

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.12.014

硅烷偶联剂对高速高频板用 RTF 铜箔剥离强度的影响

尹卫华, 张妞妞, 王海振*, 王维河

(惠科股份有限公司太原惠科新材料有限公司, 山西 太原 030000)

摘要: 随着信息化科技的飞速发展, 高频高速板用铜箔正朝着低粗糙度和高剥离强度的方向发展, 传统高粗糙度的标准铜箔 (HTE) 已不再满足要求, 这就诞生了低粗糙度的反转铜箔 (RTF)。RTF 铜箔是对铜箔光面进行粗化处理, 采用 SEM、抗拉强度测试仪、剥离强度测试仪、粗糙度仪等来表征 RTF 铜箔物性, 主要从硅烷偶联剂角度来提高 RTF 铜箔与高频高速板材 (988G) 之间的剥离强度。分别对含有氨基、环氧基、乙烯基及巯基的活性官能团硅烷进行研究, 发现乙烯基三甲氧基硅烷 (KBM-1003) 与 988G 板材之间具有更高的黏结强度, 当 KBM-1003 水溶液浓度为 2 g/L、温度为 25~35 ℃、pH 值为 3.0~4.0 时, 涂覆后的 RTF 铜箔与 988G 板材之间具有较高的剥离强度。

关键词: 高频高速板; 低粗糙度; RTF 铜箔; 乙烯基三甲氧基硅烷

中图分类号: TQ153.1

文献标识: A

文献标识码:

Effect of silane coupling agent on peel strength of RTF copper foil for high speed and high frequency plate

Yin Weihua, Zhang Niuniu, Wang Haizhen*, Wang Weihe

(HKC Co., Ltd, Taiyuan HuiKe New Materials Co., Ltd, Taiyuan 030000, China)

Abstract: With the rapid development of information technology, the high-frequency and high-speed plate copper foil is developing towards the direction of low roughness and high peel strength, and traditional high roughness standard copper foil(HTE) no longer meets the requirements, which gives birth to the low roughness reverse treated copper foil(RTF). RTF copper foil coarses the smooth surface of copper foil. SEM, tensile strength tester, peel strength tester and roughness meter are used to characterize the physical properties of RTF copper foil. The peel strength between RTF copper foil and high-frequency high-speed plate (988G) is mainly improved from the Angle of silane coupling agent. The active functional silanes containing amino group, epoxy group, vinyl group and sulfhydryl group were studied respectively. It was found that vinyl tri-methoxysilane (KBM-1003) and 988G sheet have higher bond strength. When the concentration of KBM-1003 aqueous solution is 2 g/L, the temperature is 25–35 ℃, and the pH value is 3.0–4.0, the bond strength is higher. The coating RTF copper foil and 988G sheet have high peeling strength.

Keywords: high-frequency and high-speed boards; low roughness; RTF copper foil; vinyl tri-methoxy silane

收稿日期: 2024-06-27

修回日期: 2024-07-11

作者简介: 尹卫华 (1972—), 男, 学士, 工程师, 研究方向: 电解铜箔生产工艺、研发, email:yinweihua@hkcgroup.com.cn

通信作者: 王海振 (1985—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 电解铜箔生产工艺、研发, email: whz20012004@163.com

随着全球信息技术向数字化、网络化的快速发展,5G基站建设数量将会大幅增加,5G手机更新换代也会加快。高频、高速等功能对印制电路板基材提出了更高的要求,主要表现在低损耗、高频率和高可靠性。然而,电信号的频率越高,则信号功率的损耗(传输损耗)便越大,会使得数据难以被读取。电子电路中高频信号传输损耗大致由铜箔所致的损耗(导体损耗)及树脂基材所致的损耗(电介质损耗)两者所构成。导体损耗是由交流信号的趋肤效应所致,会强烈地受铜箔表面的粗糙度影响。该倾向在交流信号的频率越大的情况下则越显著。为保证信号的高频高速传输,减少传输损耗,要求铜箔表面粗糙度尽可能低,甚至趋于无轮廓状态;同时还要求铜箔表面具有较大的比表面积,使其与基材之间能保持良好的结合力,这就对铜箔表面的粗化处理技术提出了更高的挑战^[1-6]。

