

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B29C 70/00

B32B 31/00

H05K 1/03

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93116897.X

[45]授权公告日 2000 年 1 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1048446C

[22]申请日 1993.7.21 [24]颁证日 1999.10.30

[21]申请号 93116897.X

[30]优先权

[32]1992.7.21 [33]NL [31]9201303

[73]专利权人 阿木普-阿克佐迭片公司

地址 荷兰阿纳姆

[72]发明人 E·米德尔曼 P·H·泽润

[56]参考文献

EP0478051(本申请说明书中所引用 1992. 4. 1
1992. 4. 1 -

US4186044 1980. 1.29 B29C19/04

审查员 祁建伟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 董嘉扬

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 用作印刷电路板的含单向增强纤维的复合
层压材料的制造方法

[57]摘要

本发明涉及制造复合层压材料、更优选的为交叉层层压材料的方法,在该方法中,装有基料的单向取向(UD)的纤维与预成形的、不流动的 UD 复合材料或交叉层层压材料一起以至少为两个不同的取向的各层的形式通过层压区。更具体说,本发明涉及特别适用作印刷电路板支承基材的复合材料的制造方法。本发明的方法特别涉及使用双带压机制造预成形的、不流动的 UD 复合材料和成品层压材料。本发明还包括印刷电路板(PWBs)和多层的 PWBs。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种制造复合层压材料的方法，它包括：

为在单一方向上放置的单向取向（UD）纤维（3）提供尚未固结的基料（7）；

提供预成型的、不流动的UD复合材料或交叉层层压材料（20）；

使带有尚未固结的基料的UD纤维（12）与预成型的、不流动的UD复合材料或交叉层层压材料（20）以至少两个不同取向的层的方式一起通过层压区（13），并使基料固结。

2.根据权利要求1的方法，其中，使用预成型的、不流动的UD复合材料（20）。

3.根据权利要求1的方法，其中，所述层压区包括双带压机。

4.根据权利要求2的方法，其中，所述提供预成型的、不流动的UD复合材料包括，在第一步骤中通过使带有尚未固结的基料的UD纤维（12）通过双带压机并使该基料变成不流动状态形成不流动的UD复合材料（15），以及在第二步骤中向双带压机中引入预定量（18）的预成型的、不流动的UD复合材料（20）。

5.根据权利要求4的方法，其中，在第二步骤中还包括，在不流动的UD复合材料（20）的两侧向双带压机中引入带有尚未固结的基料的UD纤维（12），该UD纤维的取向大致与UD复合材料（20）中的取向垂直。

6.根据权利要求4的方法，其中，所述预定量（18）的UD复



合材料是通过以长度约等于宽度的方式切割 (16) 在第一步中形成的连续 UD 复合材料 (15) 而形成的。

7.根据权利要求 3 的方法, 其中, 所述双带压机包括等压层压区 (13) 。

8.根据权利要求 7 的方法, 其中, 通过双带压机的 UD 纤维和复合材料形成边缘, 并在边缘上带有平行于双带压机方向的粘稠的热塑性聚合物。

9.根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述复合层压材料包括两个外表面, 并且其中的至少一个外表面已被处理, 使其适于施用导电材料的图形。

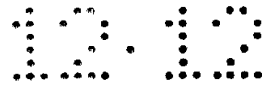
10.根据权利要求 9 的方法, 其中, 适于以减法形成导电图形的金属箔 (9) 被引入双带压机与带有尚未固结的基料的 UD 纤维 (12) 之间。

11.根据权利要求 9 的方法, 它进一步包括, 在所述的至少一个外表面上用一底层涂敷 (21) 复合层压材料 (15), 以增强无电沉积的铜图形的粘结。

12.根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述复合层压材料具有两个外表面, 通过在层压区的下游用仍有流动性的粘合层涂敷其中的至少一个外表面, 使其适于制造多层印刷电路板。

13.根据权利要求 1 的方法, 其中, 使多个预成型的、不流动的复合材料同时通过层压区。

14.根据权利要求 13 的方法, 其中, 使 UD 预浸料坯通过层压区, 从而使所述预成型的、不流动的复合材料在 UD 预浸料坯的至少一侧通过层压区。



15.根据权利要求1的方法,其中,使含无纺织物或纺织物的至少一层也通过层压区。

16.根据权利要求15的方法,其中,使含有无纺织物或纺织物的层以如此方式通过层压区,以致于它们以镜对称关系与UD纤维增强的层交替,并且UD层总是成为外层的纤维增强的层。

17.根据权利要求1的方法,其中,使用预成型的、不流动的交叉层层压材料。

18.权利要求1的方法制得的复合层压材料。

19.根据权利要求18的复合层压材料,其中,向尚未固结的基料中掺加提供阻燃性的化合物。

20 含有权利要求18的复合层压材料的印刷电路板。

21.根据权利要求20的印刷电路板,其中,所述复合层压材料包括两个外表面,并且其中的至少一个外表面已被处理,使其适于施用导电材料的图形。

22.根据权利要求21的印刷电路板,其中,所述复合层压材料的厚度因子 $T = x/y$ 低于 $5.5\mu\text{m}/\text{特克斯}$, x 是以 μm 为单位表示的层压材料的厚度, y 是以特克斯为单位表示的单向取向纤维的纤度。

23.含有权利要求18的复合层压材料的多层印刷电路板。

24.根据权利要求23的多层印刷电路板,它含有至少三层导电材料和至少两层绝缘材料,其中的绝缘材料包括所述复合层压材料,该复合层压材料包括两个外表面,至少一个外表面已被处理,使其适于施用导电材料图形。

