



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102260378 B

(45) 授权公告日 2013.03.20

(21) 申请号 201110117172.3

(22) 申请日 2011.05.06

(73) 专利权人 广东生益科技股份有限公司
地址 523000 广东省东莞市松山湖科技产业
园区北部工业园工业西路5号

(72) 发明人 苏民社

(74) 专利代理机构 深圳市德力知识产权代理事
务所 44265

代理人 林才桂

(51) Int. Cl.

C08J 9/42 (2006.01)

C08L 27/18 (2006.01)

B32B 15/082 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101973145 A, 2011.02.16,

US 5652055 A, 1997.07.29,

US 6218015 B1, 2001.04.17,

审查员 关跃

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

复合材料、用其制作的高频电路基板及其制
作方法

(57) 摘要

本发明提供一种复合材料、用其制作的高频
电路基板及其制作方法,该复合材料包括:具有
低介电损耗的氟聚合物分散乳液;多孔隙的膨
胀聚四氟乙烯薄膜;及粉末填料。使用该复合
材料制作的高频电路基板,包括:数张相互叠
合的由所述复合材料制作的预浸料及分别压覆
于其两侧的铜箔。本发明采用介电性能优异
的多孔隙的 ePTFE 薄膜作为载体材料,能够
降低复合材料及高频电路基板的介电常数和
介质损耗角正切;且多孔隙的 ePTFE 薄膜平
整度、均匀性好,用其作为载体材料,制作成
的高频电路基板及预浸料具有介电常数在 X、
Y 方向各向同性;该复合材料制作的预浸料
厚度可以根据采用不同厚度的多孔隙的 ePTFE
薄膜的厚度调节,避免了现有技术中使用浇
注法生产厚膜产生的裂纹问题。

1. 一种复合材料,其特征在于,其组成物包括:

- (1) 具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液;
- (2) 多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜;及
- (3) 粉末填料;

所述多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜是通过膨胀拉伸方法制作而成,其孔径为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$,孔隙率为 $30 \sim 98\%$,厚度为 $0.5 \sim 300 \mu\text{m}$;

所述粉末填料含量占具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液和粉末填料总量的 $0 \sim 70$ 体积%;粉末填料的粒径中位数为 $0.01 \sim 15 \mu\text{m}$,最大粒径不超过 $100 \mu\text{m}$;

所述具有低介电损耗的氟聚合物为聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物、及全氟乙烯丙烯共聚物中的一种或多种;

所述粉末填料选自结晶型二氧化硅、熔融型的二氧化硅、球型二氧化硅、氧化铝、钛酸锶、钛酸钡、钛酸锶钡、氮化硼、氮化铝、碳化硅、二氧化钛、玻璃粉、玻璃短切纤维、滑石粉、云母粉、碳黑、碳纳米管、金属粉、及聚苯硫醚中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的复合材料,其特征在于,所述多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜由聚四氟乙烯树脂制成,该聚四氟乙烯树脂不添加或添加有陶瓷填料。

3. 如权利要求 1 所述的复合材料,其特征在于,还包括(4) 助剂,该助剂包括有乳化剂及分散剂。

4. 一种使用如权利要求 1 所述的复合材料制作的高频电路基板,包括:数张相互叠合的预浸料及分别压覆于其两侧的金属箔,其特征在于,该数张预浸料均由所述复合材料制作。

5. 一种制作如权利要求 4 所述的高频电路基板的方法,其特征在于,包括下述步骤:

步骤 1、称取复合材料的组成物;

步骤 2、将具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液,用水稀释至适当的粘度,然后用氨水调节 PH 值至 $8 \sim 12$,将粉末填料和助剂混合,加入到上述调节好的分散乳液中,搅拌混合,使粉末填料均一的分散在其中,制得胶液;

步骤 3、用上述胶液浸渍多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜,并控制到合适的厚度,然后于 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 烘烤去除水分及助剂,形成预浸料;

步骤 4、将上述的预浸料数张相叠合,上下各压覆一张金属箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,热压温度为 $350 \sim 400^\circ\text{C}$,热压压力为 $25 \sim 100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。

6. 如权利要求 5 所述的高频电路基板的制作方法,其特征在于,所述胶液的固体含量为 $30 \sim 80\%$;所述胶液在多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜表面上形成氟聚合物树脂层,其厚度控制在 20 微米以下。

