



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 284 992 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 B 3/36
H 01 B 3/48
B 32 B 27/04
B 32 B 27/42

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

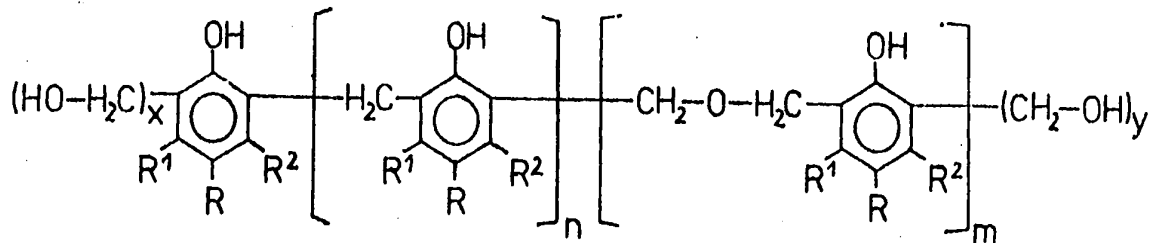
(21)	DD H 01 B / 329 567 3	(22)	14.06.89	(44)	28.11.90
(71)	VEB Sprela-Werke Spremberg, Betriebsteil Plasta Erkner, Berliner Straße 3-8, Erkner, 1250, DD				
(72)	Raese, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem.; Döhning, Dieter, Dr. rer. nat.; Raubach, Heinz, Prof. Dr. sc. nat.; Fielitz, Ilse, Dipl.-Chem.; Lubisch, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem.; Jäckel, Evelyn, Dipl.-Chem., DD				
(73)	VEB Sprela-Werke Spremberg, Erkner, 1250; Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für organische Chemie, Berlin, DD				
(74)	siehe (71)				
(54)	Kaltstanzbare, dimensionsstabile PF-Leiterplatten-Basismaterialien				

(55) PF-Leiterplatten-Basismaterialien; Elektrotechnik/Elektronik; Kaltstanzbarkeit; Dimensionsstabilität; cellulosehaltige Trägermaterialien; modifiziertes PF-Harz; DCPD-Phenol-Reaktionsprodukt; reaktives Alkylphenololigomer; vollständiger Einbau; regelmäßiges Phenolharznetzwerk

(57) Die Erfindung betrifft kaltstanzbare, dimensionsstabile PF-Leiterplatten-Basismaterialien. Die Erfindung beseitigt bisherige Nachteile wie ungenügende Dimensionsstabilität der Basismaterialien bei Verwendung von synthetischen Flexibilisatoren als Modifizierungskomponenten von PF-Tränkharnen dadurch, daß reaktive Alkylphenololigomere der Imprägnierlösung zugesetzt werden, die bei erhöhten Temperaturen in kleinere, ebenfalls mit dem PF-Harz reaktive Bruchstücke gespalten werden, so daß ein vollständiger und geordneter Einbau in die ausgehärtete Harzmatrix erfolgt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Imprägnierung der Trägermaterialien Cresol-Resol oder ein Resol aus einem DCPD-Phenol-Reaktionsprodukt verwendet wird, das ein Alkylphenololigomer mit reaktiven Hydroxymethyl- und Dimethylenethergruppen enthält. Die imprägnierten Trägermaterialien werden in bekannter Weise weiterverarbeitet.

Patentansprüche:

1. Kaltstanzbare, schwerbrennbare, dimensionsstabile PF-Leiterplatten-Basismaterialien, bestehend aus cellulosehaltigen Trägermaterialien, die mit Phenolharzen, die mit reaktiven Alkylphenololigomeren und ggf. mit Dicyclopentadien (DCPD) modifiziert sind, und additiven Flammenschutzmitteln imprägniert sind und anschließend getrocknet und lagenweise unter Druck und Temperatur ausgehärtet werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Imprägnierung des Trägermaterials eine Cresol-Formaldehyd-Resolharzlösung bzw. eine Harzlösung aus einem DCPD-Phenol-Additionsprodukt, das mit Formaldehyd, einem basischen Katalysator und ggf. weiteren phenolischen Rohstoffen kondensiert und mit einem reaktiven Alkylphenololigomeren vermischt wird, wobei der Anteil des PF-Harzes 90–150 % Masseanteile, bezogen auf das Trägermaterial, beträgt und die Aushärtung des imprägnierten Trägermaterials bei 420–460 K in bekannter Weise erfolgt.
2. PF-Leiterplatten-Basismaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das DCPD durch eine Reaktion mit Phenol in Gegenwart von BRÖNSTEDT- oder LEWIS-Säuren in das Phenolharz einkondensiert wird.
3. PF-Leiterplatten-Basismaterial nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf 100 g Harzlösung 10 bis 50 g, vorzugsweise 15 bis 25 g, eines reaktiven Alkylphenololigomeren der allgemeinen Struktur



