



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202523769 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：113126755

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 17 日

(51) Int. Cl. :

C08L27/18 (2006.01)**C08K9/04 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)****B32B15/082 (2006.01)****B32B27/20 (2006.01)****B32B27/30 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(30) 優先權：2023/12/07

日本

2023-207151

(71) 申請人：日商富士高分子工業股份有限公司 (日本) FUJI POLYMER INDUSTRIES CO., LTD.

(JP)

日本

(72) 發明人：小林和輝 KOBAYASHI, KAZUKI (JP)；野野山智仁 NONOYAMA, TOMOHITO

(JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 22 頁

(54) 名稱

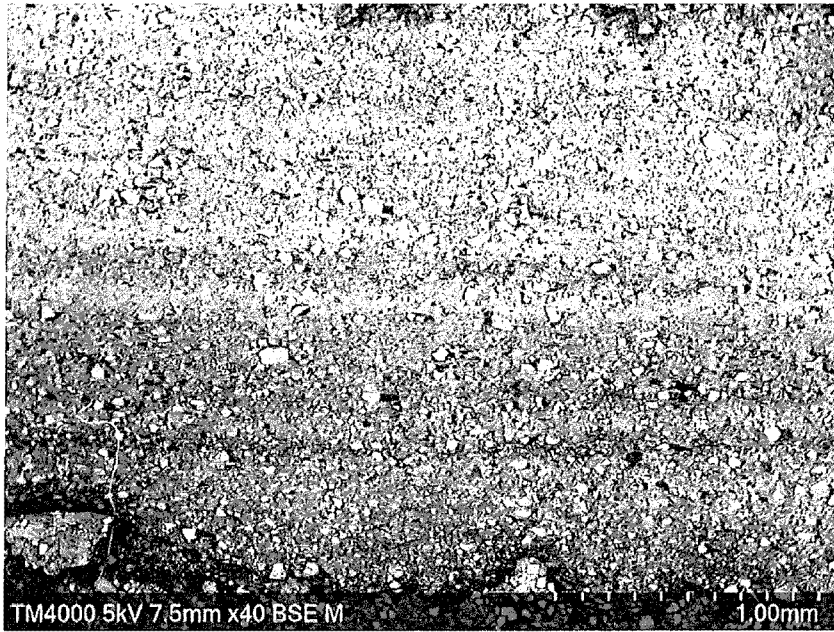
氟樹脂片、其製造方法及含其之覆金屬氟樹脂基板

(57) 摘要

本發明之氟樹脂片含有氟聚合物及無機填料且為脫脂片，氟聚合物配向於氟樹脂片之面方向，無機填料經表面處理。本發明之覆金屬積層板於上述氟樹脂片之至少一表面貼合有金屬箔。本發明方法包含以下步驟：將氟聚合物之水性分散液及預先經表面處理之無機填料混合作為複合物，並加壓成形製成片之步驟；將上述片積層，並加壓成形製成片之步驟；將所得之片壓延後乾燥之步驟；於 200°C 以上且未達 300°C 之溫度脫脂 5 ~ 24 小時之步驟。藉此，可提供單獨即有良好操作性之氟樹脂片。

無

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 氟樹脂片、其製造方法及含其之覆金屬氟樹脂基板

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明之氟樹脂片含有氟聚合物及無機填料且為脫脂片，氟聚合物配向於氟樹脂片之面方向，無機填料經表面處理。本發明之覆金屬積層板於上述氟樹脂片之至少一表面貼合有金屬箔。本發明方法包含以下步驟：將氟聚合物之水性分散液及預先經表面處理之無機填料混合作為複合物，並加壓成形製成片之步驟；將上述片積層，並加壓成形製成片之步驟；將所得之片壓延後乾燥之步驟；於200°C以上且未達300°C之溫度脫脂5~24小時之步驟。藉此，可提供單獨即有良好操作性之氟樹脂片。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 氟樹脂片、其製造方法及含其之覆金屬氟樹脂基板

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於可用於使用毫米波或微波等高頻率之高速通訊用之印刷配線基板的氟樹脂片、其製造方法及含其之覆金屬氟樹脂基板製造方法。

【先前技術】

【0002】 現今，伴隨5G等高速通訊化，即使使用毫米波等高頻率，傳輸損耗亦較少之高速通訊基板或天線基板備受期望。又，智慧型手機等資訊終端中，配線基板之高密度實裝化或極薄化正顯著地進行。為了適用於5G等高速通訊，廣泛使用如下基板：使氟樹脂或聚苯醚（polyphenylene ether）等熱塑性樹脂、進而低介電環氧樹脂或低介電順丁烯二醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂含浸於D玻璃、NE玻璃、L玻璃等低介電玻璃布而得到預浸體，將其積層並加熱加壓硬化。

專利文獻1中，提出於氟樹脂混合低分子量聚四氟乙烯微粉末與無機填料，並使其含浸於玻璃纖維布作為氟樹脂預浸體。專利文獻2中，提出將含浸於玻璃纖維布而成之氟樹脂預浸體的表面進行具有胺基及羥基之親水化處理，並與金屬箔貼合。專利文獻3～7中，提出將氟樹脂片多段地壓延成形並積層。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開2020-50860號公報

