

低介电损耗高力学强度氟树脂膜及其柔性覆铜板的制备研究

王 洋, 张黄平, 徐 莎

(中山新高电子材料股份有限公司, 广东 中山 528437)

摘要:以可熔性聚四氟乙烯(PFA)为基体树脂,首先用聚合物和无机填料对树脂进行共混改性和填充改性,配置悬浮液;然后将悬浮液依次经过涂布和烧结,制备氟树脂基膜;最后将氟树脂基膜与铜箔一起压合制备柔性覆铜板(FCCL)。结果表明:制备得到的FCCL介电损耗为0.001 5(10 GHz),抗张强度为38 MPa,吸水率为0.05%,耐锡焊性测试中(300℃,10 s,3次)无分层、氧化、起泡现象,剥离强度大于1.0 kgf/cm,具有较佳的综合性能。

关键词:氟树脂;抗张强度;低介电损耗;共混改性

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.08.003

Preparation of fluororesin-based film with low dielectric loss and high mechanical strength and its copper clad laminate

WANG Yang, ZHANG Huangping, XU Sha

(Allstar Tech (Zhongshan) Co., Ltd., Zhongshan 528437, China)

Abstract: The meltable polytetrafluoroethylene (PFA) was used as the matrix resin. Firstly, the PFA resin was modified by blending and filling with polymer and inorganic fillers to prepare suspension. Then, the suspension was coated and sintered in turn to prepare fluororesin-based film. Finally, the fluororesin-based film and copper foil were pressed together to prepare flexible copper clad laminate (FCCL). The results show that the prepared FCCL has 0.001 5 (10 GHz) of dielectric loss, 38 MPa of tensile strength, 0.05% of water absorption rate, greater than 1.0 kgf/cm of peel strength, and there is no delamination, oxidation, foaming in the soldering resistance test (300℃, 10 s, 3 times), which indicates that the FCCL has better overall performance.

Key words: fluorine resin; tensile strength; low dielectric loss; blending modification

0 引言

聚四氟乙烯(PTFE)材料具有优异的介电性能,在10 GHz测试频率下,介电常数仅为2.1,介电损耗仅为0.001,同时还具有极低的吸水率,常温下吸水率不到0.01%,此外PTFE具有耐高温的特点,且几乎不溶于所有溶剂,因此被广泛应用于覆铜板基板材料中,特别是柔性覆铜板材料^[1-2]。

由于PTFE分子链呈完全非极性,其分子链间吸引力小,且PTFE分子链是无支链对称型线性结构,具备的高度结晶性使其缠结性很低、力学强度较差^[3]、拉伸强度低。同时,PTFE的熔融黏度非常高(380℃时为 10^{10} Pa·s),在烧结的降温淬火阶段极易出现孔隙缺陷,进一步降低材料的力学强度^[4],导致PTFE加工困难,使其在柔性覆铜板领域的应用中仍具有局限性。因此,开展提高聚四氟乙烯材料力学强度的研究非常有必要。

纳米材料具有良好的塑性和韧性,具有粒子尺寸小、比表面积大等特点,但纳米粒子的团聚现象导致其在PTFE基体中很难均匀分散,而且PTFE基体和纳米粒子之间的弱界面作用也会使得纳米粒子对PTFE的填充改性效果无法达到理想状态,因此纳米材料填充PTFE材料的研究在分散技术以及与PTFE基体界面处理上仍存在不足^[5-6]。采用高聚物如聚酰亚胺、液晶聚合物、聚苯酯、聚甲醛等增强改性PTFE,在一定程度上可以提高PTFE的蠕变性能和抗压强度,但同时会增大吸水率,使得介电性能变差^[7-8]。

以少量全氟丙基全氟乙烯基醚与聚四氟乙烯通过共聚得到的可熔性聚四氟乙烯(PFA)材料可代替传统PTFE材料,其抗蠕变性和抗压强度均优于PTFE,抗张强度高,且介电性能与吸水性能可以与PTFE相媲美。本研究以纳米无机填料和低介电聚合物对可熔性聚四氟乙烯(PFA)进行填充改性和共