zugesetzt wird, wobei R ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit mindestens 3 und höchstens 18, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ und R² Wasserstoff oder ebenfalls ein Alkylsubstituent wie R, n eine Zahl von 0 bis 3, m eine Zahl von 0 bis 5, n + m = 3 bis 8, x + y = 1 bis 2 bedeuten, wobei n, m, x und y Durchschnittswerte sind.

4. PF-Leiterplatten-Basismaterial nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der zur Imprägnierung verwendeten Mischung 0 bis 30 % Masseanteile anorganischer Füllstoffe, wie z. B. Antimontrioxid und/oder Aluminiumhydroxid und/oder Titandioxid und/oder roter Phosphor zugesetzt werden.

Anwendungsgebiete der Erfindung

Die Erfindung betrifft kostengünstige PF-Schichtpreßstoffe für die Elektrotechnik und Elektronik, die als Trägermaterial für gedruckte Schaltungen angewendet werden können und die sich durch besonders hohe Gebrauchswerteigenschaften auszeichnen, insbesondere durch eine hohe Dimensionsstabilität bei gleichzeitig gutem Stanzverhalten bei Raumtemperatur sowie durch Schwerbrennbarkeit (VO nach UL 94). Darüber hinaus werden alle für den jeweiligen Verwendungszweck in Normblättern festgelegten Eigenschaftskennwerte erfüllt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Leiterplatten sind als Montage- und Verbindungselemente der Halbleiterbausteine das wichtigste passive Bauelement der Elektrotechnik/Elektronik. Verbundstoffe aus Phenolharz und Cellulosepapier (PF-Hartpapier) gehören zu den ältesten Basismaterialien für die Leiterplattenherstellung; sie dominieren auch heute noch auf Grund des günstigen Gebrauchswerte/Kostenverhältnisses. Die Anforderungen an das Eigenschaftsniveau der Schichtpreßstoffe sind jedoch enorm gestiegen; die Entwicklungstrends bei der Herstellung von PF-Hartpapier werden bestimmt durch:

- Miniaturisierung elektronischer Bauelemente (Zunahme der Verdrahtungsdichte auf der Leiterplatte).
- Rationalisierung der Fertigungstechnologie bei der Basismaterial- und Leiterplattenherstellung (z. B. Einstufenimprägnierung, Formatschneiden und Lochstanzen bei Raumtemperatur).
- Rationalisierung bei der Leiterplattenverarbeitung (automatische Leiterplattenbestückung, SMD-Technik).
- Verschärfung der Forderungen hinsichtlich der Schwerbrennbarkeit (VO nach UL 94).

Aus diesen Trends resultieren hohe Kennwertanforderungen an die Eigenschaften des Basismaterials; insbesondere steigen die Anforderungen an die Dimensionsstabilität sprunghaft bei gleichzeitig gutem Harzverhalten bei Raumtemperatur. Zur Herstellung von PF-Leiterplattenbasismaterial wurden Papierbahnen oder Baumwollgewebe mit wärmehärtbaren

PF-Harzlösungen getränkt, bei erhöhten Temperaturen getrocknet und nach erfolgter Schichtung gemeinsam mit klebstoffbeschichteter Kupferfolie unter Druck und Hitze verpreßt. Hohe Verbundeigenschaften können nur dann erreicht werden, wenn die zur Imprägnierung verwendeten PF-Harze modifiziert werden.