硅烷偶联剂是由有机物和硅构成的化合物,在偶联机理中,化学键理论是最主要的理论。该理论认为,硅烷偶联剂中既有亲有机材料的有机基团(如氨基、环氧基、乙烯基、巯基、异氰酸酯基等),又有亲无机材料的可水解基团(甲氧基或乙氧基水解后为羟基,可与无机物表面的羟基缩合成键),它可以在有机材料与无机材料界面之间以共价键或氢键将其有机的连接起来,形成有机基体-硅烷偶联剂-无机基体的完美结合。其中有机基团对制品的性能影响很大,只有当有机基团能与相应的有机材料反应时,才能提高复合材料的性能。通常,有机材料和无机材料是很难结合的,而硅烷偶联剂作为这两者之间的结合媒介,发挥着积极的作用,广泛应用于电子铜箔领域^[7-14]。

为了满足高频高速板材对高端电子铜箔的需求,行业技术人员开始研究低粗糙度和高剥离强度铜箔的表面处理技术,目前有两类产品可以达到较低的粗糙度,且均可满足高频高速板材的要求。第一类是反转铜箔(简称RTF铜箔),即对标准电子铜箔的光面进行粗化、固化等处理,且处理后的光面作为压合面,与高频高速基板进行压合,此压合面的粗糙度较毛面的粗糙度低很多。第二类是超低轮廓铜箔(简称HVLP铜箔),即在铜箔生产过程中,采用添加光亮剂、润湿剂或表面活性剂等多种添加剂来改变铜结晶的沉积结构,使铜箔毛面的粗糙度变小,甚至变得光亮,然后再对毛面进行粗化、固化等处理,也可以得到粗糙度非常低的压合面。

众所周知,铜箔压合面的粗糙度与剥离强度是呈正比关系的,即压合面粗糙度越低,铜箔与基材之间的结合力也会越低。所以,为了提高铜箔与高频高速基板的粘结强度,本文主要从硅烷偶联剂的角度出发,选取了多种不同活性官能团的硅烷偶联剂,考察哪种硅烷偶联剂最能提高RTF铜箔与高频高速板材之间的黏结强度。

1 实验

1.1 原料

所用4种硅烷偶联剂分别为:KH-550(全称:γ-氨丙基三乙氧基硅烷),KH-560(全称:γ-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷),KBM-1003(全称:乙烯基三甲氧基硅烷),KH-590(全称:3-巯丙基三甲氧基硅烷);一种高频、高速板材(代号988G),具有较高TG温度和低的损耗特性,且其它各种性能稳定;厚度为35μm的HTE铜箔,所用水均为去离子水。

1.2 电解铜箔的表面处理工艺

以35 μm的HTE铜箔为处理对象,采用反向处理的方式,对铜箔光面进行粗化、固化、钝化等表面处理^[15-20]而得到RTF铜箔,具体工艺流程分述如下。

(1) 铜箔光面(S)处理流程:放卷→酸洗→粗化1→固化1→粗化2→固化2→水洗→锌合金→水洗→钝化→水洗→涂覆硅烷偶联剂→烘干→收卷。

(2) 铜箔毛面(M)处理流程:放卷→酸洗→水洗→锌合金→水洗→钝化→水洗→烘干→收卷。

各工序镀液均为常规铜箔厂表面处理的常规镀液,组成及处理目的分别为:

(1) 酸洗。采用高酸溶液,主要目的是清洗掉原箔表面形成的氧化层,以便进行后续处理。

(2) 粗化。采用高酸低铜溶液,是在较高的极限电流密度下,使原箔表面形成许多疏松的活性基点,主要用来提高铜箔与板材之间的结合力。

(3) 固化。镀液组成为高铜、高酸溶液,主要目的是封锁粗化产生的活性基点,使其固化在铜箔表面;不仅能提高铜箔的剥离强度,而且能防止表面粗化层脱落。

(4) 锌合金电镀。为锌-镍合金镀液,主要是保证铜箔S面和M面具有一定的高温防氧化性能。

(5) 钝化。为低浓度的铬酐镀液,主要是保证

铜箔S面和M面具有一定的常温防氧化性能。

(6) 硅烷偶联剂处理。压合面涂覆一定浓度的硅烷偶联剂溶液, 主要是提高铜箔与基材压合后的剥离强度, 对铜箔的常温防氧化性能也有一定的提高。

(7) 烘干。采用150~300℃的热风将铜箔S面和M面烘干, 防止氧化, 便于长期储存。

1.3 表征手段

采用赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产, 型号为Axia ChemiSEMHiVac的电子显微镜(SEM), 用于观察铜箔表面的微观形貌; 采用深圳万测试验设备有限公司生产, 型号为TSE103B和TSE103C, 用来检测铜箔常温、高温抗拉强度及延伸率性能; 采用广东科宏仪器科技有限公司生产, 型号为KH-6014F-5型的真空层压机, 将铜箔与高频、高速基材高温压合为覆铜板; 采用杭州临安丰源电子有限公司生产, 型号为MDJ-400的台式取样剪床机将压合后的覆铜板裁切为抗剥条, 以备检测剥离强度使用; 采用东莞市高达仪器有限公司生产, 型号为GD-7052的剥离强度测试仪检测铜箔与基材的剥离强度。采用日本Mitutoyo三丰SJ-210便携式表面粗糙度测量仪来测量铜箔表面的粗糙度值, 检测标准为ISO—1997。

2 结果与讨论

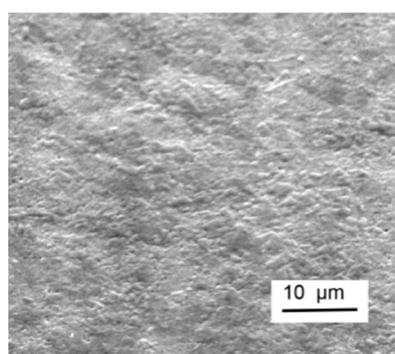
2.1 RTF 铜箔物性

正常HTE铜箔表面处理时, 主要对毛(M)面进行粗化、固化、钝化等处理, 光(S)面主要进行高温和常温抗氧化性能处理。而RTF铜箔的处理方式则相反, 在表面处理机上, 将35 μm铜箔反向放卷, 对S面进行粗化、固化、钝化等处理, M面只进行高温和常温抗氧化性能处理, 硅烷偶联剂也只涂覆在处理后的S面上, 此S面为压合面, 所得RTF铜箔外观均匀, 测试所得物性数据和SEM照片如表1和图1所示。

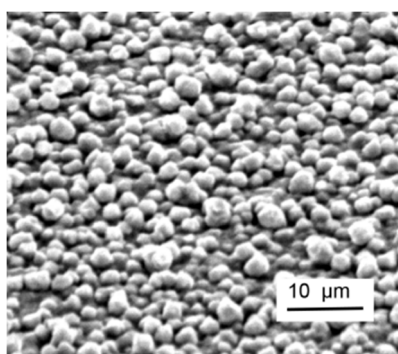
表 1 RTF 铜箔物性数据

Tab.1 Physical property data of RTF copper foil

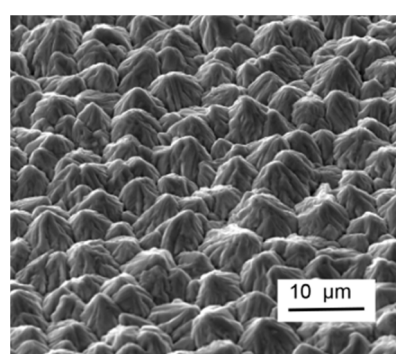
测试项目		参数
M 面 $R_z/\mu\text{m}$		6.32
未处理 S 面 $R_z/\mu\text{m}$		1.21
处理后 S 面 $R_z/\mu\text{m}$		2.08
常温	抗拉强度/MPa	353.6
	延伸率/%	14.2
高温	抗拉强度/MPa	232.4
	延伸率/%	5.4
210℃/30 min 烘样		合格



