérieurement ne sont rien d'autres que la température du milieu de chauffage et le temps de mise en contact avec ce milieu de chauffage). 30 Plus spécifiquement, les exemples de ce traitement thermique peuvent comprendre un procédé pour mettre en contact avec un rouleau chauffé (désigné ci-dessous sous le nom de procédé de traitement thermique au rouleau), un procédé d'utilisation d'une élargisseur, un procédé pour souffler 35 un écoulement d'air chauffé sur un rouleau, etc.

Les températures pour le traitement thermique ci-dessus sont réglées dans un intervalle compris entre plus de

12.

150°C et moins de 280°C. Les températures inférieures à 150°C ne sont pas préférables puisqu'il y a une possibilité telle que l'ACS de la feuille à obtenir soit inférieure à 50 Å, alors que, d'autre part, si la température dépasse 5 280°C, il devient difficile d'effectuer le traitement thermique par le procédé décrit précédemment, puisque la matière du genre feuille à traiter tend à perdre sa forme par suite du ramollissement.

En outre, bien que le temps pour le traitement 10 thermique soit un des facteurs principaux pour déterminer l'indice de cristallinité, l'indice peut également varier selon les propriétés du polymère employé, les procédés et le temps pour le traitement thermique et, ainsi, on exige le réglage afin que l'indice de cristallinité tombe dans la 15 gamme comme décrit précédemment.

Dans l'étape suivante, pour obtenir le panneau de circuit imprimé selon la présente invention, c'est une pratique générale d'appliquer une feuille métallique, représentée par une feuille de cuivre, sur la matière du genre 20 feuille obtenue par le procédé décrit ci-dessus, par l'emploi d'un adhésif convenable ou d'utiliser un procédé pour former une cuche métallique sur la surface de la feuille par des procédés tels que le revêtement ou la métallisation sous vide, etc., mais, à titre de variante, on peut employer 25 un autre procédé dans lequel une matière stratifiée en PPS et une feuille métallique sont produites par application du PPS sur la feuille métallique par stratification par extrusion ou par fusion de la feuille de PPS et de la feuille métallique par compression thermique, et, ensuite, la matière 30 stratifiée en PPS est soumise au traitement thermique pour la cristallisation du PPS. Par suite de la construction de la matière du genre feuille de la présente invention, comme décrit ci-dessus, l'insuffisance de "flexibilité", de "résistance aux chocs" et "d'aptitude au perçement", qui est 35 l'inconvénient inhérent aux films classiques non allongés de PPS, a été remarquablement améliorée, et, ainsi, la matière améliorée du genre feuille à fiabilité extrêmement élevée a

13.

été avantageusement présentée dans ses applications, par exemple, à un panneau de circuit imprimé, ceci étant accompagné de procédés de percement et de flexion ou de pliage.

En outre, le panneau de circuit imprimé selon la 5 présente invention est également supérieur par ses caractéristiques électriques aux fréquences élevées ainsi que par sa résistance aux produits chimiques, sa résistance à l'humidité, sa flexibilité, son aptitude au percement et son endurance thermique, et un panneau de circuit imprimé présentant diverses 10 caractéristiques bien équilibrées comme celui selon la présente invention n'a pas encore été classiquement proposé jusqu'à présent.

Ultérieurement, on donnera ci-dessous la description des définitions des valeurs caractéristiques du polymère 15 et de la matière du genre feuille employée dans la présente invention et également des procédés de mesure et d'évaluation.

(1) Quantité de produit extrait par du chloroforme

Approximativement 10 g de l'échantillon coupé en morceaux carrés, ayant chacun environ 1 cm de longueur et de 20 largeur, sont mesurés avec précision par une balance pour produits chimiques et le poids est représenté par Ag.

Ultérieurement, l'échantillon ainsi mesuré est placé dans un dispositif d'extraction dit Soxhlet contenant environ 100 cm³ de chloroforme pour l'extraction par un bain 25 d'eau chaude à 65°C pendant 24 heures.

Ensuite, le liquide extrait est transféré dans une bouteille de pesée (son poids est représenté par Bg), pesée avec précision à l'avance, avec addition ultérieure d'un liquide de lavage principal obtenu en lavant l'intérieur du 30 dispositif d'extraction par une petite quantité de chloroforme, pour le séchage ultérieur dans un four à air chaud à une température de 30°C jusqu'à ce que le liquide disparaisse.