说明书

用作印刷电路板的含单向增强纤维的复合层压材料的制造方法

本发明涉及一种制造复合层压材料，特别是交叉层层压材料的方法，在该方法中，将带有未固结基料的单向取向（UD）纤维以至少为两个的不同取向的层的形式通过层压区并将基料固结。更具体说，本发明涉及一种制造特别是被预定用作印刷电路基材，即印刷电路板（以下简称PWB）的复合材料的方法。

由EP 4 780 51已知一种这样的方法。该文献公开了由纤维增强基料连续地制造扁平基材的方法，该方法包括使用至少为二层的平行的直线延伸的、尚未被粘合成织物形式的增强纤维（UD）的移动层，这些移动层是由处于至少为二个的交叉方向的所说的UD纤维和基料构成的，让它们通过一层压区，例如双带压机，而形成交叉层的层压材料。通过该方法可以得到特别适用作PWB基材的层压材料，因为这样的材料具有特别好的表面质量，在X和Y方向上相当低的热膨胀系数、掺入高含量纤维的选择能力、以及优异的二维稳定性。

该已知方法的缺点在于，以二个方向铺装纤维以及在所说的铺装之前或之后使纤维带有基料，然后使带纤维的基料固化，因此要求使用相当复杂的设备。另一缺点是，为了保持想望的取向，通常为90°，在整个过程中，UD纤维必须保持伸展状态。此外，还希望能提高该方法的材料产率。

态或B阶段并用这样UD增强，将它们一层放置在另一层的顶面上，然后进行固化。使用B阶段树脂的缺点在于由于层压期间出现树脂流动，很难适当地控制UD层的伸展和取向，而达不到充分的平整度。特别是在PWB层压材料时，缺乏平整度是一个不利因素。与使用B阶段树脂有关的另一个缺陷是必须解决与这些仍有活性材料有关的贮存问题。

有关的背景技术还包括：

US 4 6 0 9 5 8 6，该文献也公开了供PWBs用的交叉层层压材料。然而，它是一种碳纤维增强的金属基料，不能被用作现行的基材（现行的基材是惯用的玻璃纤维织物/环氧复合材料），但可用作附加的支承件。

US 3 1 5 0 0 2 6公开一种生产无纺织物增强塑料装置，其中将平行的纤维经线沿支承物前送，相邻的平行的纬线段被放置在前送的经线带上，而在支承物的出口将粘合树脂施加到经线和纬线，然后进行固化。

US 4 1 8 6 0 4 4公开一种用于连续压缩和固化树脂浸渍的多层增强件形成伸长的层压复合结构的装置。

在FR 2 3 3 0 5 3 0中，通过将平行的二卷纵向加强材料向前输送，然后施加横向加强材料形成双向加强材料的连续带，加入粘合剂并将双向加强材料粘合，生产出加强带。

FR 2 3 3 3 6 3 8公开一种制造橡胶输送带的方法，该方法包括挤出增强带，同时将制得的带材切成同样大小的板材，然后将所说的板横向叠置在所制得的带上，随后进行加压和硫化。

本发明的目的是提供一种简单的、贱价的而又不存在与前述现有

另一种制造同样被用PWB基材的UD层增强的复合层压材料的方法被公开在US 4 943 334中。在该方法中，增强长丝被以90°的交叉角缠绕在矩形的扁平型芯的周围而形成若干层，该长丝通过注射和/或浸渍而被带有可固化的基料。随后将因此含有交叉方式放置的UD纤维层的基料固化。此方法的优点是如此制得的基材可获得低的膨胀系数。该方法可能的缺点在于，由于组成层压材料各层的各向异性，而使得制得的产品中存在高的层间应力。这种应力将导致脱层的危险。高的生产成本是该法的另一个主要缺点，并且还存在着这样的事实，即在边缘外有相当大量的材料被浪费。

US 4 420 359公开通过将一层或多层浸渍树脂并含有纤维的塑料与刚性平板的层合而制造增强的塑料层压材料的方法。该说明书提供层压装置的说明，所说的装置使用两条连续压带，在其间进行层压作业。

US 4 659 425公开通过用热固性树脂涂敷金属箔表面，并将这样涂敷的金属箔与增强布例如玻璃纤维织物相接触而形成箔/布叠合物，然后使这样的箔/布叠合物通过双带压机而制造PWB的方法。

在制造PWB层压材料和多层的PWBs时应用双带压机还被公开在诸如EP 1 201 92、EP 2 033 68、EP 2 153 92和EP 3 278 38中。然而，这些出版物未提及UD层增强的复合材料。

用于PWBs的复合材料，其中使用各别的交叉方式放置的UD层，被公开在US 4 814 945中。该出版物涉及用作PWB基材的树脂是被平行的芳酰胺纤维加强的。将若干树脂层加热到半固化状

技术有关缺陷的制造UD增强复合材料的方法。特别是，本发明预计能制造出尤其适用作PWB基材的UD增强复合材料。

为此，本发明提供一种将前述已知类型的带尚未固结基料的UD纤维与预成形的、不流动的UD复合材料一起通过层压区的方法。

术语“不流动的UD复合材料”被用来表示一种由被包含在基料中的单向取向的增强纤维组成的、而基料已被固化（固结）到在制造过程的下余部分不会再流动的复合材料。通常，这意味着，在贮存和加工期间不流动的UD复合材料是处在低于其软化点（即低于 T_g 或表观 T_g ）状态的压力和温度条件下的。基料（母料树脂）的几个阶段在现有技术中通常被称之为“A”、“B”和“C”阶段，A阶段表示未固结树脂（即，在热固性树脂情况是未固化阶段），B阶段通常表示部分固结（在热固性树脂情况是：反应已达到形成长链，但尚未形成完全的网络），而C阶段表示固结（固化）阶段。为了便于贮存和加工，最好不流动的UD复合材料的固化程度已达到C阶段，或者就所用的树脂例如那些包含刚性分子链的树脂来说，在常规的贮存和加工条件下，不流动状态可以在仍处于所谓B阶段时达到。然而，特别是当在层压区中层压是在等压条件下进行时，也能使用A阶段材料。术语A阶段、B阶段和C阶段对本领域的普通技术人员来说是已知的，因此此处无需作进一步解释。

