http://pmse.scu.edu.cn

铜箔表面改性对聚四氟乙烯/铜箔界面性能强化的影响

田春林, 高 炜, 陈 蓉, 郭少云

(先进高分子材料全国重点实验室 四川大学高分子研究所 橡塑材料复合成型技术四川省工程研究中心,四川 成都 610065)

摘要:针对印制电路板(PCB)中聚四氟乙烯(PTFE)复合介质板与铜箔界面粘接强度提升的需求,文中提出铜箔表面功能化改性策略,通过在铜箔表面涂覆具有共轭双键结构的硅烷偶联剂 A10 调控铜箔表面润湿性,实现了铜箔与 PTFE 界面作用的提升。在优选的涂膜层数(3 层)及硅烷偶联剂沉积量下,硅烷偶联剂与铜箔以共价键结合的方式形成机械互锁,改性后铜箔与 PTFE 介质板的剥离强度为 0.513 N/mm,较未改性样品提高了 126.9%,显示出较好的界面性能强化效果,同时样品介电损耗仅为 5.8×10^{-4}(@10 GHz)。文中提出的铜箔表面多层涂覆改性方法为高性能 PCB 材料界面优化设计提供了新的思路和技术支撑。

关键词:聚四氟乙烯;铜箔;界面粘接强度;硅烷偶联剂

中图分类号:TQ325.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0142-07

随着高频化技术对信号传输速率及可靠性需求的增加,层间电介质材料需具有优异的介电性能、宽温域稳定性及尺寸稳定性等特质[1,2]。聚四氟乙烯(PTFE)因其优异的介电性能($\varepsilon=2.1$, $\tan\delta=0.0003$, @10 GHz)、化学惰性及热稳定性成为高频高速电路介质层的首选材料[3,4]。然而,PTFE 分子链高度对称且非极性的结构特性,使其与金属(如铜箔)界面仅依赖弱色散力作用,导致热压成型后的层间粘接强度不足,严重制约了高频通讯器件的长期稳定性。目前常采用表面改性方法对 PTFE 进行表面改性,如采用多巴胺进行湿化学改性[5]、等离子体改性[6]、表面辐照改性[7]等,在 PTFE 表面引入极性基团,增大其表面能以增强 PTFE 的粘接性能。然而,在实际应用中,改性涂层与介质层的界面失效限制了其应用,同时,由于 PTFE 中 C—F 键强大的键能,等离子体与表面辐照处理改性效率低,过度处理会导致 PTFE 本体强度破坏,对界面增强的意义不大。为了进一步提升 PCB 板界面粘接强度,铜箔表面改性是实现界面强化的重点。

现有铜箔表面改性主要聚焦于铜箔表面粗化,通过与树脂间形成界面间的机械互锁结构实现剥离强度的提升。然而用于粗化改性的砷化物往往含有剧毒,对环境有着极大的污染[8],会在材料介质层产生损耗。同时铜箔表面粗糙度增加,会因趋肤效应造成信号损耗[9],亟需更有效的方法对铜箔表面改性实现界面强度的提升。作为一种常见的界面相容性解决方法,硅烷偶联剂广泛应用于无机填料的表面改性[10]。Zhu 等[11]通过多巴胺自氧化聚合与电沉积硅烷偶联剂 KH560 复合改性铜箔,增强了环氧树脂对铜箔的润湿性,界面剥离强度得到显著提升。为了进一步改进铜箔的改性效率,Hao 等[12]先通过紫外线/臭氧使铜箔氧化再接枝硅烷偶联剂 KH550,通过氢键作用提高了铜箔与 PEEK 的相互作用。然而,尽管现有研究方法实现了铜箔与树脂界面粘接

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0191
收稿日期: 2025-04-09
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52373268); 国家自然科学基金重点项目(52233003)
通讯联系人: 陈蓉, 主要从事含氟高分子材料高性能化及功能化研究, E-mail: rongchen@scu.edu.cn