[專利文獻2]日本特開2022-114351號公報

[專利文獻3]國際公開第2023/013569號

[專利文獻4]日本特開2021-061406號公報

[專利文獻5]國際公開第2021/235276號

[專利文獻6]日本特開2008-238828號公報

[專利文獻7]日本特開2017-141345號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 然而，氟樹脂片具有容易破裂、操作性差之問題。上述專利文獻1~2含浸於玻璃纖維布作為氟樹脂預浸體，雖改善操作性，但要求一種不使用玻璃纖維布，單獨即有良好操作性之氟樹脂片及含其之覆金屬氟樹脂基板。專利文獻3~7具有於氟樹脂片包含不必要之有機物的問題，在加熱至銅箔貼附步驟之熱壓溫度時，具有容易產生因氣泡而導致之缺陷的問題。

【0005】 本發明為解決上述以往之問題，提供單獨即有良好操作性，且即使加熱至銅箔貼附步驟之熱壓溫度，亦不易產生氣泡之氟樹脂片、其製造方法及含其之覆金屬氟樹脂基板。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明之一實施方式係關於一種氟樹脂片，其含有氟聚合物及無機填料且為脫脂片，上述氟聚合物配向於上述氟樹脂片之面方向，上述無機填料經表面處理。

【0007】 本發明之其他實施方式係關於一種覆金屬積層板，其中，於上述氟樹脂片之至少一表面貼合有金屬箔。

【0008】 本發明之進而其他之實施方式係關於一種氟樹脂片之製造方法，其為上述氟樹脂片之製造方法，且包含以下步驟：

將氟聚合物之水性分散液及預先經表面處理之無機填料混合作為複合物，並加壓成形製成片之第1步驟；

將上述片積層，並加壓成形製成片之第2步驟；

將所得之片壓延後乾燥之第3步驟；

於200°C以上且未達300°C之溫度脫脂5~24小時之第4步驟。

[發明之效果]

【0009】 本發明係氟樹脂片，其含有氟聚合物及無機填料且為脫脂片，氟聚合物配向於氟樹脂片之面方向，無機填料經表面處理，藉此可提供單獨即有良好操作性之氟樹脂片、其製造方法及含其之覆金屬氟樹脂基板，可降低吸水率（吸濕率），可提升電性穩定性。尤其，藉由為脫脂片而除去不必要之有機物，即使加熱至銅箔貼附步驟之熱壓溫度（氟樹脂之熔點326°C附近）溫度，亦可防止因氣泡而導致之缺陷。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1]係本發明實施例1之氟樹脂片之SEM截面照片（倍率40倍）。

[圖2]係比較例1之氟樹脂片之SEM截面照片（倍率40倍）。

[圖3]係本發明一實施方式之覆銅氟樹脂基板的示意斜視圖。

[圖4]A-D係表示本發明一實施方式之氟樹脂片之製造方法的示意斜視圖。

【實施方式】

【0011】 本發明者等研究以往積層有玻璃纖維布之氟樹脂片及含其之覆金屬氟樹脂基板之問題點，結果發現以下情事：以往產品由於具有玻璃纖維布厚度之制約而難以製成薄膜；於物性方面亦由於氟樹脂與玻璃纖維布之體積平衡

不同，而有介電常數變動、於高頻率之傳輸特性較無布者差之傾向、及因氟樹脂黏度較高故難以含浸至內部，而有空氣混入之可能性等問題。本發明係基於此般構想而完成者。

【0012】 本發明之氟樹脂片含有氟聚合物及無機填料，無機填料經表面處理（前處理）。無機填料較佳為氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氮化鋁、氮化硼、氮化矽、鈦酸鋇、硫酸鋇、氫氧化鎂、玻璃粒子、陶瓷粒子及該等之組合。該等無機填料可提高氟樹脂片之補強效果。前處理意指在氟聚合物與無機填料混合之前，預先將表面處理劑固著於無機填料之表面。

【0013】 表面處理劑較佳為矽烷偶合劑、鋁酸酯偶合劑、或鈦酸酯偶合劑。該等表面處理劑與氟聚合物之親和性高，即使於氟聚合物多量添加無機填料，混合性亦良好、操作性提升。又，若濕度變高則會有無機填料吸濕、介電損耗正切變高之問題，但藉由將無機填料進行表面處理，可抑制吸濕、抑制介電損耗正切上升。具體而言，利用表面處理劑封鎖無機填料表面之羥基（-OH基），藉此可防止吸濕。吸水率較佳為0.06%以下，更佳為0.01~0.06%。藉此，即使濕度變化，亦可防止高頻率時之傳輸特性降低。

表面處理劑中較佳為矽烷偶合劑。作為矽烷偶合劑有：由 $R(CH_3)_aSi(OR')_{4-a}$ （R為碳數1~20之非取代或取代有機基，R'為碳數1~4之烷基，a為0或1）所表示之烷基烷氧基矽烷化合物、或其部分水解物，作為一例有：甲基三甲氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷等。鋁酸酯偶合劑有：乙醯乙酸烷基酯二異丙醇鋁（aluminum alkyl acetoacetate diisopropylate）等，鈦酸酯偶合劑有：三異硬脂醯氧基-異丙氧基鈦（triisostearoyloxy-isopropoxy titanium）等。上述偶合劑可使用一種或混合二種以

上。

【0014】 表面處理劑較佳為無機填料每100質量份，賦予0.05~4質量份，更佳為0.07~3.5質量份，進而較佳為1~3質量份。藉此，即使於氟聚合物多量添加無機填料，混合性亦良好、操作性提升。