混改性制备氟树脂改性膜,并将其与高频铜箔压合制备成氟树脂基柔性覆铜板,在保障氟树脂膜与铜箔之间具备适宜的剥离强度的基础上,提高氟树脂膜的力学强度,降低氟树脂膜的吸水率与介电损耗,改善PFA材料热膨胀系数大的缺陷,以期氟树脂基柔性覆铜板在高频领域的应用奠定基础。

1 实验

1.1 实验方案

(1)用自制的有机聚合物对PFA材料进行共混改性,在提高PFA膜力学强度的同时,保持其良好的介电性能与吸水性能。自制有机聚合物的部分性能如表1所示。

表1 自制有机聚合物性能

性能	介电常数 (10 GHz)	介电损耗 (10 GHz)	抗张强度 /MPa
有机聚合物	3.3~3.6	0.003~0.004	90~110

(2)添加无机填料对PFA进行填充改性,粒径小的无机填料可以降低PFA材料的孔隙率,进而降低其吸水率和介电损耗(D_f),进一步增强力学强度。

1.2 主要原材料

PFA粉料:型号为DS705,粒径 $<40\ \mu\text{m}$,山东华夏神州新材料有限公司;分散剂:含氟硅氧烷,含水率 $<0.02\%$,旭硝子株式会社;自制有机聚合物:含有摩尔极化度(P)低的官能团亚甲基($P=4.7\ \text{cm}^3/\text{mol}$)、氟取代基($P=1.8\ \text{cm}^3/\text{mol}$)以及摩尔体积(V)高的官能团苯基($V=65.5\ \text{cm}^3/\text{mol}$)等,其他性能参见表1;无机填料:纳米二氧化硅, D_f 值(10 GHz)为3.8, D_{90} 粒径 $<2\ \mu\text{m}$,pH值为6.5,苏州锦艺新材料科技股份有限公司;有机溶剂: N -甲基吡咯烷酮(NMP),工业通用型,纯度 $\geq 99\%$,重庆市中润化学有限公司;铜箔:1/3 oz电解铜, R_z 值 $<1.5\ \mu\text{m}$ 。

1.3 仪器设备

震荡分散机(THNKY,型号为GR-8);水平涂布机(东莞市雅圣机械科技有限公司,型号为LST-1);连续环化机(台湾金海公司,型号为FI-cyc-03);双钢带压合机(德国HELD公司,型号为E166-42“Alice”);万能拉力机(岛津公司,型号为AG-IS500N);电子天平(岛津公司,型号为AUY220);精密烘箱(台湾海博特股份有限公司,型号为SMO-1B);蚀刻机(佛山市南海区鑫恒力五金机械厂,型号为HRT20210128SDES);高温锡炉(苏州普诺斯恩科技有限公司,型号为304);网络分析仪(美国安捷伦公

司,型号为N5234B);耐折度测试仪(东莞明驰科技有限公司,型号为MD847);二次元影像测量仪(东莞市兴万仪器设备有限公司,型号为XDC1010)。

1.4 样品制备

1.4.1 样品制备过程

(1)悬浮液配置

按比例称量PFA粉料、分散剂、无机填料、有机聚合物以及有机溶剂加入到配胶容器中,在振荡分散机中搅拌,待混合溶液无团聚、无沉降现象时,完成悬浮液配置。

(2)悬浮液涂布

将悬浮液通过水平涂布机均匀涂布在表面光洁的钢板上,然后在精密烘箱中烘干溶剂,设置烘箱温度为 $150\sim 180\ ^\circ\text{C}$,制备得到未成膜的半成品。

(3)改性氟树脂膜烧结成型

把涂布烘干的半成品放入线连续环化机中烧结成膜,烧结温度为 $300\sim 380\ ^\circ\text{C}$,烧结时间为 $6\sim 10\ \text{min}$ 。

(4)改性氟树脂柔性覆铜板(FCCL)的制备

反复进行以上步骤,不断调整悬浮液配方与各阶段工艺参数,直到制备出符合目标性能的改性氟树脂膜,最后将改性氟树脂膜以及上、下铜箔按照图1所示的产品结构,在双钢带压合机中压合成型,得到改性氟树脂柔性覆铜板。如图1所示,改性氟树脂柔性覆铜板分为3层结构,上、下层均为铜箔,中间绝缘介质层为改性氟树脂膜,其中铜箔与介质层接触面为铜箔的粗糙面。