Die Kaltstanzbarkeit der PF-Hartpapiere wird vorwiegend durch Modifizierung mit trocknenden Ölen, insbesondere Tungöl erreicht. Dabei wird das Tungöl entweder über eine vorgelagerte FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit dem betreffenden Phenol oder durch gemeinsame basische Kondensation mit Formaldehyd und dem phenolischen Rohstoff in das PF-Harz eingebaut. Neben der Verwendung von Naturprodukten, die entsprechend den Anbaubedingungen natürlichen Qualitäts- und Preisschwankungen unterliegen, werden in jüngster Zeit synthetische Produkte, die als Flexibilisatoren in der Harzmatrix wirken, verstärkt angewendet. Beispiele hierfür sind Oligomere des Isopropenylphenols, polymere Verbindungen, wie Poly(vinylbutyral) und Poly(butadien) sowie längerkettige Alkylphenole. Die Einbeziehung der längerkettigen Alkylphenole in den Prozeß der Harzkondensation sowie ihr Einbau in das PF-Harz-Netzwerk stößt allerdings infolge der Bifunktionalität, der gegenüber unsubstituierten oder meta-substituierten Phenolen abgeschwächten Reaktivität gegenüber Formaldehyd sowie der Unlöslichkeit im wäßrigen Medium auf Schwierigkeiten. So muß nach einem in JP-PS 79124.074 beschriebenen Verfahren, bei dem Nonylphenol mit anderen reaktiveren Phenolen und Tungöl mit Formaldehyd im basischen Medium umgesetzt wird, erwartet werden, daß das Nonylphenol nicht vollständig eingebaut wird und somit eine unvollständige Vernetzung der Harzmatrix erfolgt, zumal noch äußere Weichmacher und Flammenschutzmittel verwendet werden. Demzufolge besitzen die Verbunde auf Grund ihres strukturellen Aufbaus eine ungenügende Dimensionsstabilität und sind nicht schwerbrennbar (gemäß UL94 Stufe V O).

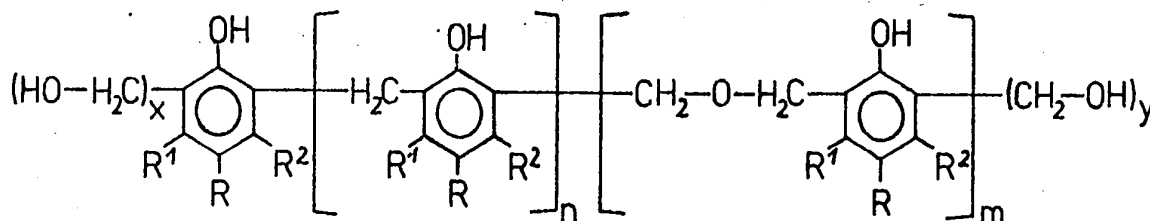
Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, kaltstanzbare, dimensionsstabile PF-Schichtpreßstoffe für die Elektrotechnik/Elektronik kostengünstig herzustellen, so daß sie dem jeweiligen Einsatzgebiet entsprechende spezifische Eigenschaftskennwerte erfüllen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, kaltstanzbare, schwerbrennbare PF-Leiterplatten-Basismaterialien zu entwickeln und Mängel, wie ungenügende Dimensionsstabilität bzw. im Brandverhalten dadurch zu umgehen, daß durch Zusatz eines reaktiven Alkylphenololigomeren zu einem ggf. modifizierten PF-Resol nach dem Imprägnier- und Preßvorgang eine homogene und vollständige ausgehärtete Harzmatrix ausgebildet wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Schichtpreßstoffherstellung cellulosehaltige Trägermaterialien in einem Ein- oder Zweistufenimprägnierprozeß mit niedermolekularen PF-Harzen und mit modifizierten PF-Harzen, die ein reaktives Alkylphenololigomer enthalten, imprägniert werden, wobei als phenolischer Rohstoff bevorzugt m-Cresol oder ein technisches Cresolgemisch verwendet wird. Weiterhin kann als phenolischer Rohstoff ein durch FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion aus Phenol und Dicyclopentadien (DCPD) oder einem technischen DCPD-Konzentrat mit mindestens 85% verharzbare Bestandteile (im Massenverhältnis 1:0,1 bis 1, vorzugsweise 1:0,2) erhaltenes Reaktionsprodukt verwendet werden. Der phenolische Rohstoff wird mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Gegenwart für die Resolherstellung üblicher basischer Katalysatoren im Molverhältnis 1:0,8 bis 1,6:0,01 bis 0,2, vorzugsweise 1:1,1:0,1 kondensiert. Die so erhaltenen ggf. modifizierten PF-Resole werden nach der Lösung in üblichen Lösungsmitteln mit einem reaktiven Alkylphenololigomeren der allgemeinen Struktur:



mit $R = C_3-C_{18}\text{-Alkyl}$, R^1 und $R^2 = H$ oder wie R ; $n = 0$ bis 3 , $m = 0$ bis 5 , $n + m = 3$ bis 8 , $x + y = 1$ bis 2 , wobei n , m , x , y Durchschnittswerte sind, vermischt.