应当指出的是，在将带有尚未固化基料的UD纤维通过层压区时，允许使用不流动的UD复合材料，对此种材料在施加粘合力方面并无严格要求，因为充分的粘合是由尚未完全固结的基料提供的。

在预成形的、不流动的UD复合材料中，增强纤维的取向与一起层合的带有基料的纤维之取向是不同的。为了得到具有想望的正交各

向异性性能的UD增强的层压材料，优选具有两个相互垂直的取向。考虑到实际可行性，在层压过程中，带基料的纤维之取向最好应为纵向。

正如早已被知道的那样，UD交叉层层压材料最好是平衡的和对称的。术语“平衡的”表示在垂直方向上具有相同的性能（例如，在X和Y方向上具有相同的长丝数目），术语“对称的”指出在层压材料的整个厚度上是镜像对称的，即层压材料是中间平面对称的。为了生产这样的平衡和对称的层压材料，本发明方法以对称形式进行是有利的，即，通过以这样的形式供入带还未固结基料的UD纤维，使它们被放置在不流动的UD复合材料的两侧面，术语“侧面”表示不流动UD复合材料的外表面（所说的复合材料通常采取薄的平板形式）。

另外，本发明的方法可以多次重复。在那种情况下，在后来的每次层压步骤中不使用开始时所用的流动的UD复合材料，而使用不流动的复合的层压板（通常为如前述方式制得的交叉层层压制品）。根据本发明的方法，在不流动的交叉层层制品必须以能得到平衡和中间平面对称的层压制品的方向通过层压区。

通常，为了确保在所有层中的完全转化，对由本发明方法制造的复合的层压材料在最后一层的层压步骤后进行固化是合适的。

在第一步中制造UD纤维增强的不流动复合板之主要优点在于，由于不流动的基料保持所要求的取向，因此在整个制造过程中不必使UD纤维保持伸展。如与现有技术进行比较的话，本发明的方法能更容易和更好地保持UD纤维的取向。这对制造UD纤维增强的复合材料来说是不可缺少的。

本发明方法的另外优点是，它非常适于使用高分子量树脂而无须

同时使用溶剂，并且它还适于使用催化树脂（这在无电子添加金的情况下是很重要的）。大量市售的这样的树脂是各种方法（其中各别的UD层是一层叠加在另一层上推叠的，然后进行浸渍）所不能充分浸透的（如上文提到的EP 4 7 8 0 5 1中所述）。

制造不流动的UD复合材料的方式对最终产品的性质不是至关重要的。本领域的普通技术人员可从若干已知的制造单向纤维增强复合材料的方法中自由选择。一种合适的工艺是，比方说，当增强纤维层从线轴架或绕丝轴上被解卷时，用合成树脂对它进行浸渍。这种浸渍，比方说，可以通过引导纤维穿过含液体的或溶解的基料的浸渍浴来实现。另外，也可能使用粉末状或乳液或悬浮液形式的基料。然而，最好是通过计量装置将液体的或溶解的基料供到从线轴架上解卷的纤维上。然后将按此方式得到的用单向取向纤维增强的基料，最好在不间断的过程下进行固结（固结到所要求的程度）。在使用热固性基料的情况下，这种固结是通过固化基料而进行的。这样的固化最好是在高温下进行，但这取决于所用的树脂。在其他的固化方法中可以使用紫外光或微波。在使用热塑性基料的情况下，固结是通过冷却合成材料而达到的。在半结晶材料的情况，必须将其冷却到熔点以下。在无定形塑料的情况，必须将其冷却到低于玻璃化转变温度。

根据本发明，优选使用双带压机作为获得UD复合材料的最可能的方法。通过双带压机，纤维至少被导引通过计量装置而被基料所浸渍，并通过压缩区。根据所用基料类型的不同，使树脂浸渍的纤维通过一个或多个的固结区，此外，如果需要的话，同时可使形成的UD复合材料通过净化区和冷却区。如果想望的话，以上过程可以重复进行，以得到更厚的UD复合材料，在此种情况下，将先制成的UD复

合材料引入到双带压机，并与含UD纤维而尚未固结的基料相层合，以致在先形成的UD复合材料中的UD纤维的取向为纵向。

如何提供与预成形的、不流动的UD复合材料一起通过层压区的带有基料的UD纤维，这并不重要。一种可能的方法是用基料涂敷纤维垫，另一种可能的方法是将各别纤维通过含基料的浸渍浴。另外，此处还可以使用UD预浸料坯。最好在纤维通过给料区时或之后使它们带上基料。给料区可以包括展铺长丝装置和调节伸展与取向装置。优选使用未压缩的被预热的给料区。一种可行的加热方法是直接的气体火焰加热。