性能的提升,但关于铜箔改性对介质板介电性能的影响以及对表面活性极低的 PTFE 的粘接效果尚未得到证实。

因此,针对铜箔/PTFE 界面粘接强化的难题,本文采用硅烷偶联剂 A10 作为改性剂,通过多层涂覆工艺改善铜箔表面润湿性与硅烷偶联剂沉积量,增大了改性效率。系统研究了偶联剂与铜箔的界面相互作用和涂膜层数等对界面剥离强度的影响和作用机理,为铜箔表面改性及高性能 PCB 材料界面提升提供了新思路。

1　实验部分

1.1　主要原料

PTFE 介质板(生片)(宽 400 mm,厚 90 μm,外观为白色不透明薄膜,填料质量分数为 60%)、铜箔(18 μm,粗糙度 100 nm)、硅烷偶联剂 A10:四川盈乐威科技有限公司;无水乙醇(C_2H_6O)、醋酸(CH_3COOH):成都市科隆化学品有限公司;去离子水(DI water):实验室自制。

1.2　样品制备

1.2.1　*硅烷偶联剂水解*:配置乙醇和去离子水比例为 7:3 的混合溶液约 20 mL,调节 pH 至 4 左右;将溶液倒入烧杯,在 400 r/min 搅拌下加入适量硅烷偶联剂,常温搅拌 60 min,得到澄清透明的溶液即为水解好的硅烷偶联剂溶液(硅烷偶联剂样品体积分数为 1%)。

1.2.2　*铜箔表面改性*:将未处理铜箔裁剪成 200 mm×200 mm 大小,平整放置在涂覆平台上,将配置好的水解液取 1~2 mL 涂覆至铜箔表面并干燥。重复以上步骤,将最后一次涂覆的改性铜箔置于烘箱中 140 ℃烘干 2 h,依据不同涂膜层数,将样品命名未 Cu-XL,其中 X 代指涂膜层数。

1.3　测试与表征

1.3.1　*X 射线光电子能谱分析*:采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,K-Alpha,美国 Thermo Scientific)测试样品表面化学结构组成的变化。

1.3.2　*扫描电子显微镜分析*:使用扫描电子显微镜(SEM,Nova Nano-SEM 450,美国 FEI)对改性前后的铜箔样品表面微观形貌进行观察。测试电压为 5~20 kV。所有样品观察前均经过喷金处理。

1.3.3　*激光共聚焦显微镜分析*:将样品平整放在载玻片上,采用激光共聚焦显微镜(CLSM,LSM700,德国蔡司),使用 50 倍物镜对样品表面粗糙度进行测试。

1.3.4　*水接触角测试*:将改性前后的铜箔平整黏贴在载玻片上,使用光学接触角测定仪(DSA30,德国 KRUSS)对样品表面水接触角(WCA)进行测试。测试液体为去离子水,每个样品取不同部位测试 5 次,取平均值得到样品表面水接触角。

1.3.5　*剥离性能测试*:将 PTFE 样品裁剪为 150 mm×150 mm 大小,按照铜箔-PTFE 膜-铜箔的顺序叠放好,放入真空压机,在 380 ℃,3 MPa 下真空热压 2 h,得到最终样品。将制得的复合样品裁剪为宽度 25 mm、长度为 200 mm 的样条,剥离速度为 100 mm/min,剥离长度为 100 mm。每组样品测试 3 次,取其平均值作为材料的剥离强度数值。

1.3.6　*介电性能测试*:使用矢量网络分析仪(ZVA 50 型,Rohde & Schwarz,德国)对样品的介电性能进行测试。测试按照标准 IEC 61189—2—721 进行,测试环境保持(23±2) ℃,50%±5% RH,谐振腔频率为 10 GHz,谐振腔直径为 5 cm,每个样品测试 10 次,结果取平均值。

2　结果与讨论

2.1　改性铜箔表面形貌

为观察硅烷偶联剂在铜箔表面的沉积固化,使用 SEM 在 12000 倍下观察未处理及涂膜 1~3 层铜箔表面,结果如 Fig.1 所示。在 Cu-0L 表面可以观察到明显的铜牙结构,随涂膜层数增加,铜牙结构逐渐模糊。当涂膜层数为 3 层时,部分较浅的铜牙被硅烷偶联剂覆盖,只露出部分较长的铜牙结构。相较于 Cu-0L,涂膜 3 层铜箔表面铜牙颗粒间存在明显的细小颗粒状物质,说明硅烷偶联剂成功沉积于铜箔表面。