Während des Imprägnier- und Preßvorganges werden die reaktiven Alkylphenololigomere in ebenfalls mit dem PF-Resol reaktive Bruchstücke gespalten, die überraschenderweise vollständig und regelmäßig in das Phenolharznetzwerk eingebaut werden, woraus eine hohe Dimensionsstabilität unter gleichzeitiger Reduzierung der Brennbarkeit der Verbunde resultiert. Die auf diese Weise hergestellten PF-Harze können mit weiteren bekannten Modifizierungskomponenten, wie Weichmachern, Flammenschutzmitteln und Füllstoffen, z. B. Arylphosphate, roter Phosphor, Tetrabromdian, Antimontrioxid, aber auch mit niedermolekularen PF-Harzen und/oder Aminoharzen versetzt werden. Diese Imprägniermischungen können zur Imprägnierung flächiger Trägermaterialien, wie Baumwollinterspapier, Natronkraftpapier, Baumwollgewebe oder Glasvlies verwendet werden. Das erhaltene Prepregmaterial wird in üblicher Weise zugeschnitten und die entsprechend der Dicke notwendige Anzahl der Lagen unter Druck und bei erhöhter Temperatur verpreßt.

Es war überraschend, daß ein so hergestelltes PF-Leiterplatten-Basismaterial unter Verwendung der beschriebenen Harze hohe Gebrauchswerteigenschaften zeigt. Es war nicht zu erwarten, daß sich während des Imprägnier- und Preßvorganges aus den reaktiven Alkylphenololigomeren solche Strukturen bilden, die vollständig und so geordnet eingebaut werden, daß sich eine Harzmatrix mit hoher Dimensionsstabilität ausbilden kann.

Ferner ist von Bedeutung, daß die Verwendung von DCPD bzw. DCPD-Konzentrat überraschenderweise eine Geruchsverbesserung des Schichtpreßstoffes bewirkt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Baumwollinterspapier mit einer Flächenmasse von 90 g/m² wird zunächst mit einem niedermolekularen PF-Resol vorimprägniert, wobei das Vorimprägnierharz durch folgende Parameter gekennzeichnet ist:

Wasserverdünnbarkeit	1:10
B-Zeit bei 423 K	5 min
Festkörpergehalt	42 %
Viskosität bei 293 K	18 mPa · s
Gehalt an freiem Phenol	11 %
Gehalt an freiem Formaldehyd	3 %

Die Vorimprägnierung erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Imprägniergeschwindigkeit	10 m/min
Trocknungstemperatur	423–433 K
Trocknungszeit	10 min
Harzauftrag	15 %
flüchtige Anteile	6 %

Das zur Hauptimprägnierung verwendete Harz wurde hergestellt, indem 11,3 kg Cresol 50/01-01 mit 8,5 kg 37%igem Formalin und 0,5 kg 25%igem Ammoniak versetzt und 30 min bei Rückflusstemperatur gerührt wurden. Nach erfolgter Entwässerung durch Vakuumdestillation und Lösen in 4,2 kg Methanol werden je 1 000 g Harzlösung, 276 g Tricresylphosphat, 30 g roter Phosphor und jeweils 200 g Alkylphenololigomer A bzw. B zugemischt. Die Alkylphenololigomere sind wie folgt gekennzeichnet (siehe allgemeine Struktur):

Alkylphenololigomer A: $R = \text{tert-Octyl}$; $R^1 = R^2 = H$; $n = 1,2$; $m = 3,3$; $x + y = 1,8$

Alkylphenololigomer B: $R = \text{Isononyl}$; $R^1 = R^2 = H$; $n = 1,8$; $m = 2,5$; $x + y = 1,2$

Es wurden folgende Harzkennwerte der Mischung des Cresol-Resol mit den Alkylphenololigomeren gefunden:

	a) Cresol-Resol + Alkylphenololigomer A	b) Cresol-Resol + Alkylphenololigomer B
B-Zeit bei 423 K	5,84 min	4,68 min
Festkörpergehalt	73 %	70 %
Viskosität bei 293 K	560 mPa · s	498 mPa · s

