

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800611.9

[51] Int. Cl.

*C08L 71/12 (2006.01)*

*C08J 3/24 (2006.01)*

*C08J 5/12 (2006.01)*

*C08J 5/18 (2006.01)*

*C09J 7/00 (2006.01)*

*B32B 15/08 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237116C

[22] 申请日 2002.3.11 [21] 申请号 02800611.9

[30] 优先权

[32] 2001.3.12 [33] JP [31] 68857/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002272 2002.3.11

[87] 国际公布 WO2002/072700 英 2002.9.19

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.11

[71] 专利权人 松下电工株式会社

地址 日本大阪门真市

[72] 发明人 齐藤英一郎 古森清孝 伊藤直树

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有限公司

代理人 高占元

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

聚苯醚树脂组合物,聚脂胶片,多层板,印刷电路板,以及多层印刷电路板

[57] 摘要

本发明涉及用于制作印刷电路板时使用的绝缘耐热性聚苯醚树脂组合物,所述聚苯醚树脂组合物含有聚苯醚及三烷基异三聚氰酸酯,其特征在于,聚苯醚的平均分子量范围为 3000 至 12000。在聚苯醚及三烷基异三聚氰酸酯的固化产品中能形成 IPN 结构,从而形成高抗热性。同时通过采用相对较低分子量的聚苯醚,可以获得理想的熔融树脂流动性,从而具有良好的成型性。

1. 一种聚苯醚树脂组合物，其中包含有聚苯醚和三烷基异三聚氰酸酯，其特征在于，所述聚苯醚的平均分子量范围为 3000 至 12000，该聚苯醚是通过将酚类化合物与聚苯醚树脂进行反应来降低其分子量的方法而制得；该组合物还包含有不与聚苯醚及三烷基异三聚氰酸酯发生反应的有机溴化物阻燃剂。
2. 根据权利要求 1 所述的聚苯醚树脂组合物，其特征在于，所述聚苯醚的平均分子量范围为 3000 至 10000。
3. 根据权利要求 1 所述的聚苯醚树脂组合物，其特征在于，所述酚类化合物是一个分子中有两个以上酚羟基群的多功能酚类化合物。
4. 根据权利要求 1 所述的聚苯醚树脂组合物，其特征在于，所述聚苯醚是通过将酚类化合物与聚苯醚树脂在氧化剂作为引发剂的条件下发生反应而制得。
5. 根据权利要求 4 所述的聚苯醚树脂组合物，其特征在于，所述氧化剂是过氧化苯甲酰、3,3',5,5'-四甲基-1,4-二酚苯醌、四氯苯醌、2,4,6-三-特丁基苯氧、特丁基过氧异丙基单碳酸盐、偶氮二异丁腈等化合物中的一种或多种。
6. 根据权利要求 1 所述的聚苯醚树脂组合物，其特征在于，所述聚苯醚含有兼容剂。
7. 根据权利要求 1 所述的聚苯醚树脂组合物，其特征在于，所述阻燃剂在与溶剂一起添加的聚苯醚树脂组合物的绝缘涂漆溶剂中不溶解，而只是分散。

8. 根据权利要求7所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述有机溴化物具有2.0至3.5的标准比重。
9. 根据权利要求1所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述聚苯醚树脂组合物为质量百分比为30至60的聚苯醚与质量百分比为100的树脂组合物相混合而成的组合物。
10. 根据权利要求1所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述聚苯醚树脂组合物为质量百分比为35至62的三烷基异三聚氰酸酯与质量百分比为100的树脂组合物相混合而成的组合物。
11. 根据权利要求1所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述聚苯醚树脂组合物为质量百分比为30至60的聚苯醚和质量百分比为35至62的三烷基异三聚氰酸酯与质量百分比为100的树脂组合物相混合而成的组合物。
12. 根据权利要求1所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,含有的有机溴化物中溴的含量占聚苯醚树脂组合物总质量的8—20%。
13. 根据权利要求1所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述树脂组合物总质量中含有30至60质量百分比的聚苯醚、35至62质量百分比的三烷基异三聚氰酸酯,所添加的有机溴化物中溴的含量保持在全部组合物质量的8—20%。
14. 根据权利要求1所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述聚苯醚含有平均颗粒直径不大于 $30\mu\text{m}$ 的无机填充物。
15. 根据权利要求14所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述无机填充物为无水硅酸。
16. 根据权利要求15所述的聚苯醚树脂组合物,其特征在于,所述无机

填充物在树脂组合物质量中所占的质量百分比不小于 3、不大于 50。

17. 一种聚酯胶片，其特征在于，所述聚酯胶片为将权利要求 1 所述的聚苯醚树脂组合物注入基质，并通过加热及干燥对其进行半固化而形成的聚酯胶片。
18. 一种多层板，其特征在于，所述的多层板为用热压方式层叠、热塑预先规定数量的、根据权利要求 17 所述的聚酯胶片所制成的一种多层板。
19. 一种印刷电路板，其特征在于，所述的印刷电路板为在权利要求 18 所述的多层板表面布设电路所制成的一种印刷电路板。
20. 一种多层印刷电路板，其特征在于，所述多层印刷电路板是用如下方式获得的：通过层叠、热塑预先规定数量的、根据权利要求 17 所述的聚酯胶片来获得用作内层的印刷电路板上铺上聚酯胶片，在该聚酯胶片的表面布设电路。