【0015】 除氟聚合物及經表面處理之無機填料外，亦可進而添加其他添加物，例如顏料、穩定劑、油、醇、樹脂等。

【0016】 氟聚合物配向於氟樹脂片之面方向。此構造係藉由以下方式表現：積層氟聚合物與經表面處理之無機填料的複合物（混合物）之片，並於加壓成形製成片時，重複複數次積層與加壓成形，且平行積層或交錯積層。此外，藉由重複複數次積層與加壓成形，氟聚合物纏附於無機填料並成為被覆無機填料之構造。藉此，成為無機填料與氟聚合物之界面剝離消除之構造。藉由氟聚合物配向於面方向，且無機填料與氟聚合物之界面剝離消除，對於複數方向之拉伸強度較高，即使不使用玻璃纖維布，亦成為單獨即有良好操作性之氟樹脂片。藉由此構造，對於面方向之拉伸強度較高，即使不使用玻璃纖維布，氟樹脂片單獨之操作性亦變得良好。當然，並非將玻璃纖維布的使用排除，而可積層於任意部位，但較佳為不使用玻璃纖維布，設為氟樹脂片單獨較佳。

【0017】 氟樹脂片之長度方向及寬度方向之拉伸強度較佳為均為5 MPa以上，更佳為超過5 MPa，進而較佳為6 Pa以上。又上限值越高越佳，實用而言較佳為100 MPa以下，進而較佳為95 MPa以下。藉此，對於各種方向之強度較高，操作性提升。

【0018】 氟樹脂片之長度方向及寬度方向之斷裂伸度較佳為均為1%以上，更佳為5%以上，進而較佳為10%以上。又上限值較佳為500%以下，進而較佳為400%以下。藉此，對於各種方向之伸度較高，操作性提升。

【0019】 氟聚合物較佳為選自由聚四氟乙烯（PTFE）、全氟烷氧基烷烴

(perfluoroalkoxy alkane) 聚合物 (PFA)、全氟乙烯丙烯共聚物 (perfluoroethylene propene copolymer) (FEP) 所組成之群中之至少1種。尤其較佳為將PTFE設為50質量%以上之主成分，並將PFA及/或FEP設為未達50質量%之副成分之組合。

【0020】 氟樹脂片中，相對於氟樹脂100質量份，無機填料較佳為10~4000質量份，更佳為30~3800質量份，進而較佳為50~3500質量份。

【0021】 無機填料之各粒子較佳為藉由雷射繞射光散射法、體積基準之累積粒度分布之D50：中值粒徑為0.01~100 μm ，更佳為0.1~90 μm ，進而較佳為0.1~80 μm 。藉此補強性提升。

【0022】 氟樹脂片之厚度較佳為0.05~10.0 mm，更佳為0.1~9 mm，進而較佳為0.12~8 mm。藉此可對應各種電路基板。

【0023】 氟樹脂片之每單位面積之質量較佳為80~40000 g/m^2 ，更佳為160~30000 g/m^2 ，進而較佳為200~20000 g/m^2 。藉此可製作特性不同之電路基板。

【0024】 氟樹脂片較佳為可接著於表面粗糙度Rz為0.85以上2.0以下之金屬箔，與金屬箔之接著強度以剝離強度計最大為40 N/cm。更佳為上述剝離強度為5.0~40 N/cm，進而較佳為5.3~40 N/cm。藉此可對應各種電路基板。又，焊料耐熱較佳為，於溫度288°C之焊料槽中使50 mm見方之覆銅氟樹脂基板樣品漂浮10分鐘，銅箔不剝離或膨脹。藉此，可提升焊接作業時之步驟通過性。

【0025】 本發明之覆金屬氟樹脂基板，於上述任一氟樹脂片之至少一表面貼合有金屬箔。較佳為貼合於兩面，或多層。藉此可對應較多電路基板。

【0026】 覆金屬氟樹脂基板之於頻率10 GHz之介電損耗正切較佳為0.0001~0.003。覆金屬氟樹脂基板之於頻率10GHz之相對介電常數較佳為1.5~20。藉此可對應高頻率用電路基板。

【0027】 金屬箔較佳為銅箔。藉此可對應高頻率用電路基板。

【0028】 本發明之製造方法包含下述步驟。

(1) 第1步驟

將氟聚合物之水性分散液及無機填料混合作為複合物，並加壓成形製成片。此處之複合物之意義與生坯 (green body) 相同。加壓成形較佳為於常溫 (室溫) 且壓力0.5~4.0 MPa。複合物可採用自公轉混合、捏合機混練、振盪、3輥、罐磨機 (pot mill) 等混合法。

(2) 第2步驟

將上述片積層，並加壓成形製成片。加壓成形較佳為於常溫 (室溫) 且壓力0.15~2.5 MPa。此時，亦可重複複數次積層與加壓成形。複數次較佳為2~20次，更佳為3~15次。又，積層可於1方向積層 (平行積層)，亦可於多方向積層 (交錯積層)。藉此，氟聚合物成為積層於氟樹脂片之厚度方向，且配向於面方向之構造。此外，藉由重複複數次積層與加壓成形，氟聚合物纏附於無機填料並成為被覆無機填料之構造。藉此，成為無機填料與氟聚合物之界面剝離消除之構造。如上所述，積層於氟樹脂片之厚度方向，且配向於面方向之構造、及無機填料與氟聚合物之界面剝離消除之構造相輔相成，而成為協同地對於複數方向拉伸強度較高，即使不使用玻璃纖維布，單獨即有良好操作性之氟樹脂片。

(3) 第3步驟

繼而，將所得之片壓延後乾燥。壓延較佳為輥壓延。乾燥較佳為自然乾燥 (於室溫風乾) 或於150°C加熱30分鐘。

(4) 第4步驟

繼而，將所得之片脫脂。脫脂時之加熱溫度為200°C以上且未達300°C，較佳為210~280°C，更佳為220~260°C。若未達200°C則會殘留無法脫脂者，若300°C以上則會有表面處理劑分解使其效果降低之問題與氟聚合物之分解量變多等問題。