Die Hauptimprägnierung erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Imprägniergeschwindigkeit	5 m/min
Trocknungstemperatur	433–453 K
Trocknungszeit	20 min
Harzauftrag	125 %
flüchtige Anteile	3,5 %
Auspressung	6 %

Die erhaltenen Prepregs wurden in bekannter Weise unter folgenden Bedingungen zu Schichtpreßstoffplatten verpreßt:

Anzahl der Prepregs	8
Preßzeit	25 min
Preßtemperatur	423 K
Preßdruck	8 MPa

Die erhaltenen Schichtpreßstoffe erfüllen alle in Normblättern festgelegten Eigenschaftskennwerte (siehe Tabelle).

Beispiel 2

Zur Vorimprägnierung des Cellulosepapiers wird das gleiche Vorimprägnierharz wie im Beispiel 1 verwendet. Das Hauptimprägnierharz wird erhalten, indem 35 g p-Toluensulfonsäure in 4,7 kg Phenol gelöst werden, worauf 1,5 kg DCPD-Konzentrat (Hersteller VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen) zugesetzt und die Mischung auf 353 K erwärmt wird. Bei dieser Temperatur erfolgt die Reaktion über 60 min, so daß die Mischung kein freies DCPD enthält. Nach Zusatz von 4,15 kg 37%igem Formalin und 0,34 kg 25%igem wäßrigen Ammoniak erfolgt die Harzkondensation 80 min unter Rückfluß. Nach Abdampfung des Wassers im Vakuum werden 2,0 kg Tricresylphosphat sowie Toluol und Methanol sowie zu 1 000 g DCPD-modifizierter PF-Resol-Lösung 60 g Tetrabromdian und jeweils 200 g Alkylphenololigomer A bzw. B zugemischt. Es wurden folgende Harzkennwerte gefunden:

	a) DCPD-modifiz. PF-Resol + Alkyl- phenololigomer A	b) DCPD-modifiz. PF-Resol + Alkyl- phenololigomer B
B-Zeit bei 423 K	13,5 min	13,0 min
Festkörpergehalt	71 %	72 %
Viskosität bei 293 K	625 mPa · s	645 mPa · s

Die Imprägnierung erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Imprägniergeschwindigkeit	5,5 m/min
Trocknungstemperatur	433–453 K
Trocknungszeit	25 min
Harzauftrag	131 %
flüchtige Anteile	4 %
Auspressung	6 %

Die Verpressung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben; die Laminatkennwerte entsprechen den festgelegten Kennwerten (siehe Tabelle).

Verbundeigenschaften

Testmethode	Norm	Kennwerte			
		Beispiel 1a	Beispiel 1b	Beispiel 2a	2b
UL 94-Test (Nachbrenndauer [s]/[Stufe])	50/VO	4/VO	2/VO	23/VO	17/VO
Sauerstoffindex (%)	—	34,8	35,2	28,5	28,5
Elementarzusammensetzung (%) Br/P	—	Ø/3,2	Ø/3,5	2,7/1,2	2,9/1,2
Wölbung (60 min bei 398 K) (mm)	1	0,4	0,5	0,5	0,5
Schrumpfung (60 min bei 398 K) (%)					
längs/quer ($\times 10^{-2}$)	5 ± 3/9 ± 4	6/9	6/11	5/8	6/10
Stanzverhalten (DIN 40802)	2,0	1,8	1,2	1,4	1,4
Biegefestigkeit (N/mm ²) längs/quer	110/90	126/114	133/118	119/97	121/97
Wasseraufnahme (1 d/298 K) (mg)	40	25,7	32,5	15,3	14,4
Oberflächenwiderstand (V 96/40/93) (Ohm) ($\times 10^{10}$)	5	9	8	75	64
Dielektrischer Verlustfaktor (bei 1 MHz) ($\times 10^{-2}$)	5	4,2	4,5	3,2	3,2
Kantenkorrosion A/B	1,6	1,4	1,4	1,4	1,4
Lösungsmittelbeständigkeit (CH ₂ Cl ₂)	0 ¹⁾	0	0	0	0

¹⁾ Bewertung: 0 – keine Veränderungen nach Lagerung in CHCl₃