



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111364032 A

(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 202010322312.X

(22)申请日 2020.04.22

(71)申请人 山东金宝电子股份有限公司

地址 265400 山东省烟台市招远市金晖路  
229号

(72)发明人 王学江 杨祥魁 孙云飞 张艳卫  
刘丽娟 王先利 徐好强 谢锋

(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务  
所(普通合伙) 37234

代理人 曲姮

(51)Int.Cl.

G23C 22/05(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂

(57)摘要

本发明属于电解铜箔加工技术领域,尤其涉及一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂。针对铜箔粗糙度降低后铜箔与树脂结合力差的问题,本发明提供了一种复合型表面处理剂,原料中的烯基、巯基、异氰酸酯基之间会发生一定的化学结合。将其涂敷在高频高速覆铜板用铜箔的表面,在不影响铜箔信号传输等性能的同时,还能够显著提高铜箔与树脂的结合力,即使铜箔表面粗糙度降低至 $R_z \leq 2.0 \mu\text{m}$ ,铜箔与树脂间的抗剥离强度均可达到0.65N/mm以上。

1. 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂,其特征在于,每升溶剂中含有:2-6g烯基硅烷偶联剂、2-6g巯基硅烷偶联剂和0.5-4g异氰酸酯基硅烷偶联剂。

2. 根据权利要求1所述的表面处理剂,其特征在于,所述的溶剂为水、甲醇或乙醇中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求1所述的表面处理剂,其特征在于,所述烯基硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷或3-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的表面处理剂,其特征在于,所述巯基硅烷偶联剂为3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷或3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求1所述的表面处理剂,其特征在于,所述异氰酸酯基硅烷偶联剂为3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷或3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷中的一种或两种。

6. 根据权利要求1所述的表面处理剂,其特征在于,所述铜箔为经粗化处理的HTE铜箔、RTF铜箔或HVLP铜箔。

## 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂

### 技术领域

[0001] 本发明属于电解铜箔加工技术领域,尤其涉及一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂。

### 背景技术

[0002] 2019年,工业和信息化部向基础电信运营商发放5G牌照,中国正式开启5G商用之路。相比于以前的3G、4G等网络,5G具有高速率、大容量、低时延、高可靠等特点。高频高速覆铜板承载着5G信号传输的关键作用,其具有高信号传输速率、低信号传输损失的特点。因此,开发高性能的高频高速覆铜板及其铜箔材料至关重要,也是目前全世界相关企业重点研究的课题。

[0003] 受趋肤效应的影响,高频高速线路板传输频率越高时,铜箔粗糙度对PCB的信号传输损耗影响越大。因此,在追求高频高速覆铜板的低传输损耗中,PCB企业越来越重视所采用铜箔的表面粗糙度大小对此性能的影响。随着铜箔表面粗糙度的一再降低,同时要求铜箔与相关的惰性树脂压合后具有良好的粘合力。铜箔与树脂的结合力主要分为物理结合和化学结合,当铜箔表面粗糙度进一步降低至 $R_z \leq 2.0 \mu\text{m}$ 时,铜箔与树脂接触的面积变得更小,物理结合力急剧降低,这就要求通过一些特殊的处理工艺,使低粗糙度铜箔的表面与惰性树脂具有优异的化学结合力。

### 发明内容

[0004] 本发明针对上述现有技术存在的不足,提供一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂,每升溶剂中含有:2-6g烯基硅烷偶联剂、2-6g巯基硅烷偶联剂和0.5-4g异氰酸酯基硅烷偶联剂。

[0006] 进一步,所述的溶剂为水、甲醇或乙醇中的一种或两种以上。

[0007] 进一步,所述烯基硅烷偶联剂为乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三乙氧基硅烷或3-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或两种以上。

[0008] 进一步,所述巯基硅烷偶联剂为3-巯丙基三甲氧基硅烷、3-巯丙基三乙氧基硅烷或3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷中的一种或两种以上。

[0009] 进一步,所述异氰酸酯基硅烷偶联剂为3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷或3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷中的一种或两种。

[0010] 进一步,所述铜箔为经粗化处理的HTE铜箔、RTF铜箔或HVLP铜箔。

[0011] 进一步,所述高频高速覆铜板所用的树脂为聚苯醚改性树脂体系或多种聚苯醚改性树脂的混合体系。

[0012] 本发明的特点和有益效果是：

[0013] 针对铜箔粗糙度降低后铜箔与树脂结合力差的问题，本发明提供了一种复合型表面处理剂，原料中的烯基、巯基、异氰酸酯基之间可发生一定的化学结合。将其涂敷在高频高速覆铜板用铜箔的表面，在不影响铜箔信号传输等性能的同时，还能够显著提高铜箔与树脂的结合力，即使铜箔表面粗糙度降低至 $R_z \leq 2.0\mu\text{m}$ ，铜箔与树脂间的抗剥离强度均可达到 $0.65\text{N/mm}$ 以上。

### 具体实施方式

[0014] 以下结合实例对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非用于限定本发明的范围。

[0015] 实施例1

[0016] 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂，1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有：6g 乙烯基苄基氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、2g 3-巯丙基三甲氧基硅烷、2g 3-巯丙基甲基二甲氧基硅烷和2g 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0017] 取0.5oz经粗化处理的HTE铜箔，粗化面 $R_z$ 为 $6.5\mu\text{m}$ 。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆，时间为4秒。