脫脂時之處理時間較佳為10分鐘～24小時熱處理，更佳為30分鐘～20小時，進而較佳為1～16小時。脫脂時氟樹脂片之尺寸較佳為長度30～30000 mm、寬度20～1000 mm、厚度70～11000 μm 。脫脂處理較佳為使氟樹脂片之至少單面，較佳為兩面暴露於空氣進行。藉此除去不必要之有機物，例如穩定劑、油、醇、分散劑等。若氟樹脂片中殘留不必要之有機物，則加熱至後續之銅箔貼附步驟之熱壓溫度（氟樹脂之熔點326°C附近）溫度時，上述有機物成為氣泡並成為缺陷。又成為氣泡之物質會腐蝕銅箔而降低剝離強度。本發明藉由脫脂，除去不必要之有機物，即使加熱至後續之銅箔貼附步驟之熱壓溫度（氟樹脂之熔點326°C附近）溫度，亦可防止因氣泡而導致之缺陷。脫脂處理可於0.1～10 kPa之減壓下進行。作為脫脂裝置，有：電加熱烘箱、送風式循環加熱烘箱、IR烘箱等，可為批次式亦可為連續法。IR烘箱可於短時間得到電加熱烘箱以上之脫脂效果。IR烘箱可連續脫脂，亦可長尺寸。由於較厚之片之脫脂需要時間，故較佳為以電加熱烘箱加熱，充分加熱後進行減壓。

【0029】 以下使用圖式進行說明。以下圖式中，同一符號表示同一物。圖1係本發明實施例1之氟樹脂片之掃描式電子顯微鏡（SEM）截面照片（倍率40倍）。氟聚合物配向於氟樹脂片之面方向。即，排列於橫方向者為氟聚合物。又，可觀察到此氟樹脂片為氟聚合物於厚度方向層狀地積層之構造。即，為自截面方向看成為積層構造。

【0030】 圖2係比較例1之氟樹脂片之SEM照片（倍率40倍）。此氟樹脂片為利用無上述本發明方法之第2步驟（積層加壓步驟）之方法製作而成者，無法看出氟聚合物之配向性。

【0031】 圖3係本發明一實施方式之覆銅氟樹脂基板1的示意斜視圖。此覆銅氟樹脂基板1中，於氟樹脂片2之兩面貼附有銅箔3a、3b。氟樹脂片2藉由加熱至熔點326°C附近之溫度並熱壓而貼附於銅箔3a、3b。此時亦可使用接著劑。

【0032】 圖4A-D係表示本發明一實施方式之氟樹脂片之製造方法的示意斜視圖。圖4A係利用上述本發明方法之第1步驟而得之氟樹脂片4。圖4B係此氟樹脂片4以箭號5、6之方式交錯積層之例。彎折角度為任意。圖4C係氟樹脂片4以箭號7、8之方式平行積層。亦可混合圖4B之交錯積層與圖4C之平行積層進行混合積層。將如此積層之氟樹脂片4以圖4D所示之方式以加壓板10、11加壓。繼而，經過上述壓延、乾燥、脫脂步驟，得到本發明之氟樹脂片。

[實施例]

【0033】 以下使用實施例進行說明。本發明並非受實施例所限定者。下述實施例中，無特別明示之情形時，份為質量份，%為質量%。關於各種參數係利用下述方法測定。

<實效相對介電常數、傳輸損耗>

使用網路分析器（Keysight公司製造）測定傳輸損耗。

<剝離強度（脫落強度）>

使用拉伸試驗機（島津製作所公司製造）並根據JIS C6481：1996 90°剝離，測定脫落強度。

<拉伸強度、拉伸伸度>

使用拉伸試驗機（島津製作所公司製造）並根據ASTM D638：1995進行拉伸強度試驗、拉伸伸度試驗。再者，拉伸強度及拉伸伸度以試樣樣品5 cm寬度測定，換算為每1 cm。伸度係破斷伸度。

<熱阻、導熱率>

依照根據ASTM D5470之方法（以鋁塊夾入試樣樣品，施加負載：5 kgf，測定上下之溫度差及從電功率測定熱阻值，並從熱阻值算出導熱率）測定熱阻。又，從該斜率算出導熱率。

<焊料耐熱>

焊料耐熱係於溫度288°C之焊料槽中使50 mm見方之覆銅氟樹脂基板樣品漂浮10分鐘，並確認銅箔是否剝離或膨脹。

<吸水率>

吸水率利用IPC-TM-650 2.6.2.1 (1986) 測定。

<銅箔貼附步驟中氣泡之有無>

藉由目視觀察加熱至銅箔貼附步驟之熱壓溫度（氟樹脂之熔點326°C附近）溫度時氣泡之發生之有無來實施。

<其他物性>

依據業界之標準檢查測定。

【0034】 （實施例1）

<原料>

相對於藉由雷射繞射光散射法、體積基準之累積粒度分布之D50：中值粒徑為5.6 μm 之氧化矽（F-40：丸釜釜戶陶料公司製造）100份，滴入混合三甲氧基甲基矽烷（DOWSIL SZ 6070 Silan Toray公司製造）0.7份與正丙醇24份之液體，利用Henschel mixer混合30分鐘，利用100°C之烘箱加熱混勻之填料60分鐘，製成表面處理填料。

於上述表面處理填料132份，以樹脂成分成為95體積份之方式添加聚四氟乙烯（31-JR：Chemours-Mitsui製）之水性分散液（60%濃度），以樹脂成分成為5體積份之方式添加全氟乙烯（335-JR：Chemours-Mitsui製）之水性分散液（60%濃度）攪拌得到分散液。