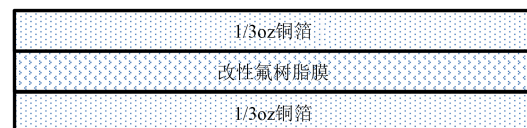


图1 改性氟树脂柔性覆铜板结构图

Fig.1 Structural diagram of modified fluororesin flexible copper clad laminate

(5)铜箔蚀刻

把上述烧结成型的含铜的氟树脂单面板在蚀刻机中将铜箔蚀刻掉,得到改性氟树脂膜。

1.4.2 悬浮液配方设计

(1)通过添加不同比例的有机聚合物对氟树脂进行共混改性,具体实验方案如表2所示。

(2)通过添加不同比例的无机填料对氟树脂进行填充改性,具体实验方案如表3所示。

1.5 测试与方法

采用IPC-TM-650、JIS C6471、SPDR规定的方法对制备的改性氟树脂柔性覆铜板进行吸水率、介

表2 聚合物-氟树脂共混方案

Tab.2 Polymer-fluororesin blending scheme

方案	PFA/g	分散剂/g	有机溶剂/g	无机填料/g	聚合物/g
方案1	100	10	100	0	0
方案2	100	10	100	0	6
方案3	100	10	100	0	11
方案4	100	10	100	0	16
方案5	100	10	100	0	21

表3 无机填料-氟树脂共混方案

Tab.3 Inorganic filler-fluororesin blending scheme

方案	PFA/g	分散剂/g	有机溶剂/g	无机填料/g	聚合物/g
方案1	100	10	100	0	11
方案2	100	10	100	5	11
方案3	100	10	100	10	11
方案4	100	10	100	15	11
方案5	100	10	100	20	11

电损耗(D_f)、抗张强度、剥离强度等测试。

1.5.1 吸水率测试

氟树脂膜的吸水率依据 GB/T 1034—2008 进行测试,将氟树脂膜样品裁切为 100 mm×100 mm 的尺寸,样品先在 105℃ 烘箱中烘焙 1 h 去除水分,之后用电子天平称量氟树脂膜的质量记为 m_1 ,然后放入常温的去离子水中浸泡 24 h,再次称量氟树脂膜的质量记为 m_2 ,则样品的吸水率为 $(m_2 - m_1)/m_1 \times 100\%$ 。

1.5.2 力学性能测试

氟树脂膜的力学性能依据 GB/T 1040—2018 进行测试,首先测试氟树脂膜的厚度 d (mm),然后把氟树脂膜按照 15 mm×150 mm 的尺寸进行样品裁切,使用万能拉力机测试样品的抗张强度载荷值 F_1 (kgf)、伸长率(%)和杨氏模量载荷值 F_2 (kgf/mm²),则抗张强度 T_s (MPa) = $(9.8F_1)/(15d)$,杨氏模量 E (GPa) = $F_2/100$ 。

1.5.3 介电性能测试

氟树脂膜的介电性能依据 GB/T 9534—1988 进行测试,将氟树脂膜样品裁切为 60 mm×80 mm 的尺寸,样品先在 105℃ 烘箱中烘焙 2 h,之后放入温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度为 $(55 \pm 5)\%RH$ 的恒温恒湿箱中处理 24 h,使用高频网络分析仪采用 SPDR 法测试 10 GHz 频率下样品的介电常数(D_k)和介电损耗(D_f)。

1.5.4 剥离强度测试

氟树脂 FCCL 的剥离强度依据 GB/T 2791—1995 进行测试,先将氟树脂 FCCL 依次经过贴蓝膜、曝光、显影、蚀刻等过程制备出样品,再使用万能拉力机测试样品的 90° 剥离强度。

1.5.5 耐折度测试

氟树脂 FCCL 的耐折度依据 GB/T 457—2008 中的 MIT 法进行测试,先将氟树脂 FCCL 依次经过贴蓝膜、曝光、显影、蚀刻等过程制备出测试样品,再使用耐折度测试仪测试样品的耐折度。