为形成成品复合层压材料，必须将一层或多层如此预成形的扁平的、不流动的UD复合材料与UD纤维增强基料以这样的方式进行层合，以致使在已预成形的UD复合材料中的纤维取向和与UD复合材料层合的带基料的纤维之取向不同。最好，二者的取向是相互垂直的，并且如上面指出的那样提供平衡和中间平面对称的层压材料。穿过层压材料中央的对称平面是与层压材料的二个外表面平行的，它不是二个UD层间的界面就是穿过一个UD层的镜象平面，这取决于整个层压材料的UD层的数目和顺序。装有交叉施加的UD增强层被称为UD层层压材料。这样的UD交叉层层压材料之优点在于它的诸性能在X和Y方向（即，二个彼此垂直方向）上是相同的。

特别优选的这样构成层压材料是这样构成的，使UD增强的各层按以下方式之一进行取向，即 0° 和 90° 的正交取向，并且对相当厚度的层来说，必要时通过重复以下的给定取向来表示：

$0^\circ / 90^\circ 90^\circ / 0^\circ$

$0^\circ / 90^\circ 90^\circ / 0^\circ 0^\circ / 90^\circ 90^\circ / 0^\circ$ 。

一般说，为在 P W B s 中使用，本发明层压材料中的 U D 增强层的厚度为 $6 \sim 800 \mu m$ 、优选的约为 $15 \sim 400 \mu m$ 。

另一方面，根据本发明可以在单一的层压步骤中以一层叠置在另一层上之形式来施加若干层，例如，可以将若干层预成形的、不流动的 U D 复合材料和 / 或交叉层层压材料与带有尚未固结的基料的 U D 纤维一起通过层压区。更具体说，还可以通过使用 U D 预浸料坯而将若干层层合。在那样情况下，最好是将预浸料坯处在预成形的、不流动的 U D 复合材料或预成形的、不流动的交叉层层压材料之间通过层压区。

应该指出的是，本发明使制造实际上连续的 U D 复合材料带或 U D 交叉层成为可能。通常，在制成后这样的带子将被直接缠绕在卷轴上。还应该指出，本发明还使制造非对称的 $0^\circ / 90^\circ$ U D 交叉层层压材料成为可能。若干层这样的 $0^\circ / 90^\circ$ 的基片能被以任何想望的方式、以及形成平衡的和对称的 U D 交叉层层压材料的顺序堆叠。

根据本发明，除 U D 增强层外还可随意地通过穿过层压区而以镜对称面的方式施加一层或多层的无纺织物或纺织物。在那样情况下，根据本发明，无纺织物或纺织物组成的各层与各 U D 纤维增强层最好是以最外层的纤维增强层总是由 U D 层组成的这样方式施加。这使得在保持基材的良好表面质量的同时，能将介电常数调节至想望的程度，并还能进一步降低层间应力。

当在根据本发明的方法中使用双带压机作为层压区时，可以得到特别有利的结果。因此，本发明能更好地提供一种制造复合 U D 层的层压材料、特别是交叉层层压材料的方法，该方法包括：第一步——通过使 U D 纤维带上基料而形成不流动的 U D 复合材料，使带有基料

的UD纤维通过双带压机，并使基料变成不流动的；第二步——将计好尺寸的预成形、不流动的UD复合材料段导入双带压机，并将所说的复合材料与含纤维的基料按这样方式进行层合。实际上，在同一装置中完成此两步骤也是合适的，当然，这并非是必须的。

特别优选的方法是在第一步中制造实际上是连续的UD复合材料，并将其切割成量好尺寸的段，其长度等于离开双带压机时材料的宽度。以这种方式实际上防止了任何材料的损失，获得大量的经济效益。根据本发明，最合适的制造想望的交叉层层压材料的方法是对称法，并且是将通过双带压机的预成形的、不流动的UD复合材料再次以预成形的UD复合材料的二个外表面与带有基料的UD纤维相接合的形式通过双带压机，而带有基料的UD纤维之取向与预成形的UD复合材料的取向相垂直。因此，不仅在制造预成形的复合材料时而且在最终的层压期间，未带基料的纤维在双带压机中均以纵向进行解卷。通常，在层压步骤中，预成形的UD复合材料是以这样的方式被导入到双带压机的，以便得到纵向相垂直的纤维取向。根据本发明的另一种可供选择的方法是，在层压步骤中，可将含UD纤维的基料与相同取向（纵向）的预成形的不流动的UD复合材料相结合，并且在进一步的层压步骤中，可将这样形成的较厚的UD复合材料加工成交叉叠置的层压材料。以这种方式，可以制得以下结构的交叉层层压材料： $90^{\circ} / 90^{\circ} / 0^{\circ} / 0^{\circ} / 0^{\circ} / 90^{\circ} / 90^{\circ}$ 。

应该指出，双带压机是本领域的普通技术人员所熟知的，因此，在此处不再作进一步的介绍。本发明的方法可以使用其他类型的层压区来实施，但使用双带层压区（因无须施加压力）被优选。

另外，在使用对称生产法和设备例如前述的双带压机的实施方案

情况，本发明还允许生产非对称的 $0^\circ / 90^\circ$ 基材。为此目的，如果想望的话，可容易地将剥离箔以生产方向供入到生产机中，以致得到两个可分离接合的、各别的层合材料，而不是在整个厚度上的单一的层压材料。因此，在第一步中，将两层带尚未固结基料的 UD 纤维层通过机器并固化，但由于剥离箔的存在，它们虽经层合而仍未被接合。根据本发明的方法可将这样的两层各别的、不流动的 UD 复合材料的组合再横向地送入到生产机中，将它们与带有尚未固结基料的 UD 纤维相合，并进行层压和固化。于是，形成了两个分离结合的、各别的 $0^\circ / 90^\circ$ 的 UD 交叉层基材。同样地，剥离箔可在本发明的复合层压材料的生产过程的任何想望的阶段中被供入到层压区，因此，为在生产具有任何想望的数目和顺序的 UD 层的层压材料的生产中，在当使用对称生产法时提供了足够的自由度。剥离箔，例如 PTFE 箔（聚四氟乙烯）对本领域的技术人员来说是已知的。