Dans l'étape suivante, après transfert dans le four à air chaud à 65°C et séchage pendant une heure, l'échantillon 35 est refroidi jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur contenant du gel de silice et, ultérieurement, pesé avec précision par la balance pour produits chimiques (le

14.

poids est représenté par Cg).

Les résultats ainsi obtenus sont appliqués à l'équation suivante afin d'obtenir la quantité de produit extrait (Wex en % en poids)

$$5 \quad W_{ex} = 100(C-B)/A$$

(2) Procédé de diffraction des rayons X à large angle OF (facteur d'orientation) : chacun des échantillons étant alignés dans la direction d'allongement et transformés (pour la fixation de chaque film durant la formation, on emploie une solution de collodion à 5 % dans l'acétate d'amyle) suivant une bande de 1 mm d'épaisseur, de 1 mm de largeur et de 10 mm de longueur, on a dirigé les rayons X afin qu'ils soient incidents le long de la surface du film (dans les directions sur le bord et à l'extrémité) pour prendre 10 la photographie de l'image de rayons X sur plaque. Pour le dispositif de production de rayons X, on a employé l'unité dite Modèle D-3F de la société dite Rigaku Denki, les rayons K_a de Cu étant passés à travers un filtre de Ni, les conditions de 40 kV-20 mA étant employées pour la source de 15 rayons X. La distance entre l'échantillon et le film a été réglée à 41 mm, et on a adopté un procédé à expositions multiples (38 cm et 30 minutes) par l'utilisation de films dits Kodak, du type sans écran. Dans l'étape suivante, le degré d'orientation (OF) pour chaque échantillon a été dé- 20 fini comme étant 25

$$OF = \frac{I\phi}{I\theta} = 30^\circ / I\theta = 0^\circ$$

en lisant la photodensité du pic de diffraction à indices de Miller de (200) sur la photographie d'image des rayons X sur plaque, par balayage par un densitomètre dans une direction radiale à partir du centre de l'image sur plaque, aux positions de $\phi = 0^\circ$ (sur la ligne équatoriale), 10° , 20° et 30° , où $I\phi = 30^\circ$ représente l'intensité maxima du balayage à 30° et $I\theta = 0^\circ$ représente l'intensité maxima pour le balayage de la ligne équatoriale. On doit noter ici que les 30 valeurs moyennes de résistance de $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 180^\circ$ ont été employées pour $I\phi = 0^\circ$ et celles de la résistance $\phi = 30^\circ$ et $\phi = 150^\circ$ pour $I\phi = 30^\circ$.

En relation avec ce qu'on a indiqué ci-dessus, les

15.

conditions de mesure au densitomètre sont les suivantes.

Comme dispositif, on a employé le modèle de microdensitomètre dit Sakura PDM-5 type A fabriqué par la société dite Konishiroku Photo Industry Co, la gamme de densités de mesure de 0,0 - 4,0D (conversion minima de mesure pour une surface de $4 \mu^2$), des grossissements optiques de 100 fois, une largeur de fente de 1μ et une hauteur de 100μ , alors que la vitesse de déplacement du film est de $50 \mu/\text{s}$ pour une vitesse d'abaque de 1 mm/s .

10 ACS (dimension apparente des cristaux) et indice de cristallinité : pour annuler l'effet d'orientation de l'échantillon, le procédé de rotation de l'échantillon dans un plan a été adopté et le cliché de diffraction a été mesuré par le procédé de réfraction. Comme dispositif de production de 15 rayons X, on a employé l'unité dite Modèle D-8C fabriquée par la société dite Rigaku Denki, alors que la radiation $K\alpha$ de Cu qu'on a fait passer à travers le filtre de Ni dans les conditions de 35 kV - 15 mA a été employée comme source de rayons X. Pour le goniomètre, on a employé l'unité dite Modèle PMG-A2 fabriquée par la société dite Rigaku Denki, et l'échantillon a été monté sur une table rotative pour échantillon, que l'on peut faire tourner à la vitesse de 80 tours par minute, une fente de divergence de 1° , une fente de réception de 0,15 mm et une fente de diffusion (dispersion) de 1° étant employées pour le système de fentes. La 20 vitesse de balayage de 2θ était $1^\circ/\text{mn}$, alors que la vitesse de l'abaque était 1 cm/mn . Chacun des échantillons a été coupé en un carré ayant un côté de 20 mm et a été empilé 25 suivant une épaisseur de 0,5 mm pour préparer l'échantillon 30 de mesure.