复合材料、用其制作的高频电路基板及其制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料技术领域,尤其涉及一种复合材料、用其制作的高频电路基板及其制作方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着信息通讯设备高性能化、高功能化以及网络化的发展,为了高速传输及处理大容量信息,操作信号趋向于高频化,电子产品的使用频率持续走高,要求基板材料的介电常数越来越低,介电损耗越来越小,而且要求基板介电常数的均匀性要好。

[0003] 目前高频电路基板使用低介电常数的树脂来获得良好的高频性能,这些低介电常数的树脂包括有由聚苯醚、氰酸酯、含有碳-碳不饱和双键的只由碳氢元素构成的热固性树脂、PTFE 等几种树脂。覆铜板一般使用玻璃纤维布作为增强材料。但是玻璃纤维布的介电常数最低只可以做到 3.7(Q 玻璃),受玻璃纤维布介电常数大的影响,除 PTFE 外,其它树脂制作的覆铜板的介电常数很难降低。

[0004] 另一方面,在目前高频电路基板中,因使用编织材料做增强材料(如玻璃纤维布),编织纤维布因编织的原因以及编织纤维交叉部分的节点存在,使得电路板中的介电常数在平面的 X、Y 方向的不是各向同性,存在 X、Y 方向的介电常数差异。这样高频信号在高频电路基板中传输时,因在 X、Y 方向的介电常数的不同产生信号的衰减,影响信号传输的稳定性。

[0005] 美国专利 US6218015 采用两种聚四氟乙烯树脂配合并混合填料浇铸成薄膜后进行电路基板的制作。这种方法制作的电路材料因整板采用热塑性聚四氟乙烯树脂,介电性能优异, X、Y 方向的介电常数也不存在差异,但这种浇注方法制作较厚的薄膜时容易产生裂纹,成品率不高;特别是在需要制作厚度较大的电路板时,需要许多层薄膜叠加在一起制成,生产效率不高。

[0006] 美国专利 US4772509 采用多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜浸渍聚酰亚胺制作成半固化片,然后进行电路基板的制作。美国专利 US5652055 采用多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜浸渍热固性树脂制作电路基板。但是这两个专利因采用介质损耗角正切大(介质损耗角正切大于 0.01)的热固性树脂进行电路基板的制作,其介电性能要比专利 US6218015 采用聚四氟乙烯树脂制作的电路基板介电性能差。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种复合材料,采用多孔隙的 ePTFE 薄膜为载体材料,提供预浸料及高频电路基板介电常数在 X、Y 方向各向同性,能够降低高频电路基板的介电常数和介质损耗角正切。

[0008] 本发明的另一目的在于提供使用上述复合材料制作的高频电路基板,具有介电常数在 X、Y 方向各向同性,及高频介电性能,在高频电路的信号传输中效果更好。

[0009] 本发明的再一目的在于提供使用上述复合材料制作的高频电路基板的制作方法,

采用多孔隙的 ePTFE 薄膜为载体材料,具有良好的成型性,不产生裂纹,工艺操作简便。

[0010] 为实现上述目的,本发明提供一种复合材料,其组成物包括:

[0011] (1) 具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液;

[0012] (2) 多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜(ePTFE 薄膜);及

[0013] (3) 粉末填料。

[0014] 所述具有低介电损耗的氟聚合物为聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)、及全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)中的一种或多种。

[0015] 所述多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜由聚四氟乙烯树脂制成,该聚四氟乙烯树脂不添加或添加有陶瓷填料。

[0016] 所述多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜是通过膨胀拉伸方法制作而成,其孔径为 $1\sim 100\ \mu\text{m}$,孔隙率为 $30\sim 98\%$,厚度为 $0.5\sim 300\ \mu\text{m}$ 。

[0017] 所述粉末填料含量占具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液和粉末填料总量的 $0\sim 70$ 体积%;粉末填料的粒径中度值为 $0.01\sim 15\ \mu\text{m}$,最大粒径不超过 $100\ \mu\text{m}$ 。

[0018] 所述粉末填料选自结晶型二氧化硅、熔融型的二氧化硅、球型二氧化硅、氧化铝、钛酸锶、钛酸钡、钛酸锶钡、氮化硼、氮化铝、碳化硅、二氧化钛、玻璃粉、玻璃短切纤维、滑石粉、云母粉、碳黑、碳纳米管、金属粉、及聚苯硫醚中的一种或多种。

[0019] 还包括(4) 助剂,该助剂包括有乳化剂及分散剂。

[0020] 本发明还提供一种高频电路基板,包括:数张相互叠合的预浸料及分别压覆于其两侧的金属箔,该数张预浸料均由所述复合材料制作。所述金属箔,为铜、黄铜、铝、镍、或这些金属的合金或复合金属箔。