在本发明的方法中，优选使用包括一等压层压区的双带压机。与控制尺寸的压机相比，此类压机的优点是，它只控制被送入到压机中的材料量而不是层压区（二带之间的空间）的宽度，材料量能限定制成的层压材料的厚度。这样的压机有可能被用来生产最小厚度变化（如果有的话）的薄的层压材料（厚度变化在等压压机的情况是以总厚度的百分比表示的，而在控制尺寸的压机情况下厚度是绝对的）。

另一方面，通过层压区的不流动的交叉层层压材料可以不按本发明的方式来制造。还有，也可以是这样的以至这样的交叉层层压材料不通过层压区，除了与铜箔一起外。在这样在情况下，即使未发挥上述方法的所有优越性，使用包括等压层压区的双带压机也是有益的。

对进一步减少在边缘上形成的废料量来说，在根据本发明的方法

中当使用具有粘稠的热塑性聚合物的等压的双带压机时可能是有利的，被携带在通过双带压机物料边缘上的热塑性聚合物在等压条件下也会变形（例如，通过挤压）。这样工艺的积极效果在于，在压带边缘上产生的任何超出压机的偏差（成为一条必须被切掉的薄产物）将被压入到聚合物的边料中，于是，大大地减少了在离开双带压机时需要被切去的量。另一个优点是，有可能在单一的双带压机中生产不同宽度的产品，而所产生的废料并不比被指定生产单一宽度产品的压机的废料多。另外，在根据本发明的方法的实施例（其中附有铜箔）中，无需像已知方法中所要求那样伸出几厘米宽的铜箔。用本发明的方法可大大地节省材料的成本。还有，常规方法的缺点是在边缘处跑出的基料可能会在铜箔和层压带之间汇集。在这种情况下出现的基料对铜箔和／或层压带的粘合将大大地影响在这样脏的层压区中生产的材料的表面质量。因此，根据本发明，最好沿边缘被携带的是粘性差的聚合物，例如聚烯烃。更具体说，优选使用聚乙烯或聚丙烯。

如前所述，本发明的方法特别被用来制造PWBs基材。常以铜图形的形式将导电材料施加到这样的基材上。通常，这些图形的施加可以通过减法或加法来进行。当使用前一种方法时，将金属箔层施加在PWB基材的至少为一个的外表面上。接着，使用已知工艺，按照得到期望形式各形的方式进行蚀刻而除去金属箔。特别适于使用减法形成导电图形的箔由铜、镍或金组成。当使用加法时，将层压材料浸于无电镀铜浴中。为有助于此工艺，层压材料必须在这样的药浴中被赋予氧化还原反应的催化性，至少在其须要堆积铜的部位。在实际生产中，整个层压材料至少在其被镀铜表面被赋予催化性，而不想被镀铜的表面部分，比如说，用光敏树脂覆盖住。

可以以任何适当的方式，将导电材料或催化层施加到本发明的层压材料上，例如通过用粘合剂涂敷层压材料，然后将铜箔粘合在其上。在这方面，本发明还涉及通过前述的制造印刷线路板的任何方法用复合层压材料制造印刷电路板。然而，最好直接制造适用作PWB的层压材料，该层压材料能有利地使用本发明方法制造。因此，本发明能制造两种类型的上金层压材料，即，既可以通过在层压步骤中与铜箔一起的共层合，也可以通过添加能催化无电镀铜的添加剂到层压材料来制造上金层压材料。此外，对无电镀铜起催化作用的涂料既可以在机内也可以在机外进行涂敷。一般说这样的橡胶改性涂料是本领域普通技术人员所已知的，并常被称为“辅助粘合剂”，虽然毫无疑问它是一种正如增强剥离强度的底涂料那样的有效粘合剂。根据本发明的方法可以包括机外的辊对辊的粘合剂涂布，但也允许使用与最后的层压步骤一起有利地在机外施以这样的底涂料。在有关使用装有镇静钢带(Pacified steel belts)的双带压机的某些实施例中，可以使钢带以电镀方式携带铜，在层压时铜将从钢带上分离并附着到层压材料的表面。

在与本发明有关的那些复合材料上供给有效的粘合剂也许是有用的。一种这样的应用涉及多层PWBs (MLBs)的制造。MLBs中至少含三层导电材料(铜各形)。通常，这些导电层中的两层应该处在MLB的外表面上，因此至少有一层导电层是存在于内平面中。在MLB中的所有电路层必须被介电材料(即，电绝缘层)而彼此分隔开。虽然在惯用的MLBs中，这样的介电层是纺织物增强的预浸料坯(玻璃纤维——环氧树脂预浸料坯)，而根据本发明制得的复合层压材料特别适于用作在MLBs中起介电材料作用的绝缘板。本发

明的复合材料特别适用的MLBs的制造方法可以包括将PWBS和任何未涂的中间基材一层置于另一层上地粘合。为此，底粘合剂层既可施加在绝缘板上也可施加在PWBS上，或者施加在两者之上。但最好是将这种粘合剂置于绝缘板上。