A partir de la demi-largeur du pic de diffraction à indices de Miller de (200), la dimension apparente de cristal (ACS) a été obtenue par emploi de la formule de Scheller:

$$ACS(\text{\AA}) = K\lambda/\beta \cos\theta, \quad \beta = [B^2 - (B')^2]^{1/2}$$

35 où K : constante de Scheller ($K = 1$)

λ : longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

2θ : angle de Bragg ($^\circ$)

β : demi-largeur après correction (radian)

16.

B : demi-largeur mesurée en fait

B': demi-largeur de l'échantillon standard corrigé
(monocristal de Si)

En outre, par rapport à l'indice de cristallinité obtenu à partir du profil de diffraction de chaque échantillon, l'intensité maxima (I_{200}) pour le pic de diffraction à indices de Miller de (200) et l'intensité (I_{25}) pour $2\theta = 25^\circ$, en tant que norme interne, ont été mesurées, le rapport entre elles étant défini comme étant l'indice de cristallinité (I_{200}/I_{25}).

(3) Viscosité apparente de masse fondu (μ_0) et coefficient non newtonien (N).

En utilisant un viscosimètre du type plastomètre à extrusion ayant une matrice en forme de capillaire de longueur L et de rayon R, quand la production (rendement) en volume, lors de l'extrusion du polymère sous pression P et à température T, est représentée par Q, la tension de cisaillement apparent τ , le taux de cisaillement apparent γ et la viscosité apparente μ sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} \tau &= (RP)/(2L) \\ \gamma &= (4Q)/(\pi R^2) \\ \mu &= \tau/\gamma \end{aligned}$$

Dans le cas ci-dessus, la viscosité apparente de masse fondu μ_0 est définie par la valeur, pour $\gamma = 200(s)^{-1}$, d'une courbe $\mu = f(\gamma)$. à obtenir en portant μ , au temps indiqué, par rapport à diverses valeurs de γ .

D'autre part, le coefficient non newtonien N est défini par l'inverse de la valeur, pour $\gamma = 200(s)^{-1}$, de

$$d \log g(\gamma)/d \log \gamma$$

qui est la fonction différentielle logarithmique complète d'une courbe $\tau = g(\gamma)$ à obtenir en portant τ par rapport à diverses valeurs de γ . La valeur N, comme décrit ci-dessus, est égale à l'indice n, en supposant que la relation entre la tension de cisaillement S et le taux de cisaillement D du polymère à l'état de masse fondu (courbe appelée d'écoulement) peut être fournie approximativement par la formule $D = aS^n$ (a et n sont des constantes).

17.

Dans la présente invention, la valeur mesurée pour $T = 300^\circ\text{C}$ a été adoptée en utilisant une matrice ayant une longueur L de 10 mm et un rayon R de 0,5 mm.

(4) Température de transition à l'état vitreux (T_v) et point de fusion (T_f).

Ces valeurs ont été mesurées par le procédé dit DSC, alors T_f a été défini par la température maxima (température de pic) de la courbe de fusion.

(5) Résistance à la traction et allongement

10 Selon le procédé présenté dans JIS Z 1702, les mesures ont été prises en utilisant un dispositif expérimental de résistance à la traction du type dit "Instron".

(6) Contraction thermique

A: On coupe le film d'échantillon en forme du genre ruban, 15 chaque ruban mesurant 10 mm de largeur et 250 mm de longueur.

B. On trace deux lignes marquées dans la direction transversale suivant une relation parallèle l'une à l'autre, à un intervalle d'environ 200 mm, et on mesure avec précision 20 l'intervalle entre les lignes marquées en employant un dispositif dit casedomètre (intervalle désigné par A mm).