[0021] 同时,本发明提供一种上述高频电路基板的制作方法,包括下述步骤:

[0022] 步骤 1、称取复合材料的组成物:(1)具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液;(2)多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜;(3) 粉末填料;

[0023] 步骤 2、将具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液,用水稀释至适当的粘度,然后用氨水调节 PH 值至 8-12,将粉末填料和助剂混合,加入到上述调节好的分散乳液中,搅拌混合,使粉末填料均一的分散在其中,制得胶液;

[0024] 步骤 3、用上述胶液浸渍多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜,并控制到合适的厚度,然后于 $80\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 烘烤去除水分及助剂,形成预浸料;

[0025] 步骤 4、将上述的预浸料数张相叠合,上下各压覆一张金属箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,热压温度为 $350\sim 400\ ^\circ\text{C}$,热压压力为 $25\sim 100\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。

[0026] 所述胶液的固体含量为 $30\sim 80\%$;所述胶液在多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜表面上形成氟聚合物树脂层,其厚度控制在 20 微米以下。

[0027] 本发明的有益效果:首先,采用介电性能优异的多孔隙的 ePTFE 薄膜作为载体材料,能够降低复合材料及高频电路基板的介电常数和介质损耗角正切;

[0028] 其次,多孔隙的 ePTFE 薄膜平整度、均匀性好,用其作为载体材料,制成的高频电路基板及预浸料具有介电常数在 X、Y 方向各向同性;

[0029] 再次,预浸料的厚度可以根据采用不同厚度的多孔隙的 ePTFE 薄膜的厚度调节,避免了现有技术(如 US6218015 专利)中使用浇注法生产厚膜产生的裂纹问题。

具体实施方式

[0030] 本发明提供一种复合材料,包括:(1)具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液;(2)多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜(ePTFE 薄膜);(3)粉末填料。

[0031] 作为本发明的具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液的实例,包括聚四氟乙烯,和含氟的共聚物等,可以列举的有聚四氟乙烯(PTFE)分散乳液、四氟乙烯—全氟烷氧基乙烯基醚共聚物(PFA)分散乳液、全氟乙烯丙烯共聚物(FEP)分散乳液,上述分散乳液可一种或多种混合使用。本发明所述的分散乳液是以水为介质,将 25%~60% 的氟聚合物微粒分散在水里,通过非离子表面活性剂使之处于稳定分散状态,形成一种乳液。分散乳液中氟聚合物微粒粒径在 0.02~0.5 微米范围内,以方便后面的浸渍。

[0032] 本发明所述的多孔隙的 ePTFE 薄膜,这种薄膜可以通过膨胀拉伸方法制作而成,在其中有大量的开口的孔隙,孔隙的大小以可方便树脂和填料进入为好。根据本发明,所述的多孔隙的 ePTFE 薄膜选用孔径为 1~100 μm 、孔隙率为 30~98%、厚度 0.5~300 μm 的 ePTFE 薄膜,优选孔径为 3~50 μm 、孔隙率为 50~98%、厚度 30~300 μm 的 ePTFE 薄膜。该 ePTFE 薄膜因内部有大量孔隙存在,在浸渍时,可以方便分散乳液、粉末填料等材料的进入。

[0033] 本发明所述的多孔隙的 ePTFE 薄膜,可以是纯 PTFE 树脂(聚四氟乙烯树脂)制成的,也可以是添加了陶瓷填料的 PTFE 树脂制成。根据本发明,所述的多孔隙的 ePTFE 薄膜表面以经过一定的处理为好,优选等离子体处理。

[0034] 本发明的复合材料还可加入粉末填料,粉末填料起着改善尺寸稳定性、降低 CTE 等目的。所述粉末填料的含量占具有低介电损耗的氟聚合物和粉末填料总量的 0~70Vol% (体积百分比),优选 30~55Vol%。粉末填料包括有结晶型二氧化硅、熔融型的二氧化硅、球型二氧化硅、钛酸锶、钛酸钡、钛酸锶钡、氮化硼、氮化铝、碳化硅、氧化铝、二氧化钛、玻璃粉、玻璃短切纤维、滑石粉、云母粉、碳黑、碳纳米管、金属粉、聚苯硫醚等,以上填料可以单独使用或混合使用,其中,最佳填料是熔融型的二氧化硅或二氧化钛。为方便填料可以进入到 ePTFE 薄膜的孔隙中,填料的粒径中位数为 0.01~15 μm ,最大粒径不超过 100 μm ,优选填料的粒径中位数为 0.5~10 μm 。为达到更好的性能,粉末填料的表面可以经过处理,如使用偶联剂进行处理等。还包括助剂,助剂包括有乳化剂及分散剂等。