1.5.6 尺寸稳定性测试

氟树脂 FCCL 的尺寸稳定性依据 GB/T 8811—2008 进行测试,首先将氟树脂 FCCL 样品裁切为 250 mm×280 mm 的尺寸并钻孔,使用二次元影像测量仪测试 A 状态尺寸并记录数据,然后将 FCCL 两面铜箔蚀刻得到氟树脂膜,把氟树脂膜放入 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、 $55\% \pm 5\%RH$ 恒温恒湿箱中处理 24 h,再用二次元影像测量仪测试 B 状态尺寸并记录数据,最后将 A 与 B 状态尺寸数据代入尺寸稳定性计算公式中得到氟树脂的尺寸稳定性。

1.5.7 耐锡焊性能测试

氟树脂 FCCL 的耐锡焊性能依据 GB/T 11026.3—2017 进行测试,将氟树脂 FCCL 裁切为 50 mm×50 mm 的尺寸,样品先在 150℃ 烘箱中烘焙 30 min,然后在 288℃ 锡焊炉中浸锡 3 次,每次时间为 10 s,观察 FCCL 是否发生氧化、分层、起泡,若样品不发生上述不良现象,则耐锡焊性能测试通过。

2 结果与讨论

2.1 有机聚合物共混改性氟树脂膜的性能分析

图 2 为聚合物含量对改性氟树脂膜吸水率的影响。

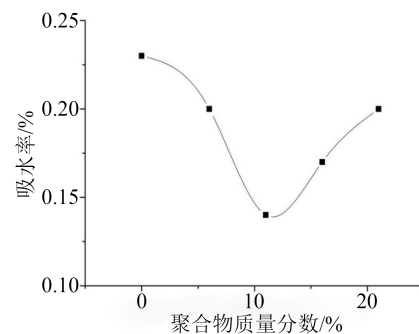


图2 聚合物含量对改性氟树脂膜吸水率的影响

Fig.2 Effect of polymer content on the water absorption of modified fluororesin-based film

从图 2 可以看出,随着聚合物含量的逐渐增加,改性氟树脂膜的吸水率先减小后增大。这是因为一方面有机聚合物的熔融指数(MI 值 $> 30 \text{ g/min}$)大于 PFA 的熔融指数(MI 值为 $10 \sim 20 \text{ g/min}$),在高温烧结阶段,聚合物可以有效降低聚改性氟树脂膜的孔隙率缺陷,从而降低膜的吸水率;另一方面,当聚

合物的质量分数超过 11% 时,受聚合物中羟基、酰亚胺基等一些极性官能团的影响,随着聚合物含量的逐渐增大,极性官能团的吸水特性逐步占据主导地位,改性氟树脂膜的吸水率逐渐增大。

图 3 为聚合物含量对改性氟树脂膜介电损耗的影响。从图 3 可以看出,随着聚合物含量的逐渐增加,改性氟树脂膜的介电损耗逐渐增大。这是因为当聚合物含量增大时,其中所含羟基、酰亚胺基等极性官能团增多,改性氟树脂膜的极化损耗增大。但从图 3 可以看出,所有膜的介电损耗仍然不超过 0.0025,说明该聚合物含量对 PFA 的介电性能影响很小,制备的改性氟树脂膜具有优良的介电性能。

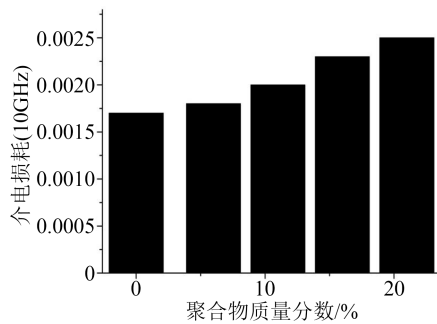


图 3 聚合物含量对改性氟树脂膜介电损耗的影响

Fig.3 Effect of polymer content on the dielectric loss of modified fluororesin-based film

图 4 为聚合物含量对改性氟树脂膜抗张强度的影响。从图 4 可以看出,随着聚合物含量的逐渐增加,改性氟树脂膜的抗张强度逐渐增大。这是因为聚合物具有比 PFA 更优异的力学性能和抗蠕变性能(分子链中含有大量芳杂环产生共轭效应),因此以聚合物对 PFA 进行共混改性制备的改性氟树脂膜具有更好的力学性能。