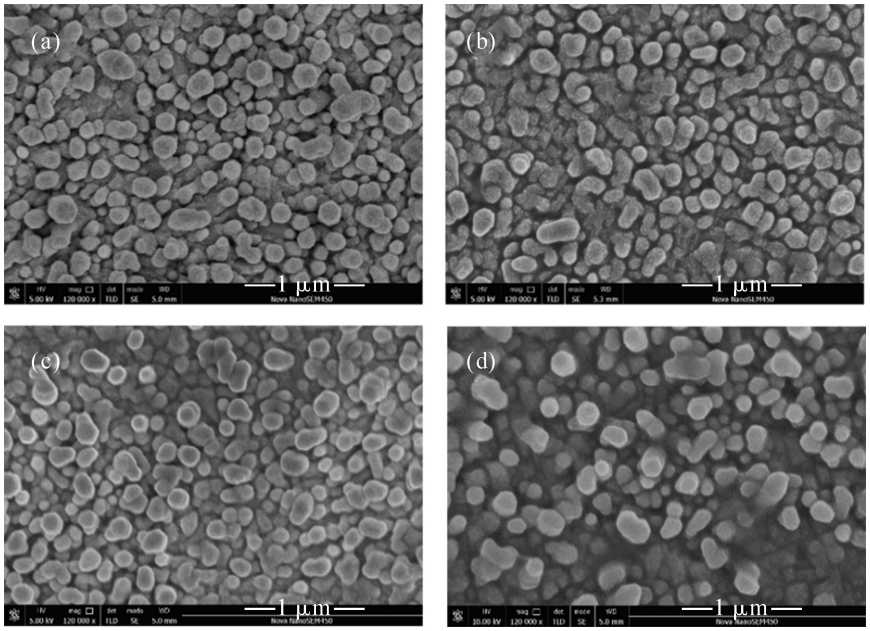
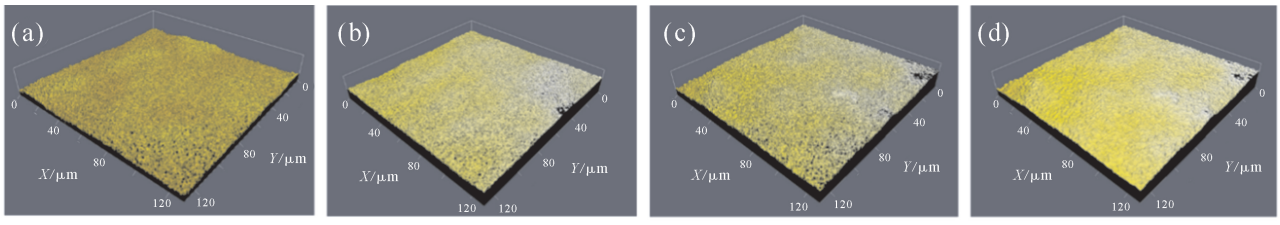


Fig. 1 Surface morphology of copper foil with different coating times: (a) Cu-0L; (b) Cu-1L; (c) Cu-2L; (d) Cu-3L

根据粘接理论,界面间的机械互锁结构对粘接强度有显著影响,而材料表面粗糙度会影响机械互锁结构的形成[13]。为定量表征铜箔改性前后的粗糙度变化,采用激光共聚焦显微镜对样品表面进行分析。Fig.2(a~d)与 Fig.2(e)展示了不同样品的粗糙度变化趋势和结果。可以发现,随着涂膜层数增加,样品表面粗糙度下降,这与 SEM 图像显示涂膜时硅烷偶联剂沉积在铜牙间使其表面更为平整的结果一致。尽管粗糙度降低可能减少 PTFE 与铜箔间的机械互锁作用,但铜箔表面极性官能团的增加可能增强界面粘接。而对于铜箔与硅烷偶联剂而言,粗糙度下降表明偶联剂浸入铜牙间隙,与铜箔形成了良好的机械互锁结构。