<混合>

利用旋轉次數調整為60~70 rpm之螺槳機，攪拌由上述而得之分散液2分鐘。繼而利用旋轉次數60~70 rpm之螺槳機攪拌2分鐘。

<硬化>

使由上述而得之分散液硬化。

<複合物化（生坯化）>

利用刮鏟等將由上述而硬化之分散液撈出並揉捏。

<成型>

將由上述而得之生坯設置於內框為14 cm見方、厚度1.5 cm之金屬框內，於室溫且2.0 MPa之壓力加壓成型。

<積層加壓>

將由上述浸置充分時間之成型體設置於內框為21 cm見方、厚度0.65 cm之金屬框內，於室溫且1.5 MPa之壓力加壓成型。其後，分別進行1次圖4A所示之積層及圖4B所示之積層，其後，於室溫且1.0 MPa之壓力加壓成型。

<壓延>

將由上述而得之成型體載置於厚度100 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，以3.5 mm之輥間隔壓延。此時壓下率較佳為設定得較低。重複壓延至成為特定之厚度（約0.16 mm）。

<乾燥>

將由上述壓延所得之片載置於PET膜，在此狀態下使其乾燥。

<脫脂>

將所得之乾燥之片切割為特定之尺寸並放入電加熱烘箱以250°C加熱12小時。片之尺寸設為長度10000 mm、寬度500 mm、厚度100 μm 。脫脂處理為使氟樹脂片之至少單面暴露於空氣進行。

<加熱加壓>

將由脫脂步驟而得之長尺寸之脫脂片切割為特定之尺寸（作為一例為縱200 mm、橫300 mm），以銅箔（福田金屬箔粉工業公司製造，商品名”CF-T4X-SV18”表面粗糙度Rz：1.0 μm ）/脫脂片/銅箔之順序重疊，緩慢加熱至溫度350°C，於真

空度0.9 kPa、加壓力8.0 MPa真空加熱加壓製成積層體。

圖1係實施例1之氟樹脂片1之掃描式電子顯微鏡（SEM）截面照片（倍率40倍）。可確認到氟聚合物配向於氟樹脂片之面方向。即，排列於橫方向者為氟聚合物。又，可觀察到此氟樹脂片為氟聚合物於厚度方向層狀地積層之構造。即，為自截面方向看成為積層構造。

【0035】（比較例1）

無機填料未進行表面處理及未進行脫脂，除此之外以與實施例1相同之方式實施。圖2係比較例1之氟樹脂片之SEM照片（倍率40倍）。此氟樹脂片為利用無上述本發明方法之第2步驟（積層加壓步驟）之方法製作而成者，無法看出氟聚合物之配向性。

【0036】（實施例2）

<原料>

相對於藉由雷射繞射光散射法、體積基準之累積粒度分布之D50：中值粒徑為13.5 μm 之氧化矽（LS-44：丸釜釜戶陶料公司製造）100份，滴入混合三甲氧基甲基矽烷（DOWSIL SZ 6070 Silan Toray公司製造）0.3份與正丙醇7份之液體，利用Henschel mixer混合30分鐘，利用100°C之烘箱加熱混勻之填料60分鐘，製成表面處理填料。

於上述表面處理填料132份，以樹脂成分成為95體積份之方式添加聚四氟乙烯（31-JR：Chemours-Mitsui製）之水性分散液（60%濃度），以樹脂成分成為5體積份之方式添加全氟乙烯（335-JR：Chemours-Mitsui製）之水性分散液（60%濃度）攪拌得到分散液。

<混合>

利用旋轉次數調整為60～70 rpm之螺槳機，攪拌由上述而得之分散液2分鐘。繼而利用旋轉次數60～70 rpm之螺槳機攪拌2分鐘。

<硬化>

使由上述而得之分散液硬化。

<複合物化（生坯化）>

利用刮鏟等將由上述而硬化之分散液撈出並揉捏。

<成型>

將由上述而得之生坯設置於內框為14 cm見方、厚度1.5 cm之金屬框內，於室溫且2.0 MPa之壓力加壓成型。

<積層加壓>

將由上述浸置充分時間之成型體設置於內框為21 cm見方、厚度0.65 cm之金屬框內，於室溫且1.5 MPa之壓力加壓成型。其後，分別進行1次圖4A所示之積層及圖4B所示之積層，其後，於室溫且1.0 MPa之壓力加壓成型。

<壓延>

將由上述而得之成型體載置於厚度100 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，以3.5 mm之輥間隔壓延。此時壓下率較佳為設定得較低。重複壓延至成為特定之厚度（約0.16 mm）。

<乾燥>

將由上述壓延所得之片載置於PET膜，在此狀態下使其乾燥。

<脫脂>

將所得之乾燥之片切割為特定之尺寸並放入電加熱烘箱以250°C加熱12小時。片之尺寸設為長度10000 mm、寬度500 mm、厚度100 μm 。脫脂處理為使氟樹脂片之至少單面暴露於空氣進行。

<加熱加壓>

將由脫脂步驟而得之長尺寸之脫脂片切割為特定之尺寸（作為一例為縱200 mm、橫300 mm），以銅箔（福田金屬箔粉工業公司製造，商品名”CF-T4X-SV18”

表面粗糙度Rz：1.0 μm)/脫脂片/銅箔之順序重疊，緩慢加熱至溫度350°C，於真空度0.9 kPa、加壓力8.0 MPa真空加熱加壓製成積層體。

【0037】 (比較例2)