[0035] 使用上述复合材料制作高频电路基板的方法,包括下述步骤:

[0036] 步骤 1、称取复合材料的组成物:(1)具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液;(2)多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜;(3)粉末填料。

[0037] 步骤 2、将具有低介电损耗的氟聚合物分散乳液,用水稀释至适当的粘度,然后用氨水调节 PH 值至 8-12,将粉末填料和助剂混合,加入到上述调节好的分散乳液中,搅拌混合,使粉末填料均一的分散在其中,制得胶液;

[0038] 步骤 3、用上述胶液浸渍多孔隙的 ePTFE 薄膜,并控制到合适的厚度,然后在 80~300 $^{\circ}\text{C}$ 烘烤除去水分、助剂等形成预浸料。所述胶液在多孔隙的膨胀聚四氟乙烯薄膜表面上形成氟聚合物树脂层,预浸料的厚度通过多孔隙的 ePTFE 薄膜,以及多孔隙的 ePTFE 薄膜上的氟聚合物树脂层的厚度共同决定。为了获取不同厚度的预浸料,可以采用不同厚度的多孔隙的 ePTFE 薄膜,在浸渍由所述氟聚合物分散乳液等形成的胶液后,在胶液充满 ePTFE 薄膜孔隙后,控制 ePTFE 薄膜上的树脂层厚度在 20 微米以下,优选控制在 10 微米以下,这样可以保证制作更厚(大于 250 微米)的预浸料而避免多孔隙的 ePTFE 薄膜上浸渍的

氟聚合物树脂层产生裂纹。

[0039] 所述多孔隙的 ePTFE 薄膜上的氟聚合物树脂层厚度通过氟聚合物分散乳液的树脂及填料的固体含量来控制。树脂混合物(即胶液)的固体含量可调节在 30~80% 之间,优选 35~50%。

[0040] 浸渍操作可以采用覆铜板制作的通用浸渍上胶机进行,上胶机烘箱的温度可以分段设定,烘箱采用的温度范围为 80~300℃,以去除水分以及乳化剂、分散剂等。

[0041] 步骤 4、将上述的预浸料数张相叠合,上下各压覆一张金属箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,热压温度为 350~400℃,热压压力为 25~100Kg/cm²。所述金属箔,为铜、黄铜、铝、镍、或这些金属的合金或复合金属箔。

[0042] 所制作的高频电路基板,包括:数张相互叠合的预浸料及分别压覆于其两侧的金属箔,该数张预浸料均由所述复合材料制作。

[0043] 针对上述制成的高频电路基板的介电性能,即介电常数和介质损耗角正切、高频性能及耐热性能,如下述实施例进一步给予详加说明与描述。

[0044] 实施例 1

[0045] 将固含量为 60% 的聚四氟乙烯分散乳液用去离子水调节粘度为 20mPa·s (20℃),然后用氨水调节 PH 值至 11,搅拌混合均匀。

[0046] 用上述调节好的聚四氟乙烯分散乳液浸渍厚度为 40 微米、孔隙率为 92% 的 ePTFE 薄膜,然后送入烘箱于 280℃ 烘烤,除去水分和助剂(乳化剂、分散剂),制作成预浸料,预浸料厚度为 51 微米,该制成的预浸料没有裂纹。

[0047] 取 5 张上述的预浸料相叠合,上下各压覆一张铜箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,热压温度为 350℃~400℃,热压压力为 70Kg/cm²。测试该制得的高频电路基板,介电常数为 2.08 (10GHZ),介质损耗角正切为 0.0002 (10GHZ)。

[0048] 实施例 2

[0049] 将固含量为 60% 的聚四氟乙烯分散乳液用去离子水调节粘度为 15mPa·s (20℃),然后用氨水调节 PH 值至 11 左右,搅拌混合均匀。将熔融型的二氧化硅粉末(硅微粉和 PTFE 的重量比为 1:1)加入以上乳液中,搅拌使二氧化硅均一的分散在乳液中,制得可浸渍的胶液。

[0050] 用上述调节好的胶液浸渍厚度为 300 微米、孔隙率为 95% 的 ePTFE 薄膜,然后送入烘箱于 280℃ 烘烤,除去水分和助剂(乳化剂、分散剂),制作成预浸料,该制成的预浸料厚度为 308 微米,没有裂纹。