通过 WCA 测试分析铜箔表面润湿性。如 Fig.2(f)所示,未改性的铜箔具有疏水性,水接触角为 143.5°。然而,增加涂覆层数后,铜箔的亲水性得到改善,2 层涂覆时水接触角降至 109.7°,铜箔表现出两亲性。其表面亲水性的改善,使后续涂覆的硅烷偶联剂能更好地吸附到铜箔表面,提升了改性效率。涂覆 3 层时,Cu-3L 表面水接触角降低至 101.5°,这归因于其表面极性基团含量的增加,增强了化学活性,有望在粘接过程中提高改性铜箔与 PTFE 介质板间的界面强度。



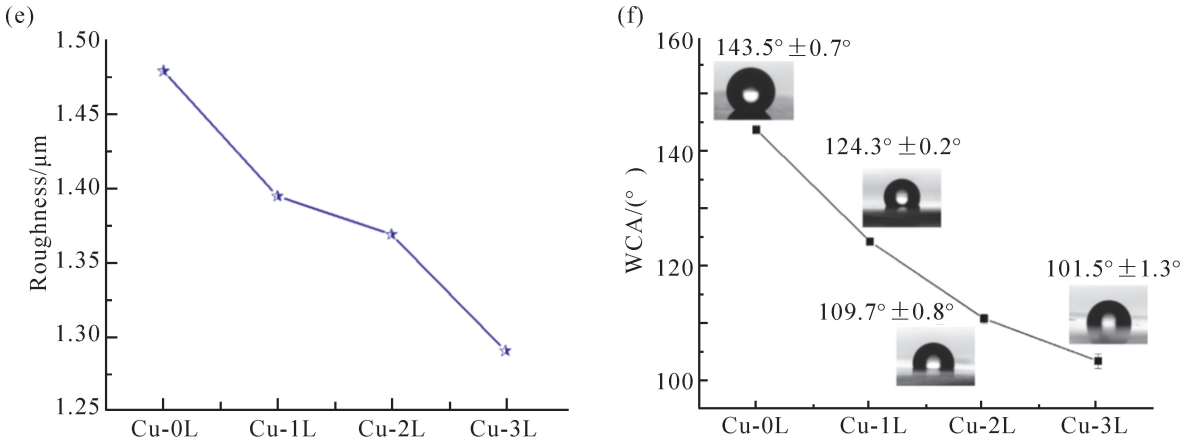


Fig. 2　(a~d) Confocal laser microscope images of copper foil with different coating times; (e) surface roughness variation of copper foil with different coating times; (f) changes of water contact angle on copper foil surface with different coating times (testing on coated surface)

2.2　改性铜箔表面化学结构变化

为了研究硅烷偶联剂对铜箔的表面改性效果,选用 XPS 对未处理铜箔以及不同涂膜层数的改性铜箔进行表面元素分析,其 XPS 谱图与表面元素含量分别如 Fig.3 和 Tab.1 所示。未处理铜箔表面主要存在 Cu,Zn,Al,C 和 O 等元素,经过硅烷偶联剂改性之后,在 104.1 eV 处出现 Si 2p 峰,说明硅烷偶联剂成功接枝于铜箔表面。随涂膜层数增加,铜箔表面 C,O 和 Si 元素含量增加,而 Cu,Zn 和 Al 元素含量降低。由于 XPS 分析中 X 射线穿透深度约为 3~10 nm[14],当硅烷偶联剂接枝于铜箔表面后,检测的是铜箔表面的改性层。硅烷偶联剂在表面沉积,使得材料表面的 C,O 和 Si 元素含量出现明显增加。当硅烷偶联剂水解液涂膜 3 层时,Si 元素含量达到 9.68%,与涂膜一层和涂膜两层样品相比有较大的变化,这归因于改性后铜箔表面亲水性增加使硅烷偶联剂能更好地吸附到铜箔表面(Fig.2(f))。

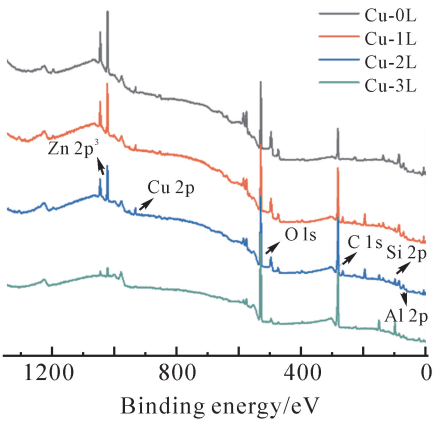


Fig. 3　Surface XPS spectra of samples with different coating times

Tab. 1　Statistics of elements content changes in Cu foil samples with different coating times