聚苯醚树脂组合物，聚酯胶片，多层板，  
印刷电路板，以及多层印刷电路板

### 技术领域

本发明涉及用于制作印刷电路板时使用的绝缘耐热性聚苯醚树脂组合物，用该聚苯醚树脂组合物制作聚酯胶片，用该聚酯胶片制作多层板，以及进一步用该多层板制作印刷电路板和多层印刷电路板。

### 背景技术

随着应用于半导体设备的精密电子接插件的高度集成化、电路板的高密度布线、以及接插技术的提高，电子设备最近取得了显著的发展，尤其是高频移动通讯设备的应用技术发展更为突出。

使用这些电子设备的印刷电路板趋向多层化，同时具有超精密布线。因此，应该有效地降低材料的介电常数以便加快高速信息处理所需的信号传输速度，而且也应该使用具有低绝缘损耗的材料以便降低传输损失。

由于聚苯醚（又称聚对二甲苯醚（PPE））具有高频传输方面的介电常数、绝缘损耗性能优良，适用于高频率电子设备的印刷电路板。然而，在一般情况下聚苯醚并不具有良好的耐热性和空间稳定性。

本发明的申请人提供了具有耐热性和空间稳定性较高的聚苯醚树脂组合物、用该聚苯醚树脂组合物制作聚酯胶片的方法、以及日本未经审查的专利出版号 7-90172 中用聚酯胶片制作多层板的方法，并提供了除提高耐热性和空间稳定性外，还具有高玻璃转化温度、防水、防潮、吸潮阻热的聚苯醚树脂组合物、用该聚苯醚树脂组合物制作聚酯胶片的方法、以及日本未经审查的专利出版号 8-231847 中用该聚酯胶片生产多层板的方法。

但是，聚苯醚本身的熔点较高，因此，用该种聚苯醚树脂组合物制作的聚酯胶片具有较高的熔化粘性，所以，印刷电路板表面铺上聚酯胶片，里面铺设电路，用热压方式热塑多层印刷电路板时，用正常的热塑温度的话，粘性大而流动性差，树脂很难充分填满相邻的电路布线之间的空隙，容易留下空隙，因而出现热塑质量问题。

本发明是考虑上述问题而取得的，其目的在于提供一种进行热塑时在热熔化状态下具有良好流动性和热塑性的聚苯醚树脂组合物，并提供用聚苯醚树脂组合物制造的聚酯胶片、多层板、印刷电路板、以及多层印刷电路板。

### 发明内容

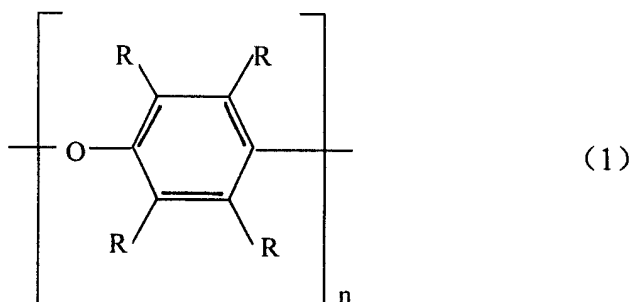
本发明提供的聚苯醚树脂组合物是含有聚苯醚和三烷基三聚氰酸酯的聚苯醚树脂组合物，而聚苯醚聚合数的平均分子量在 3000-12000 范围之内。

上述聚苯醚树脂组合物，可以从经过硫化处理的聚苯醚和三烷基三聚氰酸酯中生产出含聚合网状结构（IPN），从而获得高耐热性，而用聚苯醚的相对低分子量可以获得热塑处理时所需的熔化树脂的流动性，从而提高热塑性。

### 具体实施方式

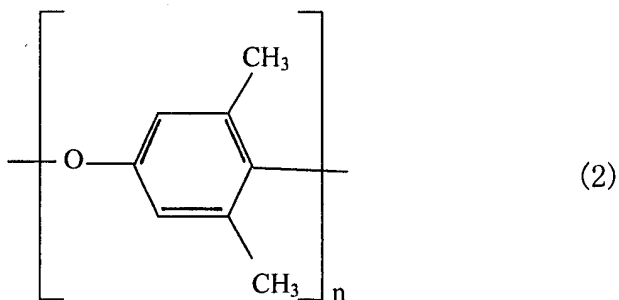
下面将具体说明本发明：

在本发明中所用的聚苯醚（以下称 PPO）也叫聚对二甲苯乙醚（PPE），其化学分子式可用如下通式（1）表示：



(参考字母 n 表示复数次, 200-400 的整数; 参考字母 R 表示 H 或可能各自不同的 1 至 3 个碳氢化合物群)

具有上述通式 (1) 的 PPO 的一个例子是聚合 (2, 6-二甲基-1, 4-苯醚), 其通式 (2) 如下:



(参考字母 n 表示复次数, 200-400 的整数)

比如, 用美国专利号 4059568 所述的方法合成的 PPO 可用于没有任何特别限制的地方。但最好使用平均分子量 ( $M_w$ ) 为 46000-53000, 平均中子质量 ( $M_n$ ), 即分子量分布状态 ( $M_w/M_n$ ) 为 4.0-4.5。然而, 既然 PPO 的熔点和熔化粘度都高, 含有 PPO 的树脂合成物的熔化粘度也高, 所以, 用其作为原料来制作聚酯胶片用以生产多层印刷电路板的时候会出现热塑性能问题。为此, 本发明试图通过降低 PPO 的分子量来降低树脂合成物的熔化粘度, 提高热塑性能。