無機填料未進行表面處理及未進行脫脂，除此之外以與實施例2相同之方式實施。

【0038】 (實施例3)

<原料>

相對於藉由雷射繞射光散射法、體積基準之累積粒度分布之D50：中值粒徑為13.5 μm 之氧化矽 (LS-44：丸釜釜戶陶料公司製造) 100份，滴入混合三異硬脂醯氧基-異丙氧基鈦 (TTS：Ajinomoto Fine-Techno公司製造) 1.0份與二甲苯8份之液體，利用Henschel mixer混合30分鐘，利用150°C之烘箱加熱混勻之填料60分鐘，製成表面處理填料。

於上述表面處理填料132份，以樹脂成分成為95體積份之方式添加聚四氟乙烯 (31-JR：Chemours-Mitsui製) 之水性分散液 (60%濃度)，以樹脂成分成為5體積份之方式添加全氟乙烯 (335-JR：Chemours-Mitsui製) 之水性分散液 (60%濃度) 攪拌得到分散液。

<混合>

利用旋轉次數調整為60~70 rpm之螺槳機，攪拌由上述而得之分散液2分鐘。繼而利用旋轉次數60~70 rpm之螺槳機攪拌2分鐘。

<硬化>

使由上述而得之分散液硬化。

<複合物化 (生坯化) >

利用刮鏟等將由上述而硬化之分散液撈出並揉捏。

<成型>

將由上述而得之生坯設置於內框為14 cm見方、厚度1.5 cm之金屬框內，於室溫且2.0 MPa之壓力加壓成型。

<積層加壓>

將由上述浸置充分時間之成型體設置於內框為21 cm見方、厚度0.65 cm之金屬框內，於室溫且1.5 MPa之壓力加壓成型。其後，分別進行1次圖4A所示之積層及圖4B所示之積層，其後，於室溫且1.0 MPa之壓力加壓成型。

<壓延>

將由上述而得之成型體載置於厚度100 μm 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜，以3.5 mm之輥間隔壓延。此時壓下率較佳為設定得較低。重複壓延至成為特定之厚度(約0.16 mm)。

<乾燥>

將由上述壓延所得之片載置於PET膜，在此狀態下使其乾燥。

<脫脂>

將所得之乾燥之片切割為特定之尺寸並放入電加熱烘箱以250°C加熱12小時。片之尺寸設為長度10000 mm、寬度500 mm、厚度100 μm 。脫脂處理為使氟樹脂片之至少單面暴露於空氣進行。

<加熱加壓>

將由脫脂步驟而得之長尺寸之脫脂片切割為特定之尺寸(作為一例為縱200 mm、橫300 mm)，以銅箔(福田金屬箔粉工業公司製造，商品名"CF-T4X-SV18"表面粗糙度Rz: 1.0 μm)/脫脂片/銅箔之順序重疊，緩慢加熱至溫度350°C，於真空度0.9 kPa、加壓力8.0 MPa真空加熱加壓製成積層體。

【0039】 (比較例3)

無機填料未進行表面處理及未進行脫脂，除此之外以與實施例3相同之方式實施。

將以上之結果統整示於表1。

【0040】 [表1]

	實施例 1	比較例 1	實施例 2	比較例 2	實施例 3	比較例 3	
無機填料之表面處理	有	無	有	無	有	無	
銅箔貼附步驟中有無產生氣泡	無	有	無	有	無	有	
相對介電常數 (10 GHz)	2.68	2.70	2.65	2.61	2.61	2.61	
介電損耗正切 (10 GHz)	0.0015	0.0034	0.0006	0.0012	0.0006	0.0012	
吸水率 (%)	0.01	0.48	0.04	0.09	0.01	0.09	
質量 (g/m ²)	2.08	1.95	2.08	2.14	2.13	2.14	
拉伸強度 (MPa)	長度方向	6.4	5.9	6.6	7.8	7.2	7.8
	寬度方向	5.7	5.6	7.8	8.2	6.5	8.2
伸度 (%)	長度方向	122	30	126	74	44	74
	寬度方向	106	29	233	236	12	236
最大剝離強度 (N/cm)	20	15	27	28	33	28	

【0041】 從表1明顯可知，實施例1-3於銅箔貼附步驟中無氣泡產生，得到無缺陷之覆銅箔積層板。又，可確認到：實施例1-3之氟樹脂片藉由進行無機填料之表面處理，吸水率較低、不易受濕度影響。進而，實施例1-3之氟樹脂片即使不使用玻璃纖維布亦可得到操作性良好之氟樹脂片，確認到其物理特性及電特性亦良好。

[產業上之可利用性]

【0042】 本發明之氟樹脂片及含其之覆金屬氟樹脂基板可用於：即使使用毫米波等高頻率傳輸損耗亦較少之IoT裝置或穿戴式裝置、高速傳輸FPC、收發機、高速通訊基板、天線基板、智慧型手機、智慧型手錶、通訊基地局天線、衝撞感測器、距離感測器、列車監視系統內感測器、衛星通訊天線、交叉路口監查感測器、保全用影像感測器、跑道異物檢測系統、河川水位監視感測器等之配線基板等。

【符號說明】

【0043】

1:覆銅氟樹脂基板

2、4:氟樹脂片

3a、3b:銅箔

5、6、7、8:折疊方向

9、10:加壓板

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種氟樹脂片，其含有氟聚合物及無機填料，且特徵在於：
上述氟聚合物配向於上述氟樹脂片之面方向，
上述無機填料經表面處理，
上述氟聚合物為脫脂片。