铜贴面的层压材料还可以通过以机内或机外的涂敷或层压而被带上光敏层（抗光蚀剂），例如通常被用于减法形成电路图样中的光敏层。

当制造在两个外表面上均置有粘合剂层的复合材料时，根据本发明的有利的优选实施方案是，双带压机是以使纤维和基料在前述层压的各步中处于水平面形式而安置的，这防止了重力对制品的两侧施加不同的影响。另外的优点在于，使纵向维持这样的安置，以致当上述任选的产品涂层被从层压区除去时，其方向垂直于纵向且与重力方向一致。

另一方面是，根据本发明制得的产品（UD复合材料、交叉层层压材料）可经受表面处理以促进粘合。这样的处理，例如电晕处理和低压等离子处理都是已知的。最好是在层压区的出口和在涂布任何涂料之前进行这样的处理。

在层压区中用离模剂对层压带进行预处理或许是有好处的。离模剂是已知的并且分成二种主要形式，即，一类是输送到被导引穿过层压区的材料上，而另一类却不是。后者被优选，虽然在接着进行例如上述的表面处理的情况中，使用前者可能是有利的，因为任何被输送的离模剂在这样处理期间可被除去。另外，为了防止在层压区中粘附钢带，可以携带剥离膜。

本发明进一步涉及例如使用上述公开的方法可得到的PWBS基材。

换句话说，不同的是由复合层压材料组成的基材，其至少一侧上具有适于制造PWB的表面，复合层压材料包含在其中埋有单向取向增强材料的基料，而增强材料是以交叉取向的若干层的形式存在，并且这些层是以通过一与其外表面平行的层压材料中央的对称平面而对称设置的。根据本发明的PWB基材，其特征在于，在层压材料的厚度方向上，离对称平面较远的那些层经受比较靠近所说平面的那些层少些的热处理。为了清楚起见，可以这样说明，在后固化发生之前，在本发明的PWB基材中各层的转变是相对于前面提到的中心平面的镜象关系，以致从里向外地减少转变度（内层被固化到大于外层的程度）。

通过本发明的方法制造的产品具有这样的优点，在其中的内应力与例如在EP 4 780 51和US 4 943 334中的可比产品的内应力相比要更低而且分布更均匀。这些已知产品是使用要求在伸展状态下至少保持两种取向的UD纤维的方法制得的。这将使应力提高到比本发明的方法更高的程度，在本发明中，每次在单一方向的伸展状态是通过将基料固化至不再能流动的程度来加以固定的。在层压材料中具有低的内应力是重要的。无须说，必须具备的先决条件是所有的这种应力不得超过欧拉弯曲极限。然而，对这种内应力来说，同样重要的是不能太靠近此极限，因为在层压材料的进一步加工中可能引入额外应力而使它变得不稳定，以致增大了翘曲的危险。本发明产品的另外优点在于，它具有非常均匀的内应力分布和内应力松弛。后者是由于这样的事实，在被叠加外层之前，内层会被松弛。

用于实施本发明的材料并不是特别严格的。但优选使用下述材料。

基料是热塑性或热固性聚合物，优选为热固性树脂。特别优选的是使用环氧树脂型基料，但原则上其他树脂也是可用的。它们的例子

包括氰酸酯树脂，不饱和聚酯（UP）树脂，乙烯基树脂，丙烯酸酯树脂，BT环氧树脂，双马来酰亚胺树脂（BMI），聚酰亚胺（PI），酚醛树脂，三嗪，聚氨酯类，硅酮树脂，双柠康酸树脂（BCI）。另外，可以使用所说各树脂的组合物，也可将上面提到的各种树脂与一些合适的热塑性塑料，如PPO、PES、PSU和PEI等混合使用。向基料中掺入使其阻燃的化合物是有好处的，如含磷或含卤素（特别是溴）化合物。由于其良好的流动性和固化性能而特别被优选的基料含有约100重量份的Epikote® 828EL、约73重量份的Epikote® 5050，和约30重量份的异佛尔酮二胺。

就添加阻燃性底基化合物，特别是溴化合物来说，进一步要指出的是，考虑到它们对环境的不利影响，这样的化合物必须以最小量使用。就这方面来说本发明的方法是有好处的，在本发明的方法中，允许将层压材料中的不同层以仅仅外层是相当阻燃的方式被组合在一起，这足以防止层压材料着火。这样的步骤也可以在多层PWBS的情况下采用。

可以按惯用方式将填料添加到基料中，例如石英粉和玻璃粉例如硼硅酸盐玻璃粉。此外，例如通加添加贵金属或贵金属化合物，特别是钯，可以使基体具有无电镀铜的催化性。

尽管优选的增强材料是由长丝纱（未加捻的纱线）组成的，但也可以使用不连续的纤维。根据本发明，增强纱线优选选自下列材料：玻璃，例如，E-玻璃、A-玻璃、C-玻璃、AR-玻璃、R-玻璃、S1-玻璃和S2-玻璃，以及各种陶瓷材料，如氧化铝和碳化硅。还有也适用的是聚合物基的纤维，更确切地说是所谓的液晶聚合

物，如对亚苯基对苯酰胺（P P D T），聚苯并二噁唑（P B O），聚苯并二噻唑（P B T）和聚苯并咪唑（P B I），如基于聚萘二甲酸乙二酯（P E N），聚对苯二甲酸乙二酸（P E T P）和聚苯硫醚（P P S）的纤维。