	Cu/%	Zn/%	Al/%	C/%	O/%	Si/%
Cu-0L	0.79	7.20	26.04	35.45	30.52	0
Cu-1L	0.65	4.72	16.65	48.65	26.48	2.84
Cu-2L	0.60	3.32	9.04	55.27	27.03	4.95
Cu-3L	0.32	0.85	4.20	53.15	33.16	9.68

分别对 Cu-0L 与 Cu-3L 样品的 C 1s,Si 2p 和 O 1s 峰进行 XPS 分峰拟合,进一步分析铜箔表面化学结构变化,结果见 Fig.4。未处理铜箔表面不存在 Si 元素,C 元素主要以 C—C 和 C—O 键形式存在,这可归因于铜箔生产制备时在表面进行了表面涂碳处理。涂覆硅烷偶联剂后,Cu-3L 样品的 C 1s 分峰谱图表明,其表面出现了归属于硅烷偶联剂的 C═O,O—C═O 等含氧键。Cu-3L 样品表面出现 Si 元素,

在 Si 2p 分峰谱图中,位于 102.8 eV 和 103.2 eV 处的拟合峰分别对应 Si—O—Si 和 Si—O—Cu 基团[15]。Si—O—Si 基团的存在表明硅烷偶联剂水解后发生了分子间交联固化,能更好地黏附在铜箔表面。Si—O—Cu 基团则表明硅烷偶联剂与铜箔形成了化学键合,增强了两者的界面强度。O 1s 分峰谱图中出现了 C═O 和 —O—C═O 基团,进一步证实硅烷偶联剂在铜箔表面成功沉积。

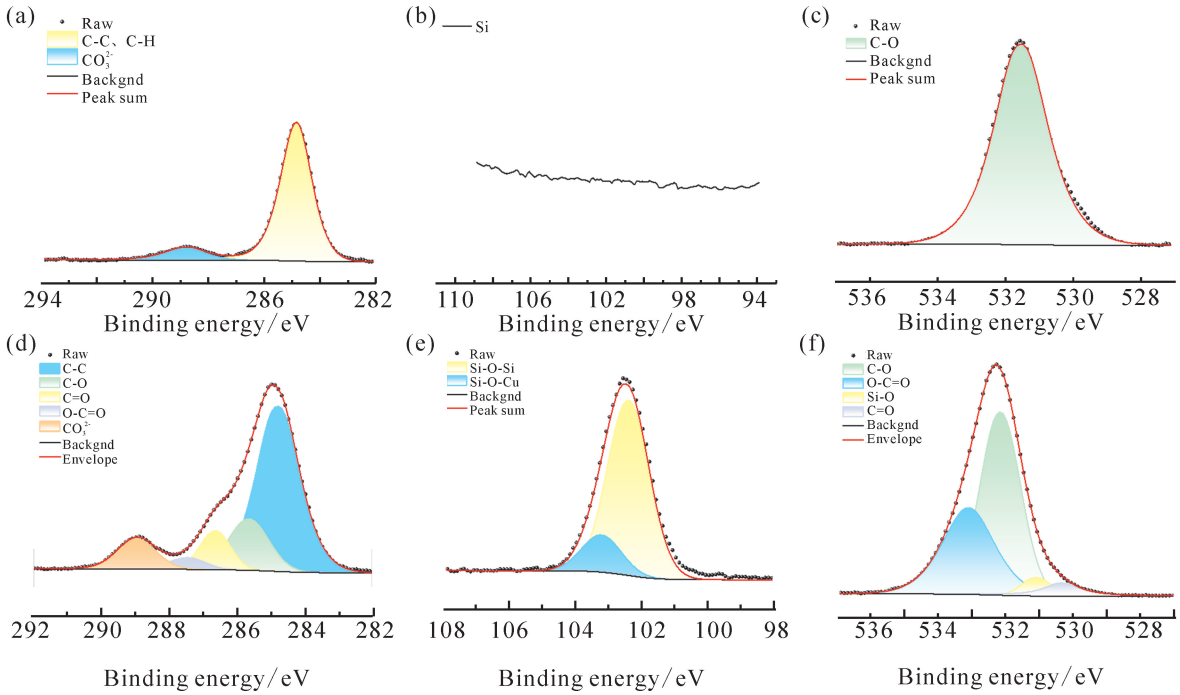


Fig. 4 (a~c) C 1s, Si 2p and O 1s sub-peak fitting of untreated copper foil surface; (d~f) C 1s, Si 2p and O 1s sub-peak fitting of three layers of copper foil surface