C. On place l'échantillon ci-dessus dans un four à air chaud à 250°C, une charge de 1 g étant appliquée à l'avant de l'échantillon, et on retire l'échantillon après l'avoir 25 laissé au repos dans le four pendant 10 minutes.

D. On mesure l'intervalle entre les deux lignes marquées de nouveau en utilisant le casedomètre (intervalle désigné par B mm).

E. On définit la contraction thermique (%) par l'expression 30 $100 (A-B)/A$.

(7) Endurance au pliage

La valeur de l'endurance au pliage à 20°C a été mesurée selon le procédé présenté dans JIS P-8115 (procédé dit MIT).

35 (8) Taux de défauts dans le procédé de percement

A. Dans le cas d'une feuille

La feuille étant coupée suivant une forme de bande

18.

d'une largeur de 35 mm et d'une longueur de 10 m, des perforations de dents de pignon de la bande porteuse pour des tranches minces dites IC sont formées sur les faces opposées de la bande, en employant une machine de perforation pour les bandes porteuses pour les tranches minces dites IC. Ensuite, en comptant le nombre de perforations formées avec des fissures sur les bords périphériques, par examen visuel, le taux de défauts dans le procédé de perçement est défini par le taux par rapport au nombre total de perforations.

B. Dans le cas d'un substrat de panneau de circuit imprimé En utilisant un foret de 1 mm de diamètre, 1.000 trous ou alésages sont formés dans le substrat à partir du côté feuille métallique, suivant une configuration du genre damier, par intervalles de 10 mm, et, ensuite, le nombre de trous ayant des fissures sur leurs bords périphériques est compté par examen visuel afin de définir le taux de défauts lors du procédé de perçement par le taux par rapport au nombre total de trous.

20 (9) Aptitude à la soudure

A. Dans le cas d'une feuille

Le film coupé en carrés ayant 50 mm de longueur et de largeur est mis à flotter sur un bain de soudure maintenu à une température de 250°C pour l'observation de la stabilité dimensionnelle à ce moment. Ensuite, on applique une tension d'approximativement $0,5 \text{ kg/mm}^2$, aux bords opposés du film dans le bain de soudure, pour l'examen visuel du degré d'allongement à ce moment. Les résultats de l'évaluation sont représentés par les quatre signes suivants :

O : la stabilité dimensionnelle est favorable, presque sans allongement.

1: bien que favorable au point de vue stabilité dimensionnelle, l'allongement est important

2: l'allongement est faible mais mauvaise stabilité dimensionnelle

X : mauvaise stabilité dimensionnelle, avec grand allongement

B. Dans le cas d'un substrat de panneau de circuit imprimé

L'évaluation est effectuée selon le procédé présenté dans JIS C-6481, et le gonflement et le pelage à la surface du film et à la surface de la feuille de cuivre ont été visuellement examinés.

Les résultats de l'évaluation ont été représentés par les signes suivants :

O : ni le gonflement ni le pelage n'est remarquable

X : à la fois un gonflement et un pelage sont remarquables

(10) Résistance aux produits chimiques

L'évaluation a été effectuée selon le procédé présenté dans Test Methods Manual n° 2, 3, 2 de IPC (Institute of Printed Circuits), et les indications ont été fournies comme suit selon le taux résiduel ou de rétention de la résistance à l'enlèvement par pelage.

O : Taux résiduel plus de 80 %, inclusivement

X : Taux résiduel moins de 80 %

Ci-dessous, des exemples sont donnés dans le but d'expliquer la présente invention, sans aucune limitation.

EXAMPLE 1

(1) Polymérisation du PPS

A. Polymérisation du PPS à haut poids moléculaire (présenté comme étant PPS-A) employé dans la présente invention

32,6 kg de sulfure de sodium (250 moles, contenant 40 % en poids d'eau de cristallisation), 100 g de soude, 18,0 kg (125 moles) de benzoate de sodium et 79,2 kg de N-méthyl-2-pyrrolidone (désignée ci-dessous par NMP) ont été placés dans un autoclave, et, peu à peu, on a augmenté la température jusqu'à 250°C, tout en agitant afin de retirer le liquide de distillation en quantité de 7,0 l contenant 6,9 kg d'eau. Ulteriorurement, 37,5 kg (255 moles) de 1,4-dichlorobenzène (désigné ci-dessous par DCB) et 20,0 kg de NMP ont été ajoutés au mélange restant pour le chauffage à 250°C pendant 3 heures. Le produit réactionnel a été soumis à l'extraction dans le chlorure de méthylène à 38°C pendant 2 heures, avec un lavage 8 fois dans l'eau chaude, et puis séché à 80°C pendant 24