通常，在基料中的纤维含量约为10~90%体积，优选为约40~70%体积。纤维体积部分为约50%体积是极其令人满意的。

此外，根据本发明的方法能以较廉价的方式生产具有薄芯层的P W B s。为此，常利用用薄纺织物增强的基材。例如，100 μ m厚的薄芯基材，它通常是由用表面重量为1.4盎司/平方码的两层“S t y l e 108”玻璃织物增强的树脂制成，这样的薄纺织物是由5.5特克斯的玻璃纱制成的，后者的成本通常是136特克斯玻纤粗纱的10倍左右。根据本发明，可以使用这种较廉价的136特克斯的玻纤粗纱来制得薄芯层压材料。就此而论，应该指出的是，按这种关系，纤维增强的P W B 基材可以通过它们的厚度因子（T-因子）来区分。T-因子被定义为基材厚度（ μ m）与纱线的平均线性密度（特克斯）之比。本发明提供T-因子小于5.5的层压材料。该优点与前述的方法有关，这是因为使用预成形的、不流动的UD复合材料而使它保持高的伸展度所致，例如此点可借助于弧面的进料区来实现，由于至少部分固结的结果。

本发明还涉及多层P B W s（M L B s）。特别是，根据本发明的复合层压材料尤其适用于在未预先公开的国际专利申请P C T / E P 92 / 01133（公开号为W O 92 / 22192）中所规定的方法，在此将该文献编入作为参考。根据该方法，将在两面上都带有图形的硬质底基材与中间基材一起层压这样以致使中间基材是由硬质芯

层与一至少在其面对底基材导电图形的侧面仍然能塑性变形的粘合层组成，并且在层压材料上施以这样的压力以致使所说的中间基材的硬质芯层与底基材的导电图形相接触、或垂直地相接触，并用将底基材和中间基材粘合在一起的粘合材料充填这些图形间的空隙。因此，本发明还涉及通过以上说明书中制造涂敷有粘合剂的绝缘板方法制得的复合层压材料的应用。

当然，只要想望的话，可将填充空隙的、可以流动的粘合剂层施加在本发明的层压材料上。然而，前述方法（根据该方法可有利地在复合层压材料上提供粘合层）特别适用于制造带有填充空隙的粘合剂的中间基材。优选的带图形的底基材是同样地根据本发明的方法制得的PWB。许多聚合物适用作图形填充胶，特别是热固性聚合物，诸如环氧树脂（EP）、聚氨酯（PU）、乙烯基酯（VE）、聚酰亚胺（PI）、双马来酰亚胺（BMI）、双柠康酰亚胺（BCI）、氰酸酯、三嗪、丙烯酸酯以及它们的混合物。在被使用之前可以向胶添加各种添加剂，例如催化剂、阻聚剂、表面活性剂、触变剂、以及特定的填料。所说的填料优选选自下列材料：石英粉，玻璃粉，陶瓷粉如氧化铝粉。最好，所用的填料具有低的热膨胀系数和低的介电常数。使用中空的球状填料能获得良好结果，这种球可以是聚合材料或陶瓷材料或玻璃材料球，可膨胀的聚合物粉特别适于用作填料。

与纺织物增强的层压材料截然不同是，使用本发明方法制得的复合层压材料还适用于柔性板材或柔性层压材料，和刚性——柔性层压材料。当纺织物被用于柔性板材时，由于在弯曲方向上的纤维和与弯曲方向垂直的纤维交织这样的事实，在经、纬纤维的交接处会产生裂纹，这种不良的影响通过这些接合处的大量纤维集中而被增强，

从而导致在较低的弯曲度时产生裂纹。这样的裂纹将在柔性层压材料的导电图形中引起高度的应力集中，结果产生更多的裂纹机会，从而导致电路断线。在柔性层压材料（或在刚性——柔性的层压材料的柔性部分）中外层UD层的取向最好是平行于想望的弯曲方向。本发明的方法完全能制造这种柔性层压材料，因为它有可能通过简单的调整而将所施加的含还未固结的基料的纤维最后取向在想望的弯曲方向上（换句话说：最好，当施加外纤维层时，生产方向是与想望的弯曲方向相同的）。

此外，使用本发明方法制得的复合层压材料特别适用于其中配置各种集成电路的装置（多片组件）的支承材料。这特别是由于良好的合成误差（TCES）之故，这种TCES主要是使用高纤维体积份数的结果（当使用交叉层层压材料时能得到这样的结果）并且约等于与PWBs、特别是MLBs一起使用的电子元件（片）的TCES。这样的元件可被安装在MLB的上部（片在板上），不然也可被埋在基材中（片在板中）例如W092/01133的中间基材。另外，根据本发明的方法以及使用该方法制造的层压材料可被用在所谓的整体层压（masslam）中。该方法一般包括将一在两面上都带有导电图形的层与预浸料坯在带图形的两面上进行层压。根据本发明的方法，可以有利地以连续或不连续形式进行masslam作业，其中，通过层压区的是一个在其两面上都带有导电图形的层面不是预成形的、不流动的复合材料或其与复合材料的组合，并且在其每一面被装上含UD纤维的基料层。在随后的层压步骤中，由此方式制成的带有UD层的PWB可再与UD层层合，此次的取向基本上如上文中所说。

参照流程图对本发明将作进一步的说明。此图涉及本发明的优选

实施方案，根据该图使用单一的双带压机制造预成形的UD复合材料和实施最后的层压过程。此图仅供说明之用而无论如何不应被认为是对本发明范围的限制。

该图为实施本发明方法的装置之纵向平行的剖面图。有关实施本发明所描述的方式以及装置的各部分的说明见下文。

形成不流动的UD复合材料：

将丝筒(2)从二绕线轴(1)、优选为料卷中解卷，并由此形成长丝束的单向垫(3)，通过纱分布器(4)而将(3)转变成均匀的单向长丝垫(5)。

借助涂布器(6)将基料膜(7)设置在连续的钢带(8)上，或者设置在从双式放料架(10)中解卷的箔条(9)上，此后将基料膜(7)与均匀的单向长丝垫(5)一起放入加热区(11)。