(a) 未处理 S 面



(b) 处理后 S 面



(c) 毛面

图 1 RTF 铜箔表面的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of RTF copper foil surface

由表1数据可以看到, RTF铜箔压合S面, 在未处理前粗糙度就很低, 经粗化等处理后粗糙度依然很低, 只有2.08 μm, 比常规HTE铜箔压合面粗糙度9 μm~10 μm低很多, 完全满足高频高速板材用铜箔低粗糙度的要求, 且其他各项物理性能均满足要求。从SEM照片看, 压合面粗化层为均匀豆状颗粒, 不是毛面大山峰状凸起, 所以粗糙度很低; 同时,

可以看到粗化豆之间有一定的缝隙, 高温压板时可使有机树脂料片进入缝隙中, 使其具有一定的剥离强度。

2.2 硅烷偶联剂的选择

覆铜板厂家生产的各种PP板材, 所含的特有基团一般都是保密的, 所以铜箔技术人员就需要根据板材的特性来摸索和选择合适官能团的硅烷偶联

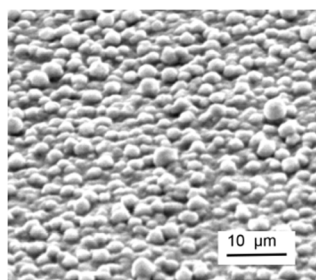
剂,以达到较好的剥离强度。本文选取了4种不同官能团的硅烷偶联剂,分别是含有氨基、环氧基、乙烯基及巯基等特殊官能团的硅烷偶联剂,考察涂覆哪种官能团的RTF铜箔与988G板材具有更好的粘

结强度。采用去离子水配置4种硅烷偶联剂溶液,浓度都为2g/L, pH值为4.0, 温度为25℃, 涂覆4中硅烷偶联剂后所得剥离强度数据和电镜照片分别如表2和图2所示。

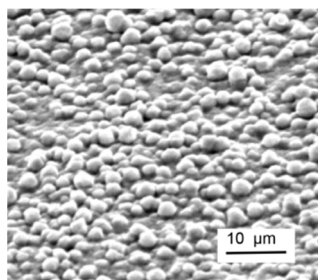
表2 偶联剂物性及涂覆不同硅烷偶联剂所得剥离强度数据

Tab.2 Properties of silane coupling agents and peel strength data obtained by coating different coupling agents

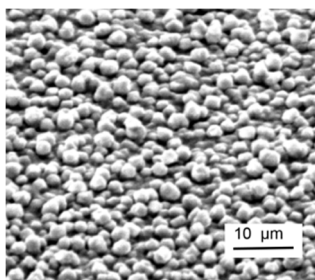
偶联剂	分子式	物性	剥离强度/(N·mm ⁻¹)
KH-550	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	低黏度无色透明液体, 溶于水, 水解后呈碱性, 相对密度 0.946, 稳定	0.91
KH-560	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$	低黏度无色透明液体, 溶于水, 相对密度 1.070, 稳定	1.01
KH-590	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{SSi}$	低黏度无色透明液体, 溶于水, 相对密度 1.057, 稳定	0.73
KBM-1003	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$	低黏度无色透明液体, 溶于酸性水中, 相对密度 0.970, 稳定	1.15



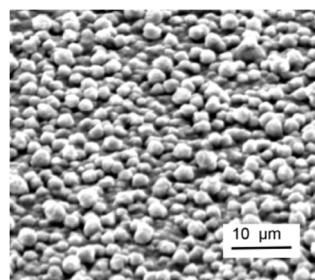
(a) 涂覆 KH-550



(b) 涂覆 KH-560



(c) 涂覆 KH-590



(d) 涂覆 KBM-1003

图2 涂覆不同硅烷偶联剂后的 RTF 铜箔压合面 SEM 照片

Fig.2 SEM photos of RTF copper foil pressing surface coated with different silane coupling agents