【請求項2】如請求項1之氟樹脂片，其中，上述無機填料為選自由氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氮化鋁、氮化硼、氮化矽、鈦酸鋇、硫酸鋇、氫氧化鎂、玻璃粒子及上述以外之陶瓷粒子所組成之群中之至少1種。

【請求項3】如請求項1之氟樹脂片，其中，上述表面處理劑為選自由矽烷偶合劑、鋁酸酯偶合劑、及鈦酸酯偶合劑所組成之群中之至少1種化合物。

【請求項4】如請求項1之氟樹脂片，其中，上述無機填料每100質量份，賦予上述表面處理劑0.05~4質量份。

【請求項5】如請求項1之氟樹脂片，其長度方向及寬度方向之拉伸強度均為5 MPa以上。

【請求項6】如請求項1之氟樹脂片，其中，上述氟聚合物為選自由聚四氟乙烯：PTFE、全氟烷氧基烷烴（perfluoroalkoxy alkane）聚合物：PFA、及全氟乙稀丙稀共聚物（perfluoroethylene propene copolymer）：FEP所組成之群中之至少1種。

【請求項7】如請求項1之氟樹脂片，其中，相對於氟樹脂100質量份，無機填料為10~4000質量份。

【請求項8】如請求項1之氟樹脂片，其中，上述無機填料之各粒子藉由雷射繞射光散射法、體積基準之累積粒度分布之D50：中值粒徑為0.01~100 μm 。

【請求項9】如請求項1之氟樹脂片，其厚度為0.005~10.0 mm。

【請求項10】如請求項1之氟樹脂片，其可接著於表面粗糙度：Rz為0.6以上

2.0以下之金屬箔，與金屬箔之接著強度以剝離強度計最大為40 N/cm。

【請求項11】一種覆金屬氟樹脂基板，其特徵在於：於請求項1至10中任一項之氟樹脂片的至少一表面貼合有金屬箔。

【請求項12】如請求項11之覆金屬氟樹脂基板，其於頻率10 GHz之介電損耗正切為0.0001~0.003。

【請求項13】如請求項11之覆金屬氟樹脂基板，其於頻率10 GHz之相對介電常數為1.5~20。

【請求項14】如請求項11之覆金屬氟樹脂基板，其中，上述金屬箔為銅箔。

【請求項15】一種氟樹脂片之製造方法，其為請求項1至10中任一項之氟樹脂片之製造方法，且特徵在於包含以下步驟：

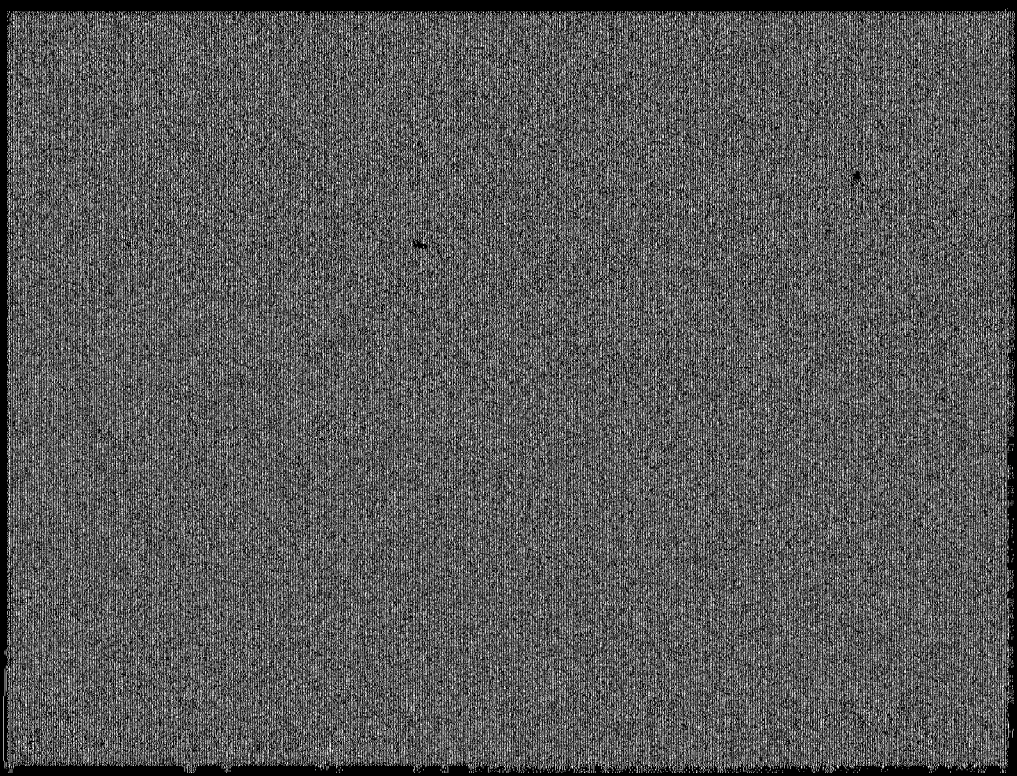
將氟聚合物之水性分散液及預先經表面處理之無機填料混合作為複合物，並加壓成形製成片之第1步驟；