[0051] 取上述的预浸料 1 张,上下各压覆一张铜箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,温度为 380℃,压力为 70Kg/cm²。测试该制得的高频电路基板,介电常数为 2.53 (10GHZ),介质损耗角正切为 0.0003 (10GHZ)。

[0052] 实施例 3

[0053] 将固含量为 60% 的聚四氟乙烯分散乳液用去离子水调节粘度为 15mPa·s (20℃),然后用氨水调节 PH 值至 11 左右,搅拌混合均匀。将熔融型的二氧化硅粉末(硅微粉和 PTFE 的重量比为 1:1)加入以上乳液中,搅拌使二氧化硅均一的分散在乳液中,制得可浸渍的胶液。

[0054] 用上述调节好的胶液浸渍厚度为 120 微米、孔隙率为 95% 的填充有熔融二氧化硅

填料的 ePTFE 薄膜(薄膜中熔融二氧化硅填料的含量为 50%),然后送入烘箱于 280℃烘烤,除去水分和助剂(乳化剂、分散剂),制作成预浸料,该制成的预浸料厚度为 128 微米,没有裂纹。

[0055] 取上述的预浸料 1 张,上下各压覆一张铜箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,温度为 380℃,压力为 100Kg/cm²。测试该制得的高频电路基板,介电常数为 2.65 (10GHZ),介质损耗角正切为 0.0003 (10GHZ)。

[0056] 比较例 1

[0057] 将双酚 A 环氧树脂(环氧树脂 A)、溴化环氧树脂(环氧树脂 B)溶解在二甲基甲酰胺中,并添加相对于环氧树脂 0.7 摩尔比胺当量的双氰胺作固化剂和适量 2-MI (2-甲基咪唑)做促进剂,然后在室温下混合得到胶液。

[0058] 用以上胶液浸渍厚度为 40 微米、孔隙率为 92% 的 ePTFE 薄膜,然后送入烘箱于 155℃烘烤,除去溶剂二甲基甲酰胺,制作成厚度为 54 微米的预浸料。

[0059] 取 5 张上述的预浸料相叠合,上下各压覆一张铜箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,固化温度为 177℃,固化压力为 50Kg/cm²,固化时间为 90 分钟。测试该制得的高频电路基板,介电常数为 3.54 (10GHZ),介质损耗角正切为 0.008 (10GHZ)。

[0060] 比较例 2

[0061] 将用二酐和二胺合成的聚酰亚胺树脂溶解在二甲基甲酰胺中,并加入适量的三苯基膦作为固化促进剂,制作成胶液。

[0062] 用以上胶液浸渍厚度为 40 微米、孔隙率为 92% 的 ePTFE 薄膜,然后送入烘箱于 155℃烘烤,除去溶剂二甲基甲酰胺,制作成厚度为 50 微米的预浸料。

[0063] 取 5 张上述的预浸料相叠合,上下各压覆一张铜箔,放进压机进行热压制得所述高频电路基板,固化温度为 260℃,固化压力为 50Kg/cm²,固化时间为 120 分钟。测试该制得的高频电路基板,介电常数为 3.32 (10GHZ),介质损耗角正切为 0.006 (10GHZ)。

[0064] 以上实施例和比较例皆参照 IPC4101 标准对覆铜板进行检测,介电性能的检测方法采用 SPDR (split post dielectric resonator)法进行测试,测试条件为 A 态,10GHz。

[0065] 从以上实施例 1、2、3 可以看出,所制作的预浸料厚度可以调节,且没有裂纹,制得的高频电路基板材料介电常数和介质损耗角低,高频性能好。另外,因没有采用编织纤维做增强材料,基板内部的均匀性很好,在 X/Y 方向介电常数不存在差异。从比较例可以看出,因为使用了介质损耗角正切大的热固性树脂和多孔隙的 ePTFE 薄膜配合使用,制成的电路基板的介质损耗角正切比采用热塑性的氟聚合物树脂和多孔隙的 ePTFE 薄膜配合使用的电路基板的介电常数大很多。因此热塑性的氟聚合物树脂和多孔隙的 ePTFE 薄膜配合使用的电路基板具有更加优异的高频性能,在高频电路的信号传输中效果更好。

[0066] 以上实施例,并非对本发明的组合物作任何限制,凡是依据本发明的技术实质或组合物成份或含量对以上实施例所作的任何细微修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。