在加热区(11)中发生浸渍与脱气。将此二浸渍过基料的UD长丝层(12)合并，然后穿过热的层层区(13)，在(13)中它们接触并熔合成一层。

此后，使产品穿过冷却区(14)，它们作为垂直的连续带材(15)离开冷却区(14)。将此带材切断(16)并贮存(例如在箱或板台中)(17)。

形成交叉层层压材料：

直至浸渍过的UD纤维被引入到层压区(13)之前，重复上述的操作。将来自箱(19)的不流动的UD复合材料的板材相对于纵向(20)旋转90°，然后将它们导引穿过层压区(13)，这样使板材的二侧装上浸渍过的UD纤维(12)，于是板材(18)中的UD纤维取向与浸渍过的UD纤维(12)的取向相垂直。然后按

上文中所述对压过的材料进行处理而成为成品的交叉层层压材料（在图中未被分别指出）。此程序可被重复直到得到想望的层数或者想望的产品厚度。

取决于层压材料的最终应用，它可以通过在任选的清洁箱（22）中的双面涂布机（21）被涂敷粘合剂层。这样的粘合剂层可以是上述公开的无电镀铜用的“辅助粘合剂”，但也可以是例如在WO 92/01133中指出的用于制造多层PWBs的胶。另一方面，可以以这种方式来施加光敏层（抗光蚀剂）。

按这种方式使用只产生很少废料的较廉价的方法制得的交叉层层压材料显示出理想的性能，诸如平整、良好的表面质量、低的TCE。

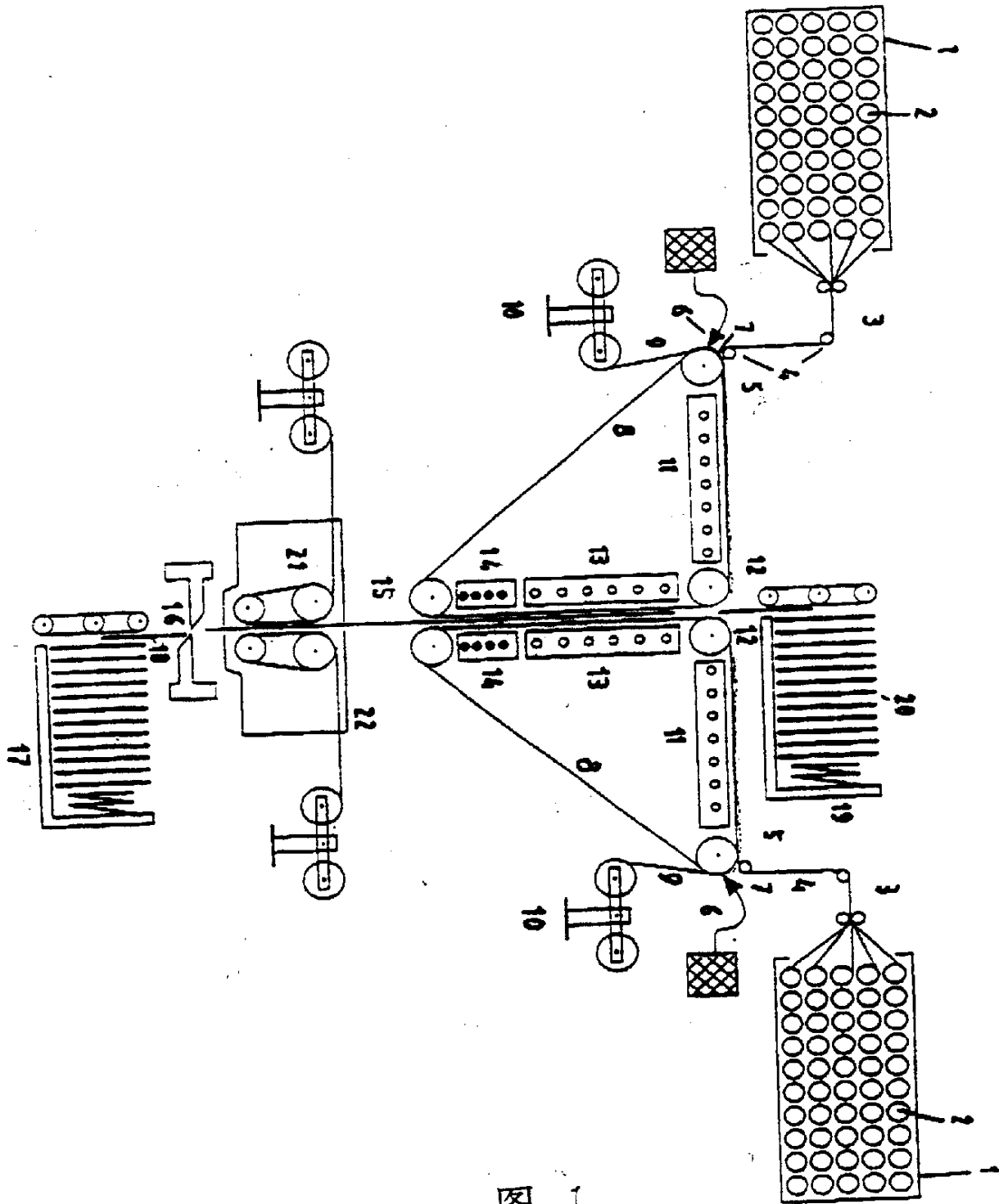


图 1