作为降低 PPO 的分子量的工艺, 可采用“有机化学杂志, 34, 297-303 (1969)”所述的用酚类化合物与 PPO 产生化学反应的方法。化学反应中所用的酚类物质没有特别的局限性, 只要它具有芳香烃环状结构, 其中 HO 群与碳原子结合并包含苯酚、甲酚、二甲苯酚、对苯二酚、连苯三酚、双酚类 A、2, 6-二甲基苯酚、4, 4'-二羟基联苯乙醚等, 而且为了提高处理后的耐热性, 最好用一个分子中有 2 个以上酚羟基群的多功能酚类化合物。另外, 作为化学反应触发剂使用下列氧化剂: 过氧化苯甲酰、3, 3', 5, 5'-四甲基-1, 4-二酚苯醌、四氯苯醌、以及含有 2, 4, 6-三-特丁基苯氧基、特丁基苯氧异丙基单碳酸

盐、偶氨基异丁腈基等类似烃基的物质，并根据需要添加催化剂羧酸金属盐。另外，在化学反应之后使用能够触发高不稳定性的成分，比如低分子量酒精成分比较好，因为它能抑制介电(绝缘)常数的提高。用酚类化合物的这种降低分子量的方法处理过的 PPO 要求具有平均中子质量范围在 3000-12000 之间。4000-12000 范围更好。如果平均中子质量高于 12000，熔化粘度就过高，难以提高热塑性能；如果平均中子质量低于 2000，分子量就过低而难以获得较高的耐热性。而如果平均中子质量低于 3000，玻璃转化温度就趋于轻微下降。

另外，在本发明中，为了提高耐热性和空间稳定性，本发明的 PPO 树脂合成物是在 PPO 中混入三烷基异三聚氰酸酯（以下称 TAIC）来制成以便降低分子量。另外，TAIC 可用单体（以下称 M-TAIC）或预聚物（以下称 P-TAIC），或两者一起合用。

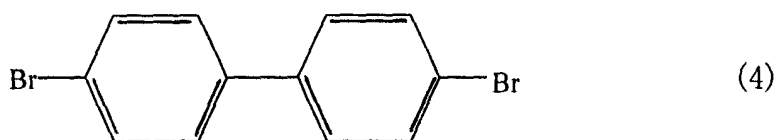
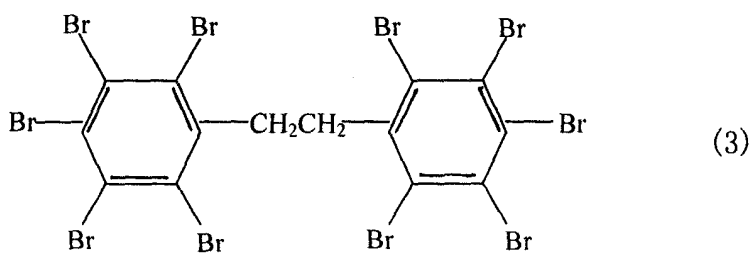
本发明的 PPO 树脂合成物根据需要可以含有兼容剂。若如此，添加下列聚合物中至少一种作为兼容剂为好：苯乙烯-丁二烯块共聚物、苯乙烯-异戊二烯块共聚物、1,2 聚丁二烯、1,4-聚丁二烯、顺丁烯二酸酸化聚丁二烯、丙烯酸酸化聚丁二烯、环氧化聚丁二烯。

另外，本发明的 PPO 树脂合成物根据需要可以含有阻燃剂。如果在含有所制成的低分子量 PPO 和 TAIC 的 PPO 树脂合成物中添加溶媒，以便把所获得的合成物用作绝缘涂漆，就可在 PPO 和 TAIC 中添加无电抗性的有机溴化物作为阻燃剂。因为，如果多层板是通过在热塑性 PPO 和热固性 TAIC 相混的状态下进行处理的方法生产的话，两个成分会形成相互渗透的网状聚合物（IPN），为多层板提供非常优良的高耐热特性结构。相反，如果在 PPO 或 TAIC 上使用有电抗性的有机溴化物，其化合物将渗透 PPO-TAIC 的 IPN，抑制 IPN 的形成，结果会留下很多未共聚的 TAIC 剩余物，很可能导致用 PPO 树脂合成物制成的多层板的防水性、防潮性、吸水耐热性、以及玻璃转化温度（以下称  $T_g$ ）的下降。

此外，阻燃剂可在溶剂中分散而不溶解。由于阻燃剂是无电抗性的有机溴化物，在与 PPO 和 TAIC 混合之后只是在溶液中分散，而不溶解，所以阻燃剂可以填充剂的形式存在于溶液之中而不抑制 PPO-TAIC 形成 IPN。因此，由于 TAIC 几乎全部得到处理，所以形成优良的 IPN，提高了防水性、防潮性、吸水耐热性、以及 T<sub>g</sub>。

另外，上述有机溴化物可具有 2.0 - 3.5 的标准比重。如果有有机溴化物的标准比重小于 2.0，绝缘涂漆的分散性会变差；如果有有机溴化物的标准比重大于 3.5，就容易在绝缘涂漆中沉淀，因此无法制成均匀的绝缘涂漆，除非经常搅动，而这样又降低使用方便性。

上述有机溴化物可用芳香族有机溴化物，比如十溴二苯乙烷，其化学分子式为 (3)，4,4-二溴联苯，其化学分子式为 (4) 等：



在本发明所述的 PPO 树脂合成物中，为降低分子量而制成的 PPO 在整个树脂合成物中所占的质量百分比为 30 至 60。小于 30 时，用 PPO 树脂制成的多层板易碎；大于 60 就无法充分形成 IPN，从而不能有效提高防水性、防潮性、吸水耐热性以及 T<sub>g</sub>。