[0018] 实施例2

[0019] 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂，1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有：1g 乙烯基三甲氧基硅烷、1g 乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、2g 3-巯丙基三乙氧基硅烷和1g 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷。

[0020] 取0.5oz经粗化处理的RTF铜箔，粗化面 $R_z$ 为 $2.0\mu\text{m}$ 。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆，时间为4秒。

[0021] 实施例3

[0022] 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂，1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有：3g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、6g 3-巯丙基三甲氧基硅烷和0.5g 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0023] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔，粗化面 $R_z$ 为 $1.5\mu\text{m}$ 。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆，时间为4秒。

[0024] 实施例4

[0025] 一种高频高速覆铜板用铜箔的表面处理剂，1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有：1g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、2g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷、4g 3-巯丙基三乙氧基硅烷和4g 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0026] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔，粗化面 $R_z$ 为 $1.5\mu\text{m}$ 。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆，时间为4秒。

[0027] 对比例1

[0028] 一种铜箔用表面处理剂，1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有11g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷。

[0029] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔，粗化面 $R_z$ 为 $1.5\mu\text{m}$ 。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆，时间为4秒。

[0030] 对比例2

[0031] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有11g N-(2-氨基乙基-3-氨基丙基)三甲氧基硅烷。

[0032] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0033] 对比例3

[0034] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有5g 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷和6g N-(2-氨基乙基-3-氨基丙基)三甲氧基硅烷。

[0035] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0036] 对比例4

[0037] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有1g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷和2g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0038] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0039] 对比例5

[0040] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有:1g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、2g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷和4g 3-巯丙基三乙氧基硅烷。

[0041] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0042] 对比例6

[0043] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有:1g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷、2g 3-(甲基丙烯酰氧)丙基甲基二甲氧基硅烷和4g 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0044] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0045] 对比例7

[0046] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有4g 3-巯丙基三乙氧基硅烷。

[0047] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0048] 对比例8

[0049] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有4g 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0050] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0051] 对比例9

[0052] 一种铜箔用表面处理剂,1L纯水和甲醇的混合溶剂中含有:4g 3-巯丙基三乙氧基

硅烷和4g 3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0053] 取0.5oz经粗化处理的HVLP铜箔,粗化面Rz为1.5 $\mu$ m。室温下用配制的表面处理剂溶液对铜箔的粗化面进行涂覆,时间为4秒。

[0054] 测试

[0055] 取实施例1-4和对比例1-9经表面处理剂涂覆处理后的铜箔与聚苯醚改性树脂进行压合,测试铜箔与树脂间的剥离强度和热处理后的力学性能,见表1。

[0056] 表1

|              | 剥离强度<br>N/mm | Reflow 5 次后剥离强度<br>N/mm |
|--------------|--------------|-------------------------|
| 实施例 1        | 1.16         | 1.13                    |
| [0057] 实施例 2 | 0.72         | 0.71                    |
| 实施例 3        | 0.67         | 0.67                    |
| 实施例 4        | 0.74         | 0.72                    |
| 对比例 1        | 0.23         | 0.16                    |

|        |       |      |      |
|--------|-------|------|------|
|        | 对比例 2 | 0.26 | 0.14 |
|        | 对比例 3 | 0.27 | 0.16 |
|        | 对比例 4 | 0.30 | 0.18 |
| [0058] | 对比例 5 | 0.38 | 0.21 |
|        | 对比例 6 | 0.41 | 0.23 |
|        | 对比例 7 | 0.26 | 0.16 |
|        | 对比例 8 | 0.29 | 0.15 |
|        | 对比例 9 | 0.42 | 0.21 |

[0059] 表1中,由实施例1的性能数据可以看出,铜箔表面粗糙度Rz > 2.0 $\mu$ m,比如Rz为6.5 $\mu$ m时,本发明的表面处理剂能够保证铜箔的表面与惰性树脂具有优异的化学结合力。由实施例2、3、4的性能数据可以看出,铜箔表面粗糙度Rz  $\leq$  2.0 $\mu$ m时,本发明的表面处理剂依然能够保证铜箔的表面与惰性树脂之间的剥离强度达到0.65N/mm以上,同时热处理后的力学性能几乎没有下降。由对比例1、2、3、4、7、8的性能数据可以看出,表面处理剂中单独使用氨基硅烷偶联剂或环氧基硅烷偶联剂或二者结合、或单独使用烯基硅烷偶联剂或巯基硅烷偶联剂或异氰酸酯基硅烷偶联剂,铜箔表面粗糙度Rz为1.5 $\mu$ m时,铜箔与树脂间的剥离强度均

在0.2N/mm以下,影响正常使用。由对比例5、6、9的性能数据可以看出,将烯基硅烷偶联剂、巯基硅烷偶联剂、异氰酸酯基硅烷偶联剂中的任意两种相结合所得的表面处理剂,铜箔表面粗糙度Rz为1.5 $\mu$ m时,相较于对比例1、2、3、4、7、8,铜箔与树脂间的剥离强度均有所提高,但仍然远低于实施例4。

[0060] 综上,充分证明了烯基硅烷偶联剂、巯基硅烷偶联剂、异氰酸酯基硅烷偶联剂之间会发生一定的化学结合,涂覆在铜箔的粗化面,从而大幅度提高低粗糙度铜箔表面与惰性树脂之间的化学结合力。

[0061] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。