20.

heures en utilisant un dispositif de séchage sous vide; ainsi, on a obtenu 21,9 kg de PPS à poids moléculaire élevé (rendement 81 %), à viscosité apparente de masse fondu de 4.200 poises, à valeur de N de 1,6, à T_v de 91°C et à T_f de 280°C.

5 B. Polymérisation du PPS (désigné par PPS-B) à titre de comparaison

Dans les modes opératoires semblables à celui décrit ci-dessus, la polymérisation a été effectuée pendant 5 heures à 265°C avec un lavage 8 fois par de l'eau chaude, sans conduire d'extraction par le chlorure de méthylène, et avec séchage ultérieur; ainsi, approximativement 20 kg de PPS séché ayant une viscosité apparente de masse fondu de 3.500 poises, une valeur de N de 1,6, une valeur de T_v de 88°C et une valeur de T_f de 279°C ont été obtenues.

15 (2) Thermoformage

Le PPS-A et le PPS-B, obtenus par les procédés comme décrits en (1) ci-dessus ont été chacun envoyés à une extrudeuse à diamètre de 40 mm et fondus à une température de 310°C, puis extrudés à partir d'une matrice en T ayant une largeur linéaire d'une longueur de 600 mm et un jeu de 0,2 mm, afin d'être coulés sur un tambour métallique maintenu à une température en surface de 65°C pour le refroidissement et la solidification; ainsi, des films amorphes A-1 et B-1 d'une largeur de 550 mm et d'une épaisseur de 50 μm ont été obtenus (procédé de coulée). En outre, le PPS-A et le PPS-B ont été chacun fournis à une extrudeuse d'un diamètre de 38 mm pour la fusion à une température de 310°C, et puis extrudés à partir d'une matrice circulaire de 50 mm de diamètre et de 0,5 mm de jeu. Immédiatement après, de l'air est dirigé dans le tube de film fondu pour le soufflage 10 fois sur sa surface, en vue d'un refroidissement rapide ultérieur par un courant d'air; ainsi, on a obtenu des films amorphes A-2 et B-2 d'une largeur de 250 mm et d'une épaisseur de 50 μm (procédé des tubes).

35 (3) Traitement thermique

Les films amorphes A-1, A-2, B-1 et B-2 ont été chacun soumis au traitement thermique en employant une élargis-

21.

seuse) à 260°C pendant 30 secondes, et on a ainsi obtenu des films A-1-1, A-2-1, B-1-1 et B-2-1.

(4) Propriétés des films obtenus

Le tableau I présente les propriétés des films obtenus. Plus spécifiquement, les films A-1-1 et A-2-1 sont ceux selon la présente invention, alors que les films B-1-1 et B-2-1 sont des films autres que ceux selon la présente invention.

TABLEAU I

Symboles de film	PPS employé	Quantité extractée au chloroform (% en poids)	OF (Facteur d'orientation)			ACS (dimension apparente de cristaux) (A)	Indice de cristallinité
			A travers	A l'extrémité	Sur le bord		
A-1-1	A	0,71	0,89	0,94	0,91	72	5,1
A-2-1	A	0,69	0,95	0,80	0,79	70	5,4
B-1-1	B	1,98	0,90	0,96	0,89	73	5,5
B-2-1	B	1,95	0,96	0,81	0,82	74	5,7

(5) Evaluation

Le tableau II présente les résultats d'évaluation des films décrits ci-dessus.

Comme cela apparaît clairement d'après le tableau II, les films selon la présente invention sont supérieurs non seulement par leurs propriétés mécaniques et leur stabilité dimensionnelle à des températures élevées, mais aussi par la flexibilité et l'aptitude au percement, qui ont été reliées aux inconvénients de films classiques, tout en ayant moins de dégradation de la flexibilité et de l'aptitude au percement en fonction du temps. D'autre part, les films connus ayant une grande quantité de produit extrait au chloroforme présentent une mauvaise flexibilité et une mauvaise aptitude au percement.