在本发明所述的 PPO 中，TAIC 在整个树脂合成物中所占的质量百分比为 35 至 62。TAIC 的质量比例小于 35 就无法形成充分的 IPN，从而无法充分提高防水性、防潮性、吸水耐热性以及 T<sub>g</sub>。相反，如

果 TAIC 质量百分比大于 62 时,用 PPO 树脂合成物制成的多层板就会易碎。

此外,当有机溴化物用作阻燃剂时,有机溴化物含量在本发明的 PPO 树脂合成物中所占的质量比例要保持在 8-20%。顺便提一下,整个树脂合成物指的是树脂合成物中不含溶剂的状态时的整个树脂合成物数量。如果溴化物的含量在整个 PPO 树脂合成物中的质量小于 8%,用 PPO 树脂合成物制成的多层板的难燃性能就会变差,因而无法保持 UL 标准中所规定的难燃度 94V-0 的水平。相反,质量大于 20 时,溴化物在多层板热塑加压时容易分解,沉淀在多层板表面,从而降低多层板的耐热性能。

另外,在本发明的 PPO 树脂合成物中,兼容剂的含量在整个 PPO 树脂合成物数量中所占的质量比例为 10%以下。如果兼容剂的含量大于此,耐热性能可能降低,所以不能超过。

此外,本发明的 PPO 树脂合成物根据需要可以含有无机填充物。无机填充物没有特别的限制,但是平均颗粒直径要在  $30\mu\text{m}$  以下。本发明的 PPO 树脂中添加无机添加物可降低吸水比例,因而在焊接处理等高温加热处理时可以提高强度,并且减少热处理后的尺寸变化。而且,这种纯净无杂质的无机添加剂可以提高热塑品的透明度,因此,如果使用平均直径  $5\mu\text{m}$  以下的颗粒就可以进一步提高其质量。相反,如果平均颗粒直径大于  $30\mu\text{m}$ ,就会降低热塑品的透明度,绝缘性能将会变差,或由于应力不均衡,吸水后进一步降低焊接耐热性能。顺便提一下,最小平均颗粒直径为  $0.05\mu\text{m}$ ,如果小于  $0.05\mu\text{m}$ ,本发明的 PPO 树脂合成物就会变稠。

无机添加剂可用无水硅酸。无水硅酸既可提高难燃性能,也有上述效果。

无机添加物重量在整个树脂固体物质重量中的添加量百分比为 3 以上,50 以下。在这一范围之内可以降低吸水率,提高焊接等高温

热处理时的强度，并降低热处理后的变形比率。顺便提一下，5 以上的质量百分比更好。另一方面，如果添加量百分比低于 3，热处理后的空间稳定性可能提高，而重量超过 50 时，添加物可能难以分散或粘性变差。

用本发明的 PPO 树脂合成物可以按上述方法制作聚酯胶片，而且为了获得本发明的 PPO 树脂合成物用作填充基质的聚酯胶片，在 PPO 树脂绝缘涂漆中可以添加降低分子量的 PPO、TAIC、根据需要添加兼容剂、无机溴化物阻燃剂、以及有机溶剂。有机溶剂没有特别限制，只要能够溶解树脂合成物，化学反应没有不良反应，不溶解有机溴化物就可以。这种有机溴化物可采用下面的 1 种或 2 种以上的物质：甲基甲乙酮等酮类，二丁醚等醚类，乙基乙酸乙酯等酯类，二甲基甲酰胺等氨基化合物，苯、甲苯、二甲苯等芳香烃，三氯乙烯等氯醇化碳类。绝缘涂漆的树脂固体浓缩物可根据绝缘涂漆中基质的含量来调节，比如适当的质量比例为百分之 50 至 90。

用上述方法配制的绝缘涂漆充满基质，而有机溶剂会在加热及干燥时蒸发，之后可获得聚酯胶片。基质可采用有机纤维或玻璃纤维制成的织物或不织物。由于聚酯胶片含有上述 PPO 树脂合成物，经处理的材料具有优良的电气特性，如介电常数、耐热性、空间稳定性、防水性、防潮性及吸水耐热性，并具有较高的玻璃转化温度。绝缘涂漆中基质的质量可在 35%以上，可根据聚酯胶片中固体物质的质量比例来定。由于基质的介电常数一般比树脂要高，所以，为了降低用聚酯胶片制成的多层板的介电常数，聚酯胶片中树脂固体物质的质量百分比要高于上述说明。比如，当聚酯胶片的基质采用 E 玻璃纤维织物时，固体树脂物质含量为 37%以上时的介电常数为 3.7 以下；而当聚酯胶片的基质采用 NE 玻璃纤维织物时，固体树脂物质含量为 45%时的介电(绝缘)常数可以控制在 3.4 以下。

在本发明中，可用上述方法制成的聚酯胶片生产多层板。即上述

聚酯胶片可制成一层或多层电路板,在其上下两面或一面压上铜薄片等金属薄片,然后用热塑方法将其层压就可制成双面或单面具有铜薄片的多层板。由于用这种方法制成的多层板是由上述聚酯胶片制成,其电气特性优良,比如介电常数、耐热性、空间稳定性、防水性、防潮性及吸水耐热性,并具有较高的玻璃转化温度。

表面具有导电路线图的多层印刷电路板可用金属薄片蚀刻法在用上述方法制造的多层板上进行布线。由于用上述方法制成的印刷电路板是用上述多层板制成,所以其电气特性优良,比如介电常数、耐热性、空间稳定性、防水性、防潮性及吸水耐热性。