从以上吸水率、介电性能以及抗张强度性能考虑,当聚合物质量分数为 11% 时,改性氟树脂膜具有相对较佳的综合性能。

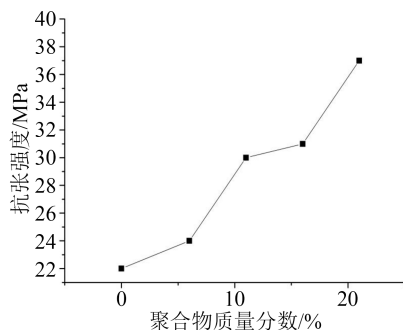


图 4 聚合物含量对改性氟树脂膜抗张强度的影响

Fig.4 Effect of polymer content on the tensile strength of modified fluororesin-based film

2.2 无机填料填充改性氟树脂膜的性能分析

图 5 为无机填料含量对改性氟树脂膜吸水率的影响。从图 5 可以看出,当聚合物质量分数为 11% 时,随着无机填料含量的逐渐增加,改性氟树脂膜的吸水率先减小后逐渐增大。这是因为可溶性聚四氟乙烯材料在 $100 \sim 10\,000\text{ s}^{-1}$ 的剪切速率范围内均表现出较高的表观黏流活化能,PFA 膜烧结成型时较易出现孔隙缺陷,吸水率增大,加入粒径较小的无机填料可以减少 PFA 膜的孔隙率,所以填充改性制备的改性氟树脂膜具有较小的吸水率。当无机填料含量进一步增加,介质层内部结构松散度增加,改性氟树脂膜的吸水率逐渐增大。

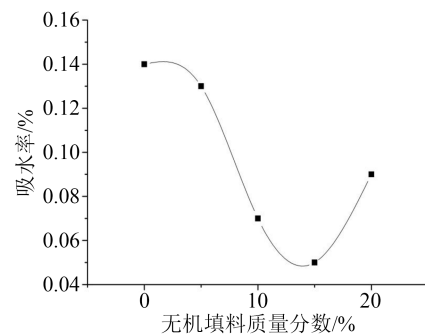


图 5 无机填料含量对改性氟树脂膜吸水率的影响

Fig.5 Effect of inorganic filler content on the water absorption of modified fluororesin-based film

图 6 为无机填料含量对改性氟树脂膜介电损耗的影响。从图 6 可以看出,当聚合物质量分数为 11% 时,随着无机填料含量的逐渐增加,改性氟树脂膜的介电损耗先减小后增大。这是因为当无机填料的质量分数从 0 增加到 15% 时,改性氟树脂膜的空隙减少,内部结构变得紧密,结构损耗减小,介电损耗减小;而当无机填料的质量分数从 15% 增加至 20% 时,一方面由于无机填料与氟树脂两相的介电性能不同,在两相间积聚了较多的自由电荷,使介质的电场分布不均匀,造成局部有较高的电场强度,引起了较高的介电损耗;另一方面在电场的作用下,无机填料粒子发生微小移动产生微弱电流,使介质层发热而损耗了电流。所以当无机填料的质量分数从 15% 增大到 20% 时,改性氟树脂膜的介电损耗逐渐增大。

图 7 为无机填料含量对改性氟树脂膜抗张强度的影响。从图 7 可以看出,当聚合物质量分数为 11%,无机填料质量分数小于 15% 时,随着无机填料含量的逐渐增加,改性氟树脂膜的抗张强度由 30 MPa 增加到 38 MPa。这是因为用无机填料增强 PFA 膜时,载荷由 PFA 和无机填料共同承担,填料粒

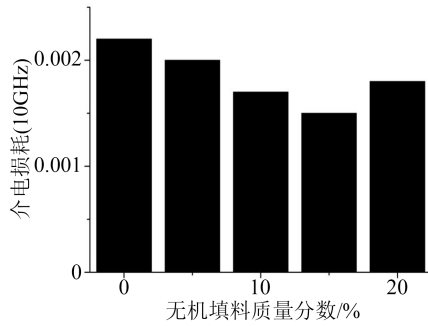


图6 无机填料含量对改性氟树脂膜介电损耗的影响

Fig.6 Effect of inorganic filler content on the dielectric loss of modified fluororesin-based film