由表2数据可以看到, 涂覆KBM-1003的RTF铜箔与988G板材压合后, 所得的剥离强度最高, 较其他官能团硅烷偶联剂高出0.1以上, 故可以认为KBM-1003更适合用于此种高频高速板材; 图2为涂覆4种硅烷偶联剂后, RTF铜箔压合面的SEM照片, 可以看到, 涂覆硅烷后表面无变化, 下面就考察一下KBM-1003用于此种板材的最佳使用条件。

2.3 KBM-1003 浓度对剥离强度的影响

用去离子水配置硅烷偶联剂水溶液, 温度为25℃, 浓度分别为1、2、3、4和5g/L的KBM-1003溶液, 用有机酸调整溶液pH值为4.0, 然后涂覆在RTF铜箔的压合面上, 在一定条件下与988G板材压合后, 所得剥离强度数据如图3所示。

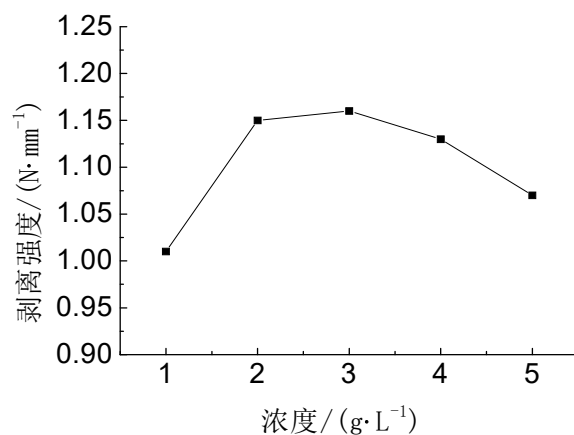


图3 KBM-1003 浓度对剥离强度的影响

Fig.3 Effect of KBM-1003 concentration on peel strength

硅烷溶液的浓度是影响硅烷膜厚度和致密性

的主要因素, 浓度配比直接关系着硅烷有机膜形成的组织性能; 由图3可以看到, 随着KBM-1003浓度的提高, 铜箔的剥离强度是先升高后降低; 当浓度较低时, 铜箔表面吸附的硅烷偶联剂分子少, 形成的共价键弱, 故所得剥离强度低。众所周知, 硅烷偶联剂本身不仅有亲有机材料的有机基团, 而且还有亲无机材料的可水解基团, 这两种基团使硅烷可以联结有机材料和无机材料; 当硅烷偶联剂浓度过高时, 部分硅烷偶联剂水解不彻底, 在没有形成亲无机材料的可水解基团时就吸附在铜箔表面, 阻挡可水解基团与铜箔表面的结合, 使铜箔剥离强度降低。故当硅烷偶联剂水溶液的浓度在2 g/L~4 g/L时, 剥离强度均保持在较高水平, 此时认为硅烷偶联剂在铜箔表面覆盖性较好, 故从经济角度考虑, KBM-1003的最佳使用浓度为2 g/L。

2.4 pH 值对剥离强度的影响

配置温度为25℃, 浓度为2g/L的KBM-1003硅烷偶联剂水溶液, 用有机酸调整水溶液pH值在2~5之间, 考察RTF铜箔剥离强度的变化, 所得数据如图4所示。