將上述片積層，並加壓成形製成片之第2步驟；

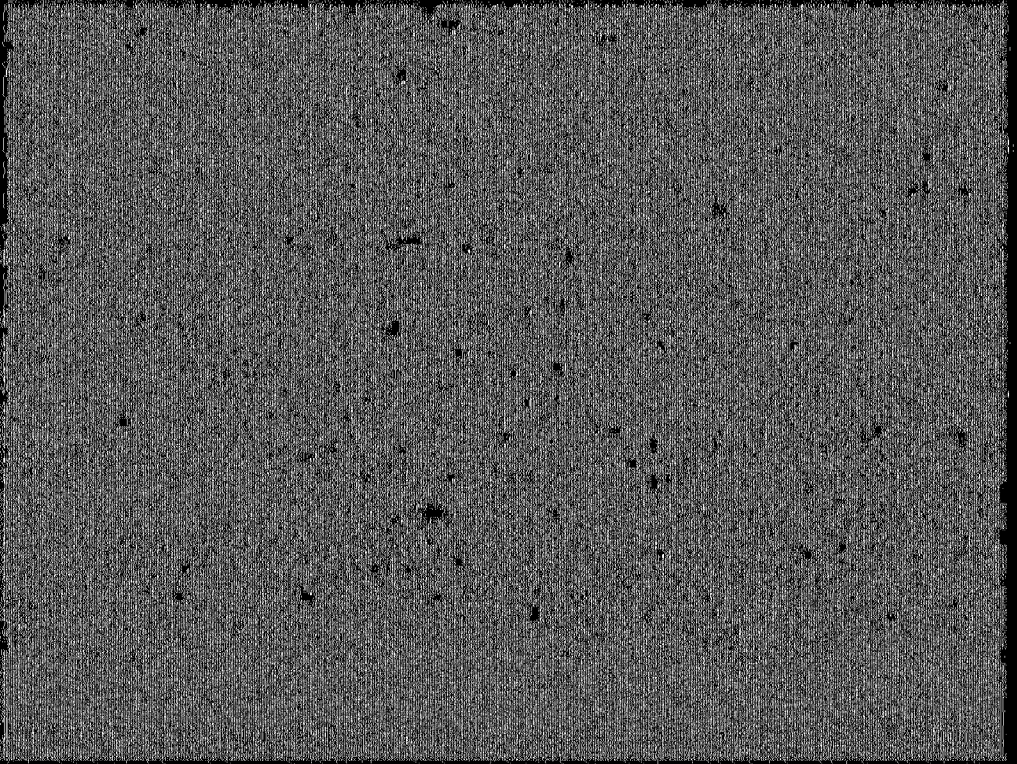
將所得之片壓延後乾燥之第3步驟；

於200°C以上且未達300°C之溫度脫脂5~24小時之第4步驟。

(發明圖式)



(圖1)



(圖2)

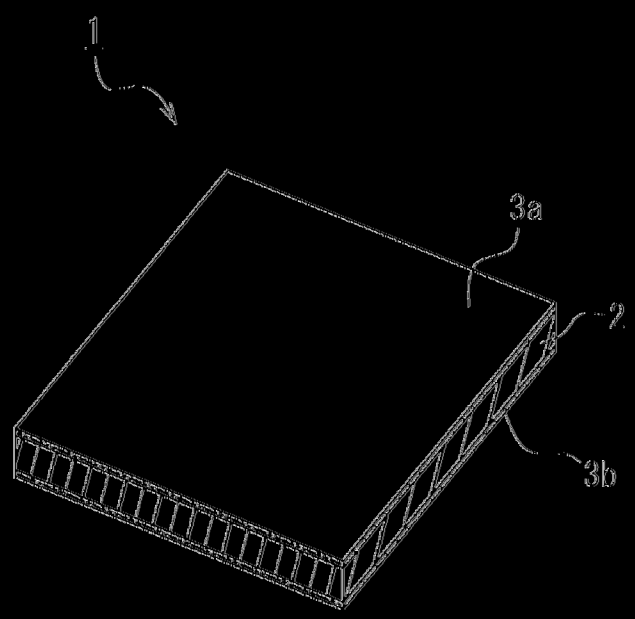


圖3

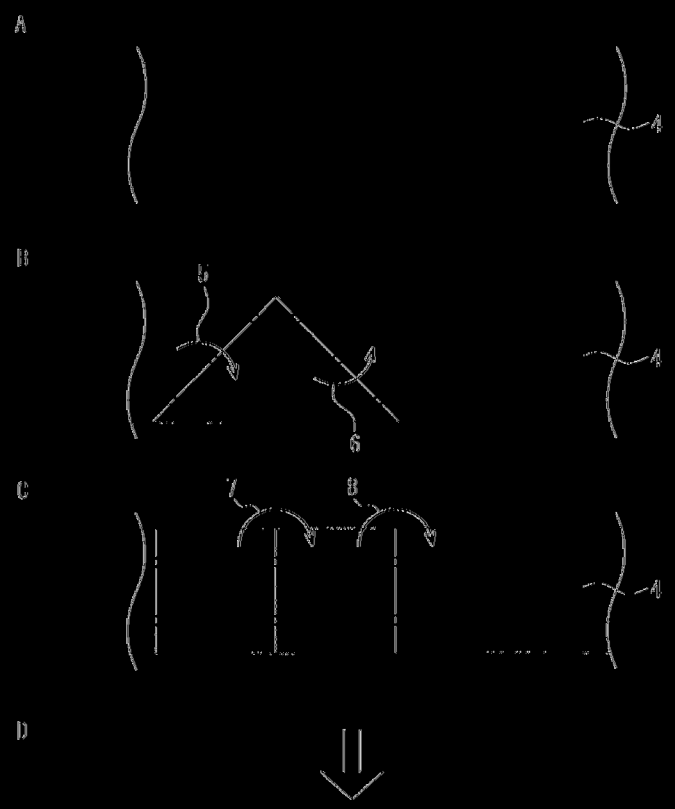


圖4