此外,把这种电路板用作印刷电路板的里层并对金属薄片进行布线处理之后,用本发明的聚酯胶片叠成多层印刷电路板,然后在最外层用本发明的聚酯胶片铺上金属薄片,用热压热塑方法将其组合成多层印刷电路板。在热塑这种多层线路板的时候,由于本发明的 PPO 树脂合成物中的 PPO 具有 3000 至 12000 的低分子量,其融化粘度低,流动性好,热塑时不会出现空隙或污点,而且相邻的线路之间的空隙可以充分填满树脂,所以,可以生产出具有很可靠的电气特性的多层印刷电路板。

顺便提一下,上述聚酯胶片、多层板、印刷电路板及多层印刷电路板的热塑条件根据 PPO 树脂合成物原材料的配合比例不同而有所不同,没有特别限制,一般情况下,在热压温度保持 170℃ 以上、230℃ 以下,压力保持 0.98MPa 以上、5.9Mpa 以下(10kg/cm<sup>2</sup> 以上,60kg/cm<sup>2</sup> 以上)的条件下保持适当的时间。

例:

本发明将用更加具体的参考例子加以说明。

(例 1)

PPO (品名: Noryl PX9701, 通用电气塑料日本有限公司生产, 平均中子质量 14000) 质量百分比为 30; 双酚类 A 作为酚类化合物,

质量百分比为 0.30; 特丁基过氧异丙基单碳酸盐 (品名: Perbutyl I, 日本油脂公司生产), 质量百分比为 0.27; 钴萘环烷酸盐, 质量百分比为 0.008; 把上述材料混合之后, 加入质量百分比为 90 的甲苯溶剂, 在 80°C 下混合 1 小时, 使之分散、溶解、反应, 调节 PPO 的分子量。经处理所得的 PPO 溶液中降低了分子量的透明 PPO 的平均中子质量为 7800, 用凝胶体渗透套色板 (GPC) 测定。

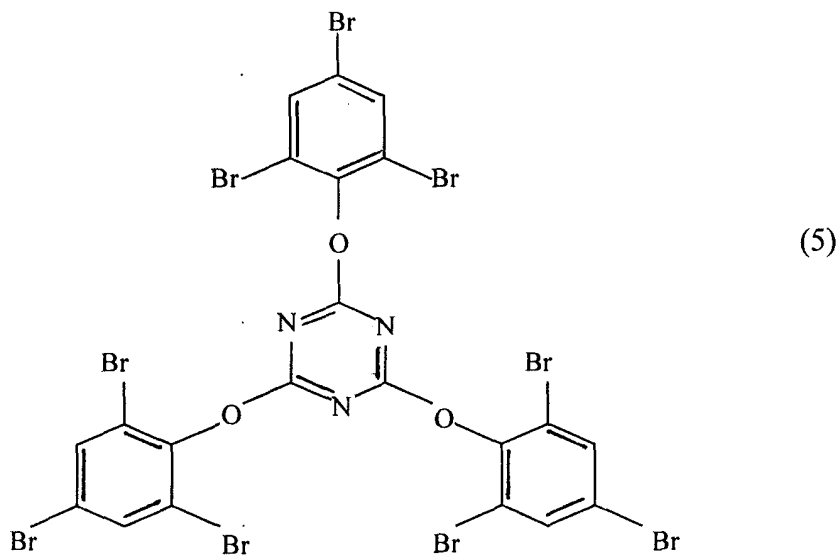
在用上述方法制得的、平均中子质量为 7800 的 PPO 溶液中加入质量百分比为 30 的 m-TAIC (日本加成化学品有限公司), 质量百分比为 20 的 p-TAIC (品名: P-TAIC-1000C, 第一国营诚约有限公司) (由于其含有溶剂, 所以 TAIC 质量百分比含量为 16), 质量百分比为 5 的苯乙烯-丁二烯块共聚物 (品名: Tufprene A, 早日加诚公司生产) 作为兼容剂, 质量百分比为 15 的有机溴化物十溴二苯乙烯 (品名: Planelon BDE, Mitsui Toatsu 精细化学品公司生产, Br 重量为 83%) 作为阻燃剂, 质量百分比为 3 的  $\alpha, \alpha'$ -双 (特丁基过氧化-m-异丙基) 苯 (品名: PB-P, 日本油脂公司生产) 作为触发剂, 将其与甲苯溶剂混合, 使之分散、溶解, 以获取 PPO 树脂合成物绝缘涂漆。

由于用这种方法所获取的低分子量 PPO 树脂合成物绝缘涂漆的阻燃剂是有机溴化物, 对 PPO 和 TAIC 不起化学反应, 阻燃剂在绝缘涂漆溶剂中只分散而不溶解。

(例 2、4-11、13-16、比较例 2、3)

PPO 分子量调节, 酚类化合物及触发剂的类型和数量列在表 1 至表 6 中。经过分子量调节的 PPO 溶液与 TAIC、兼容剂、阻燃剂、触发剂 (与例 1 相同的触发剂) 相混合, 而添加剂的类型和数量可按表 1 至表 6 进行调节, 然后所获得的混合物与甲苯溶剂相混合, 使之分散、溶解成低分子量的 PPO 绝缘涂漆。顺便提一下, 在表 2 中, AIBN 表示偶氨基双异丁腈, 表 3 中, “Saytex 8010” 是十溴-芳香化合物,