22.

TABLEAU II

	Echantillon de film	A-1-1	A-2-1	B-1-1	B-2-1
5	Résultats d'évaluation				
	Résistance à la traction (kg/mm ²) (Direction de la machine)	8,0	8,5	7,8	8,1
	Allongement (%) (Direction de la machine)	7,4	7,1	6,5	6,6
10	Contraction thermique (%) (Direction de la machine)	0,4	0,5	0,5	0,5
	Endurance au pliage (nombre de fois)	Immédiatement après la fabrication	5200	6500	900
		100°C, après 30 jours	3600	4300	440
15	Taux de défauts dans le procédé de perçement (%) (poinçonnage)	Immédiatement après la fabrication	0	0	1,3
		100°C, après 30 jours	0	0	1,7
20	Remarques	Présente invention	Présente invention	Article comparatif	Article comparatif

EXAMPLE 2

(1) Film amorphe

On a employé le film amorphe A-1 utilisé dans l'exemple 1.

(2) Traitement thermique

Le film amorphe A-1 a été soumis à des traitements thermiques à diverses températures pendant différentes périodes de temps en utilisant l'élargisseur, et, ainsi, on a obtenu des films A-1-1 jusqu'à A-1-5 ayant différents indices de cristallinité et différentes ACS (dimensions apparentes des cristaux).

(3) Propriétés et résultats d'évaluation des films obtenus

Le tableau III présente les propriétés et les résultats d'évaluation des films résultants.

Dans le tableau III, on indique que, même si la

23.

quantité de produit extraite au chloroforme est faible, des films à propriétés supérieures sont difficiles à obtenir, dans la mesure où les trois séries de paramètres lors de la diffraction des rayons X à large angle ne sont pas comprises dans la gamme spécifique.

5

TABLEAU III

	<u>Article</u>	<u>Unité</u>	A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5
10	Température de traitement thermique	0°	260	260	277	130	270
	Temps de traitement thermique	Seconde	30	2	3600	30	60
	Quantité de produit extrait au chloroformé	% en poids	0,71	1,1	0,62	1,0	0,69
15	OF (facteur d'orientation)						
	A travers		0,89	0,87	0,85	0,95	0,87
	A l'extrémité		0,94	0,96	0,98	1,00	0,96
	Sur le bord		0,91	0,88	0,84	0,97	0,90
20	ACS (dimension apparente de cristaux)	Å	72	69	80	45	45
	Indice de cristallinité		5,1	2,0	8,5	2,5	5,3
	Taux de contraction thermique		0,4	0,8	0,3	0,7	0,4
	Endurance au pliage (immédiatement après la fabrication)		5200	8300	240	2600	4900
25	Aptitude à la soudure	o	x	o	x	o	
	Remarques		Présente invention	Article comparatif	Article comparatif	Article comparatif	

EXEMPLE 3

30 (1) Matière première

Du PPS-A utilisé dans l'exemple 1 a été employé.

(2) Thermoformage

Du PPS-A a été formé par le procédé des tubes dans le point (2) de l'exemple 1. Dans le cas ci-dessus, trois genres de matrices préparées en amenant les jeux de fentes des matrices circulaires respectivement à une valeur de 0,4 mm, 0,8 mm et 2,5 mm ont été employés, avec insufflation 8

35

24.

fois, 16 fois et 50 fois dans les surfaces respectives, et, ainsi, on a obtenu trois genres de films (désignés par A-3, A-4 et A-5) ayant chacun 50 μm d'épaisseur.

(3) Traitement thermique

Des films amorphes A-3, A-4 et A-5 ont été respectivement soumis à des traitements thermiques en employant l'élargisseur à 270°C pendant 120 secondes, et, ainsi, on a obtenu des films A-3-1, A-4-1 et A-5-1.

(4) Propriétés et résultats d'évaluation des films obtenus

Le tableau IV présente les propriétés et les résultats d'évaluation des films résultants.