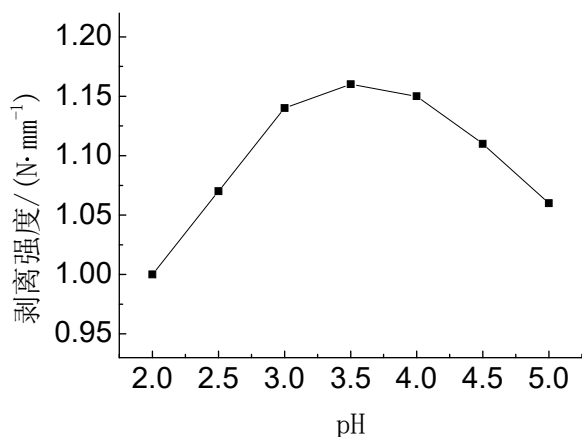


图4 pH 值对剥离强度的影响

Fig.4 Effect of pH value on peel strength

众所周知, 硅烷偶联剂要通过水解反应形成羟基硅醇后才能与无机材料表面起到偶联作用, 在中性溶液中水解反应的速度最慢, 而酸或碱对于硅烷偶联剂的水解反应都具有明显的催化加速作用。硅烷偶联剂水解产生的-Si—OH键非常活泼, 可与无机金属表面结合形成Si—O-金属键, 但也容易自身脱水、缩合形成-Si—O—Si-共价键, 导致金属表面结合力减弱。加酸调节pH值来控制硅烷的水解与缩合, 保证硅醇的含量, 以满足与金属表面羟基缩合的需求。由图4可以看到, 随着水溶液pH值由高到

低变化时, 剥离强度是先升高后降低; 当水溶液pH值在3.0~4.0时, RTF铜箔与基材之间的剥离强度最高, 即在适宜的弱酸条件下, 溶液中所形成的羟基硅醇最多, 与金属表面形成的偶联作用也最强。但当pH过低时, 强酸一方面会容易引发铜箔表面发生腐蚀, 另一方面也会加速羟基硅醇的自身缩合。所以, KBM-1003水溶液配置的最佳pH值为3.0~4.0。

2.5 温度值对剥离强度的影响

配置浓度为2 g/L、pH值为4.0的KBM-1003硅烷偶联剂水溶液, 考察不同溶液温度对RTF铜箔剥离强度的影响, 所得数据如图5所示。

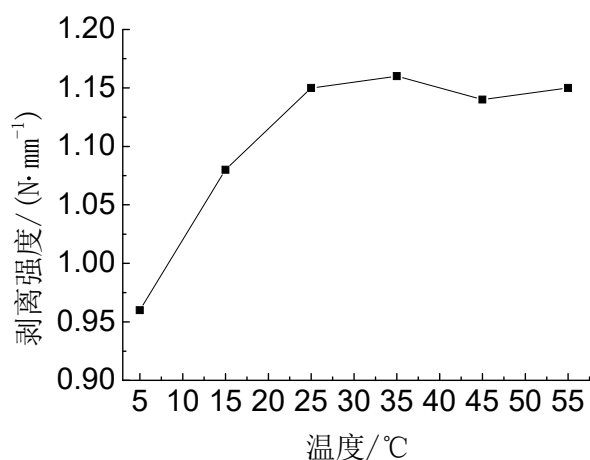


图5 温度对剥离强度的影响

Fig.5 Effect of temperature on peel strength

硅烷偶联剂的水解反应速率与温度的高低成正比关系, 温度越高, 水解速率越快。由图5可以看到, 当水溶液温度较低时(≤15℃), 硅烷偶联剂水解较慢, 形成的羟基硅醇数量较少, 故使RTF铜箔与基材的偶联作用减弱, 即剥离强度较低。继续升高温度后, 硅烷水解速率加快, 产生更多的羟基硅醇, 吸附在铜箔表面使剥离强度逐渐增加且趋于稳定; 所以, 从生产管控和经济角度出发, KBM-1003水溶液的温度一般保持在25℃~35℃即可。

3 结 论

为了满足高频高速板材(988G板)用铜箔的低粗糙度和高剥离强度要求, 采取对铜箔反向处理的方式, 即对铜箔光面进行粗化、固化、钝化等表面处理, 得到低粗糙度的RTF铜箔。由于RTF铜箔的粗糙度降低, 其与988G板材的剥离强度肯定会降低, 所以又从涂覆的硅烷偶联剂方面来提高其与板材结合的剥离强度, 得到如下结论:

(1) 通过反向表面处理工艺,得到的RTF铜箔压合面粗糙度非常低 ($<2.5\ \mu\text{m}$), 且抗拉强度、延伸率、抗氧化性等性能都合格, 满足高频高速板材所用低粗糙度铜箔的基本要求。

(2) 通过对几种不同活性官能团的硅烷偶联剂性能比较, 发现KBM-1003硅烷偶联剂与988G板材压合后具有较高的剥离强度, 同时摸索出了KBM-1003水溶液的最佳使用条件为: 浓度2 g/L、温度25~35 °C、pH值为3.0~4.0时, 所得RTF铜箔与988G板材具有较高的剥离强度; 通过此研究工艺得到的低粗糙度RTF铜箔, 完全满足此988G高频高速板材的需求。

参考文献

- [1] 张杰, 钟鸿杰, 陈祥浩, 等. 一种应用于高频高速 PCB 的超低轮廓铜箔生产方法. 中国: CN116288544A[P], 2023-06-23.
- [2] 陈宾, 王海军, 张春阳. 超低轮廓压延铜箔表面处理生产工艺研究[J]. 广州化工, 2018, 46(2): 1-7.
- [3] 祝大同. 高速化覆铜板用铜箔的开发进展[J]. 覆铜板资讯, 2014(4): 15-18.
- [4] 祝大同. 高频高速 PCB 用铜箔技术与品种的新发展[J]. 印制电路资讯, 2019(1): 68-75.
- [5] 齐朋伟, 吕吉庆, 王小东, 等. 一种高速高频信号传输线路板用铜箔的表面处理方法. 中国: CN113973437[P], 2022-01-25.
- [6] 肖炳瑞, 黄永发, 余科森, 等. 一种复合电镀液及高频 PCB 用低轮廓电解铜箔的制备方法. 中国: CN112708909A[P], 2021-04-27.
- [7] 王紫玉, 王洺浩, 孔德龙, 等. 镀锡板表面不同类型硅烷偶联剂膜的腐蚀防护性能[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(1): 32-37.
- [8] Zuo X X, Zhu J, Muller B P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review[J]. Nano Energy, 2017, 31: 113-143.
- [9] 武聪, 洪颖, 郭晓光. 偶联剂改性对铜箔抗剥强度及 PTEF 树脂基板性能的影响[J]. 塑料工业, 2023, 51(8): 45-49.
- [10] 王雪明, 李爱菊, 李国丽, 等. 金属表面 KH-560 硅烷膜的粘结性能研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(11): 8-10.
- [11] 陆冰沪, 李大双, 李琳穗, 等. 铜箔表面硅烷化处理及其耐腐蚀性能[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(1): 54-59.
- [12] Meng X J, Zeng X M, Jiang W, et al. Silane coupling agent treated copper foil as s current collector for silicon anode [J]. Journal of Central South University. 2022, 29: 3620-3629.
- [13] 胡旭日, 王维河, 王海振, 等. 一种电解铜箔表面处理剂的制备方法. 中国: CN104099061A[P], 2014-10-15.
- [14] 王学江, 杨祥魁, 孙云飞, 等. 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂. 中国: CN111364032A[P], 2020-07-03.
- [15] 王东海, 刘建广, 高平莉, 等. 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理工艺及表面处理设备. 中国: CN115637474A[P], 2023-01-24.
- [16] 胡旭日, 王海振, 徐好强, 等. 无添加剂体系中电解铜箔的多步粗化[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(1): 20-24.
- [17] 张东, 石晨, 张晓鹤, 等. 电解铜箔表面低粗化处理方法. 中国: CN100591809C[P], 2010-02-24.
- [18] 郭立功. 新型电解铜箔表面锌镍复合镀处理工艺研究[J]. 世界有色金属, 2018, 14(2): 204-205.
- [19] 徐树民, 杨祥魁, 刘建广, 等. 挠性印制电路板用超低轮廓铜箔的表面处理工艺[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(7): 28-33.
- [20] 刘耀, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 钨酸钠复合添加剂深镀粗化电解铜箔表面处理工艺研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 168-176.