由阿尔巴尔勒公司生产。还有表 5 中，“SR-245”是另一种阻燃剂（品名：SR-245，由日产化学工业有限公司生产，Br 质量为 67.4%），是溶解在溶剂（甲苯）里的可溶性阻燃剂，其化学通式为（5），而五溴化联苯是补充型阻燃剂（由 Mitruï Toatsu 精细化学品公司生产，Br 质量为 70%），比重为 2.2。



（例 17）

PPO 树脂合成物绝缘涂漆的制作方法 with 例 1 相同，除了添加的无水硅酸（FB6D：电气科学国营有限公司，平均直径 6.9 $\mu$ m）质量为 15。

（比较例 1）

PPO 树脂合成物绝缘涂漆的制作方法 with 例 1 相同，但 PPO 分子量没有进行调节而直接使用。

其次，E 玻璃纤维织物（品名：116E，Nitto 宝石有限公司）分别以上述方式注入例 1-17 的 PPO 树脂合成物绝缘涂漆以及比较例 1 所述 PPO 树脂，然后加热到 120 $^{\circ}$ C 干燥 5 分钟以便去除溶剂，获得树脂质量含量为 50%的聚酯胶片。

所获得的每一种聚酯胶片进行树脂流动性评价。树脂流动性测试

是依照 JIS C 6521 进行。其结果在表 1-6 中。

在一张如此获得的聚酯胶片的两面层压了 35 $\mu\text{m}$ -厚度铜薄片 (ST 薄片) 后, 对该聚酯胶片热压成型, 温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ , 压力 2.9MPa(30kg/cm<sup>2</sup>), 时间为 180 分钟, 以获得双面铜压层的多层印刷电路板。

其次, 在双面多层铜板上, 用印刷布线工艺对内层的两面铜薄片进行布线处理以获得印刷电路板。然后, 把两面的线路铜薄片涂黑, 将两张内层的印刷电路板叠放在一起, 各自用一张聚酯胶片双面层压, 在其上下两面再次层压 18 $\mu\text{m}$ -厚度铜薄片 (ST 薄片), 然后将其热压成型, 温度 180 $^{\circ}\text{C}$ , 压力 2.9MPa(30kg/cm<sup>2</sup>), 时间 180 分钟, 以获得 6 层铜层压的多层印刷电路板。

将上述 6 层印刷电路板切成 50mm  $\times$  50mm, 用蚀刻法去除外层铜薄片之后评估热塑性能、吸水率、吸水后的焊接耐热性能。在此例中, 热塑性的判断是用网格图案肉眼观察是否存在空隙和污点, 导体厚度 35 $\mu\text{m}$ , 存留铜比例 50%, 树脂 2.54mm。吸水比率依照 JIS C 6481 测量。吸水耐热性用肉眼观察是否出现水泡, 对每种多层铜板的五个样品进行 D-2/100 煮水测试, 温度 100 $^{\circ}\text{C}$ , 时间 2 小时; 高压锅测试(PCT), 温度 135 $^{\circ}\text{C}$ , 2 个大气压, 时间 2 小时; 然后, 浸入焊接槽, 温度 260 $^{\circ}\text{C}$ , 时间 20 秒。测试结果参照表 1-6。

此外, 将每张 6 层印刷电路板按照 JIS C 6481 的要求切成 100mm  $\times$  10mm, 测试边缘内层处理的铜薄片和树脂之间的黏着强度, 以评估内层铜薄片的黏着强度。其结果参照表 1-6。

另外, 5 张聚酯胶片叠放在一起, 上下两面层压 18 $\mu\text{m}$ -厚度铜薄片 (ST 薄片), 将其热压成型, 温度 180 $^{\circ}\text{C}$ , 压力 4.9MPa (50kg/cm<sup>2</sup>), 时间 180 分钟, 以获得用于多层印刷电路板的铜双面多层板。

用蚀刻工艺去除铜双面多层板表面的铜薄片, 将多层板切成 50mm  $\times$  50mm, 然后评估玻璃转化温度 ( $T_g$ )、介电常数、耗散因数 (介质

---

损耗角)、难燃性、铜薄片黏着强度。此例中,玻璃转化温度用黏弹性分光计测量,难燃性用 UL 方法测定。铜薄片的介电常数、耗散因数、黏着强度依照 JIS C 6481 测量。其结果参照表 1-6。

表 1

(质量百分比, 质量%)

		例 1	例 2	比较例 2
PPO 树脂 绝缘涂漆	PPO 添加量	30	30	30
	苯酚类型	双酚 A	双酚 A	双酚 A
	酚类化合物添加量	0.3	0.3	0.3
	触发剂	过丁基 I	过丁基 I	过氧化苯甲酰
	触发剂添加量	0.27	0.2	0.2
	PPO 分子量	7800	11000	2800
	TAIC 添加量	46	46	46
	兼容剂	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物
	兼容剂添加量	5	5	5
	阻燃剂	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷
	阻燃剂标准比重	3.2	3.2	3.2
	阻燃剂添加量	15	15	15
	溴含量 (%)	13	13	13
	阻燃剂分散状态	好	好	好
聚酯胶片	树脂流动性 (%)	20.4	15.8	27.2
多层板	玻璃转化温度 (°C)	201	208	191
	介电常数 (1MHz)	3.53	3.5	3.61
	耗散因数 (1MHz)	0.0027	0.0026	0.0032
	难燃度	V-0	V-0	V-0
	铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.35	1.41	1.2
多层印刷 电路板	二次热塑性	好	好	好
	吸水率	0.28	0.25	0.27
	吸水后焊接耐热性	没有异常	没有异常	没有异常
	内层铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.83	0.71	0.88