Dans le tableau IV, on indique que, dans les films à faible facteur d'orientation, la contraction thermique est augmentée par la déformation résiduelle due à l'orientation, et, ainsi, les caractéristiques supérieures comme dans les films non allongés sont perdues de manière indésirable.

TABLEAU IV

Film d'échantillon		A-3-1	A-4-1	A-5-1
Articles				
Quantité de produit extrait au chloroforme (% en poids)	0,73	0,71	0,70	
OF (Facteur d'orientation)				
A travers	0,89	0,93	0,92	
A l'extrémité	0,86	0,76	0,61	
Sur le bord	0,85	0,75	0,59	
ACS (dimension apparente de cristaux)	76	75	72	
Indice de cristallinité	5,2	5,9	7,0	
Taux de contraction thermique (%)	0,3	0,5	1,6	
Endurance au pliage (nombre de fois)	6000	6100	4600	
Aptitude à la soudure	o	o		
Remarques	Présente invention	Présente invention	Présente invention	

EXEMPLE 4

(1) Film de base

On a employé le film de PPS (A-1-1) selon la présente invention et le film comparatif (B-1-1) employé dans l'exemple 1.

25.

- (2) Préparation d'un substrat de panneau de circuit imprimé
- a. En premier lieu, le film de base a été soumis à un traitement par couronne électrique en appliquant de l'énergie électrique au taux de 3000 joules par m^2 de film.
 - b. Ultérieurement, un adhésif principalement composé d'une polyamide du groupe des acides dimères (produit dit "Milbex 1200") a été revêtu sur une épaisseur de 20 μm (après séchage) en employant un dispositif de revêtement inverse (revêtement à l'envers).
 - c. Dans l'étape suivante, avec une feuille de Cu polie électrolytiquement (épaisseur de 35 μm) pour des substrats de tableaux de circuits imprimés empilés par dessus, on a fait passer le film à travers un rouleau de compression ayant une pression linéaire de 3 kg/cm, et on l'a maintenu à une température de 100°C pour la stratification.
 - d. La matière stratifiée ainsi obtenue a été laissée au repos dans un four à air chaud à 80°C pendant 4 jours, afin de durcir l'adhésif, et, ainsi, on a obtenu le substrat pour un panneau de circuit imprimé.

(3) Résultats d'évaluation

Le tableau V présente les résultats de l'évaluation. Dans le tableau V, on indique que, dans le substrat de circuit imprimé, selon la présente invention, l'aptitude au perçement, qui est reliée aux inconvénients des substrats classiques employant des films connus de PPS non allongés, a été améliorée, alors que la résistance supérieure aux produits chimiques et l'endurance thermique spécifiques aux substrats utilisant des films de PPS sont suffisamment maintenues.

TABLEAU V

	Film de base	A-1-1	B-1-1
	Sujet d'évaluation		
5	Taux de défauts dans le procédé de percement (%) (perforation)	0	2,1
	Résistance aux produits chimiques		
	Alcool	0	0
10	Hydrocarbure	0	0
	Cétone	0	0
	Produit chloré	0	0
	Solvant	0	0
	Acides	0	0
15	Base	0	0
	Aptitude à la soudure	0	0

L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en unités métriques.

20 La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Matière du genre feuille comprenant une composition se composant principalement de poly(sulfure de p-phénylène) à poids moléculaire élevé, caractérisé en ce que :

5 (a) la quantité de produit extrait par extraction au chloroforme est inférieure à 1,5 % en poids par rapport au poids total avant l'extraction; et

(b) i. l'indice de cristallinité est dans la gamme de valeurs supérieures à 2,5 et inférieures à 8,0;

10 ii. la dimension des cristallites est dans la gamme de valeurs supérieures à 50 Å et inférieures à 100 Å; et

15 iii. les facteurs d'orientation mesurés dans trois directions en travers, sur le bord et à l'extrémité sont respectivement supérieurs à 0,70, tels que mesurés par le procédé de diffraction des rayons X à large angle.

2 - Panneau de circuit imprimé, caractérisé en ce qu'il comprend la matière du genre feuille en poly(sulfure de p-phényle), telle qu'indiquée dans la revendication 1, et
20 un film mince métallique stratifié par dessus.