子以机械约束的方式限制PFA的形变,并对PFA中微小裂纹的扩展具有阻碍作用,因此填料增强了改性氟树脂膜的抗张强度;但当无机填料质量分数大于15%时,微小粒径的填料团聚现象变得突出,由于团聚粒子的表面缺陷,很容易引起PFA树脂损伤,产生应力集中,并在外力作用下团聚粒子产生相互滑移,导致PFA膜体系的力学性能变差,改性氟树脂膜的抗张强度变小。

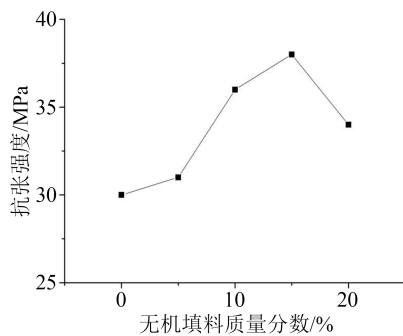


图7 无机填料含量对改性氟树脂膜抗张强度的影响

Fig.7 Effect of inorganic filler content on the tensile strength of modified fluororesin-based film

2.3 改性氟树脂FCCL的性能分析

设置PFA膜中有机聚合物质量分数为11%,无机填料质量分数为15%,搭配型号为TQM4-VSP的高频电解铜箔(厚度为12 μm),制备出改性氟树脂FCCL,其性能如表4所示。从表4可以看出,通过本研究改性后氟树脂膜的抗张强度较高、介电损耗极小,而且膜的吸水率也很低,因此由此制备出的改性氟树脂FCCL剥离强度较高、尺寸稳定性好,耐热性能、绝缘性能等各项综合性能较优,满足PCB端对高频基板材料的应用要求。

表4 改性氟树脂FCCL的性能

Tab.4 Performance of modified fluororesin FCCL

测试项目	测试平均值
吸水率/%	0.05
介电常数(10 GHz)	2.4
介电损耗(10 GHz)	0.001 5
抗张强度(MD、TD)/MPa	38
剥离强度/(N/cm)	12
耐锡焊性(300℃)	通过
耐折度(0.38 mm)/次	18
尺寸稳定性(MD、TD)/%	±0.1

3 结论

(1)采用自制的低介电有机聚合物对PFA进行共混改性,可有效提高PFA膜的抗张强度,当有机聚合物质量分数为11%时,制备的改性氟树脂抗张强度达到30 MPa,力学性能较佳。

(2)采用无机填料对PFA进一步进行填充改性,在降低改性氟树脂膜的吸水率和介电损耗的同时,可以进一步提高其力学强度。

(3)当有机聚合物质量分数为11%,无机填料质量分数为15%时,改性氟树脂膜制备的FCCL介电损耗(10 GHz)为0.001 5,吸水率为0.05%,抗张强度为38 MPa,综合性能较佳。

参考文献:

- [1] 方征平,查琳琳,胡巧玲,等.聚四氟乙烯对工程塑料的共混改性研究进展[J].中国塑料,2001,15(8):11-14.
- [2] 胡福田.高性能聚四氟乙烯覆铜板研究[D].广州:华南理工大学,2005.
- [3] 马伟强,侯根良,苏勋家,等.纳米SiO₂填充改性聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J].塑料工业,2017,45(5):43-47.
- [4] 王瑞柳,徐广标,何越超.聚四氟乙烯纤维结构、性能与应用研究进展[J].纺织科学与工程学报,2018,35(3):113-117.
- [5] 杜金丽,邓新华,孙元,等.PTFE乳液制备PTFE/YSZ微孔膜及孔隙率的研究[J].中国塑料,2010,24(12):84-88.
- [6] 郝新敏,张建春,郭玉海,等.拉伸工艺对膨体PTFE薄膜微孔结构的影响[J].膜科学与技术,2005,25(4):26-29.
- [7] 罗平艳,蒋金华,陈南梁,等.新型氟乙烯基醚树脂增强膜材料的制备及其力学性能[J].纺织学报,2018,39(7):50-54.
- [8] 李朋辉,侯根良,毕松,等.碳纳米管与二硫化钼填充PTFE蠕变性能[J].工程塑料应用,2018,46(10):102-106.

收稿日期:2022-08-26 修回日期:2022-11-21

作者简介:王洋(1986-),男(汉族),湖南长沙人,高级工程师,博士,主要研究方向为热塑性低介电聚合物的合成及改性。