表 2

(质量百分比, 质量%)

		例 4	例 5	例 6
PPO 树脂 绝缘涂漆	PPO 添加数量	30	30	30
	苯酚类型	双酚 A	双酚 A	双酚 A
	酚类化合物添加量	0.3	0.3	0.3
	触发剂	AIBN	过丁基 I	过丁基 I
	触发剂添加量	0.27	0.27	0.35
	PPO 分子量	9100	7800	4000
	TAIC 添加量	46	46	46
	兼容剂	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物	-
	兼容剂添加量	5	5	-
	阻燃剂	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷
	阻燃剂标准比重	3.2	3.2	3.2
	阻燃剂添加量	15	15	15
	溴含量 (%)	13	13	13
	阻燃剂分散状态	好	好	好
聚酯胶片	树脂流动性 (%)	14.5	20.4	23.1
多层板	玻璃转化温度 (°C)	198	201	211
	介电常数 (1MHz)	3.59	3.55	3.6
	耗散因数 (1MHz)	0.003	0.0027	0.0031
	难燃度	V-0	V-0	V-0
	铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.33	1.29	1.44
多层印刷 电路板	二次热塑性能	好	好	好
	吸水率	0.25	0.31	0.33
	吸水后焊接耐热性	没有异常	没有异常	没有异常
	内层铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.8	0.81	0.76

表 3

(质量百分比, 质量%)

		例 7	例 8	例 9
PPO 树脂 绝缘涂漆	PPO 添加数量	30	30	45
	苯酚类型	双酚 A	双酚 A	双酚 A
	酚类化合物添加量	0.3	0.3	0.3
	触发剂	过丁基 I	过丁基 I	过丁基 I
	触发剂添加量	0.27	0.27	0.53
	PPO 分子量	7800	7800	4000
	TAIC 添加量	46	46	31
	兼容剂	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物	-
	兼容剂添加量	5	5	-
	阻燃剂	-	Saytex8010	十溴二苯乙烷
	阻燃剂标准比重	-	3.2	3.2
	阻燃剂添加量	-	15	15
	溴含量 (%)	-	13	13
	阻燃剂分散状态	-	好	好
聚酯胶片	树脂流动性 (%)	20.4	19.2	13.9
多层板	玻璃转化温度 (°C)	207	205	197
	介电常数 (1MHz)	3.48	3.55	3.46
	耗散因数 (1MHz)	0.0025	0.0027	0.0025
	难燃度	HB	V-0	V-0
	铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.4	1.31	1.2
多层印刷 电路板	二次热塑性	好	好	好
	吸水率	0.3	0.23	0.22
	吸水后焊接耐热性	没有异常	没有异常	没有异常
	内层铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.92	0.78	0.8

表 4

(质量百分比, 质量%)

		例 10	例 11	比较例 3
PPO 树脂 绝缘涂漆	PPO 添加数量	25	30	30
	苯酚类型	双酚 A	双酚 A	双酚 A
	酚类化合物添加量	0.25	0.3	0.3
	触发剂	过丁基 I	过丁基 I	过丁基 I
	触发剂添加量	0.23	0.27	0.55
	PPO 分子量	4000	7800	2400
	TAIC 添加量	51	46	46
	兼容剂	-	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物
	兼容剂添加量	-	5	5
	阻燃剂	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷
	阻燃剂标准比重	3.2	3.2	3.2
	阻燃剂添加量	15	10	15
	溴含量 (%)	13	9	13
	阻燃剂分散状态	好	好	好
聚酯胶片	树脂流动性 (%)	26.4	20.4	33.2
多层板	玻璃转化温度 (°C)	213	202	140
	介电常数 (1MHz)	3.62	3.5	3.67
	耗散因数 (1MHz)	0.0029	0.0026	0.0032
	难燃度	V-0	V-0	V-0
	铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.18	1.35	1.25
多层印刷 电路板	二次热塑性	好	好	好
	吸水率	0.34	0.31	0.22
	吸水后焊接耐热性	没有异常	没有异常	没有异常
	内层铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.75	0.87	0.61

表 5

(质量百分比, 质量%)

		例 13	例 14	例 15
PPO 树脂 绝缘涂漆	PPO 添加数量	30	30	52
	苯酚类型	双酚 A	双酚 A	双酚 A
	酚类化合物添加量	0.3	0.3	0.52
	触发剂	过丁基 I	过丁基 I	过丁基 I
	触发剂添加量	0.27	0.27	0.53
	PPO 分子量	7800	7800	7800
	TAIC 添加量	46	46	24
	兼容剂	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物
	兼容剂添加量	5	5	5
	阻燃剂	SR-245	五溴二苯乙醚	十溴二苯乙烷
	阻燃剂标准比重	2.3	2.2	3.2
	阻燃剂添加量	20	19	15
	溴含量 (%)	16	16	13
	阻燃剂分散状态	溶解	部分溶解	好
聚酯胶片	树脂流动性 (%)	23.3	21.4	13.9
多层板	玻璃转化温度 (°C)	147	163	168
	介电常数 (1MHz)	3.6	3.55	3.44
	耗散因数 (1MHz)	0.0029	0.0028	0.0025
	难燃度	V-0	V-0	V-0
	铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.01	1.03	0.88
多层印刷 电路板	二次热塑性	好	好	轻微污点
	吸水率	0.71	0.34	0.22
	吸水后焊接耐热性	出现斑点	没有异常	没有异常
	内层铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.8	0.75	0.31

表 6

(质量百分比, 质量%)

		例 16	例 17	比较例 1
PPO 树脂 绝缘涂漆	PPO 添加数量	20	30	30
	苯酚类型	双酚 A	双酚 A	-
	酚类化合物添加量	0.25	0.3	-
	触发剂	过丁基 I	过丁基 I	-
	触发剂添加量	0.23	0.27	-
	PPO 分子量	7800	7800	14000
	TAIC 添加量	46	46	46
	兼容剂	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物	苯乙烯-丁二烯 共聚物
	兼容剂添加量	5	5	5
	阻燃剂	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷	十溴二苯乙烷
	阻燃剂标准比重	3.2	3.2	3.2
	阻燃剂添加量	15	15	15
	溴含量 (%)	14	13	13
	阻燃剂分散状态	好	好	好
聚酯胶片	树脂流动性 (%)	26.4	20.4	4.4
多层板	玻璃转化温度 (°C)	211	206	199
	介电常数 (1MHz)	3.69	3.59	3.56
	耗散因数 (1MHz)	0.0033	0.0024	0.0028
	难燃度	V-0	V-0	V-0
	铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.25	1.27	1.87
多层印刷 电路板	二次热塑性性能	好	好	查到污点
	吸水率	0.5	0.23	0.3
	吸水后焊接耐热性	出现水泡	没有异常	出现水泡
	内层铜薄片黏着强度 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.24	0.77	0.45

从表 1-6 中可以看出, 各例都比比较例 1 具有优良的聚酯胶片树脂的流动性, 多层印刷电路板的热塑性也很好。顺便提一下, 由于例 12 中的 PPO 分子量稍微低, 所以玻璃转化温度相当低; 例 13 在玻璃转化温度、吸水率、吸水后耐热性方面都有问题, 因为所用的阻燃剂在绝缘涂漆溶剂中溶解; 例 14 的玻璃转化温度有问题, 因为所用的阻燃剂在绝缘涂漆溶剂中部分溶解; 例 15 的玻璃转化温度有问题, 因为 TAIC 的添加量少; 例 16 的吸水后耐热性有问题, 因为 PPO 的添加量少。

正如以上所述，本发明的聚苯醚树脂组合物是含有聚苯醚和三烷基异三聚氰酸酯（TAIC）的聚苯醚树脂组合物，其聚苯醚的平均分子量在酚类化合物和触发剂存在的条件下为 3000 至 12000 之间，因此可以形成聚苯醚和三烷基异三聚氰酸酯的 IPN 结构，具有较高的耐热性，而由于使用相对较小的分子量的聚苯醚，所以可以获得热塑过程中熔化树脂的流动性，提高热塑性能。

由于在聚苯醚树脂组合物中添加了兼容剂，即使改变聚苯醚和三烷基异三聚氰酸酯的混合比例也可以容易形成 IPN 结构，因此提高了耐热性。

由于聚苯醚树脂组合物中添加了阻燃剂，可以提高难燃性能。

在含有溶剂的聚苯醚树脂组合物绝缘涂漆中，由于使用了与聚苯醚或三烷基异三聚氰酸酯不发生化学反应的有机溴化物作为阻燃剂，可以避免由于有机溴化物与聚苯醚或三烷基异三聚氰酸酯发生交叉反应而引起的流动性变差的问题。

由于上述有机溴化物在溶剂中不溶解，而只是分散，所以该有机溴化物能够以填充物的形式存在于合成物当中，因此有机溴化物在聚苯醚和三烷基异三聚氰酸酯的处理过程中不抑制 IPN 结构的形成，从而产生较高的耐热性。

由于阻燃剂所用的是标准比重在 2.0 至 3.5 之间的有机溴化物，所以在绝缘涂漆中不易沉淀，因此绝缘涂漆不经常搅动也很均匀。

聚苯醚在树脂总量中所占的质量百分比为 30 至 60，所以可以提高耐热性能。

三烷基异三聚氰酸酯（TAIC）在树脂总量中所占的质量百分比为 35 至 62，所以可以提高耐热性能。

添加了有机溴化物以保持溴含量在聚苯醚树脂组合物总量中所占的百分比为 8 至 20%，因此提高了耐热性，同时难燃性能也高。

在本发明的 PPO 树脂合成物中添加平均直径为 30 $\mu$ m 以下的无机填

充物可降低吸水率、提高在焊接处理等高温加热时的强度，并减少热处理后的尺寸变形率。

把无水硅酸用作上述无机填充物时，除了上述效果以外，还可提高本发明的 PPO 树脂合成物的难燃性能。

把无机添加物的添加量在树脂固体物质总量百分比中所占的重量比例设在 3 以上 50 以下，可降低吸水率，提高焊接处理等高温加热时的强度，减少热处理后的尺寸变形率。

在本发明的 PPO 树脂合成物中注入基质，并对树脂合成物进行加热、干燥的半固化处理，就可获得具有优良热塑性能的聚酯胶片。

把预先规定张数的上述聚酯胶片叠放在一起，将其加热加压，就可热塑出具有优良热塑性能的多层板。

在上述多层板上布设电路并将其用于印刷电路板的生产就可以制成具有优良热塑性能的印刷电路板。

把预先规定数量的上述聚酯胶片热压成型，并在其表面布设电路而制成印刷电路板内层，然后将其层叠在一起就可制成多层印刷电路板。这种电路板热塑性能优良，在相邻的布线电路之间的空间里填满了树脂，不留任何空隙或污点。