综合未处理铜箔与改性铜箔的表面形貌、元素含量及化学结构分析可知,硅烷偶联剂具有较低的表面张力,能迅速浸润铜箔表面形成涂层。涂覆过程中,硅烷偶联剂水解生成的硅羟基与铜表面羟基作用产生氢键,加热时发生脱水缩合反应形成 Si—O—Cu 键,硅羟基之间发生脱水缩合反应生成 Si—O—Si 键。因此,硅烷偶联剂以共价键结合的方式与铜箔形成机械互锁作用,两者间具有一定的界面强度。

2.3 改性铜箔对界面粘接强度提升效果验证及对介电性能的影响

为了验证改性铜箔与 PTFE 的界面粘接强度提升效果,将不同涂覆层数铜箔与 PTFE 热压并进行剥离强度测试,结果如 Fig.5(a)所示。未改性铜箔与 PTFE 界面剥离强度较低,仅为 0.226 N/mm,这是由铜箔表面的化学惰性及 PTFE 自身的低表面能所致。与未处理铜箔相比,涂覆一层硅烷偶联剂的样品剥离强度小幅提升至 0.254 N/mm,这可能是因为初次涂覆时,铜箔表面疏水(水接触角 143.5°),硅烷偶联剂对其改性程度低,界面提升有限。而经过硅烷偶联剂多层涂覆后,铜箔表面的润湿性得到了明显改善,硅烷偶联剂的沉积效率显著提升。当涂覆 3 层时,铜箔表面 Si 元素含量上升至 9.68%,同时丰富的含氧基团使铜箔表面的极性显著增加,故而 3 层涂覆铜箔与 PTFE 介质板的剥离强度上升至 0.513 N/mm,相较于未改性铜箔与 PTFE 热压样品提升了 126.9%。激光共聚焦分析结果显示,改性后铜箔粗糙度更小,表面铜牙更短,可排除铜箔改性后粗糙度增加以增大界面间机械互锁作用而提升界面强度的可能性。故而,改性铜箔与 PTFE 界面强度增强主要为二者界面相互作用增加所致。

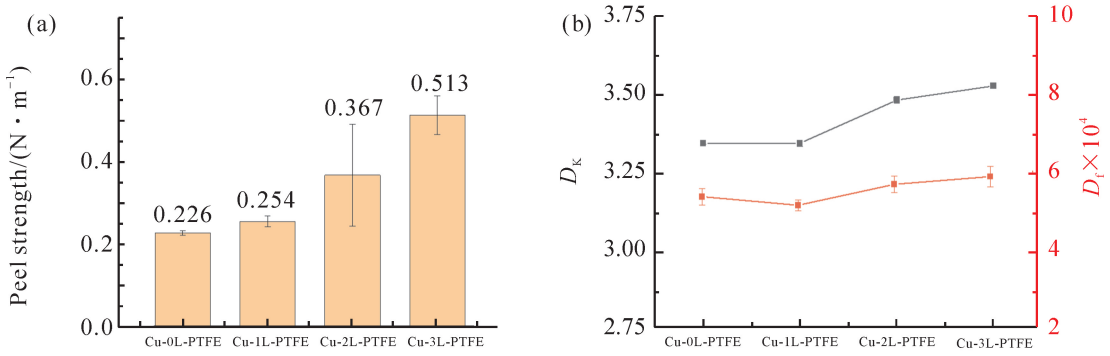


Fig. 5　(a) Peeling strength of PTFE and copper foil with different coating times; (b) variation of dielectric properties of modified samples

为探究铜箔表面涂覆硅烷偶联剂对样品介电性能的影响,对热压后的样品刻蚀铜箔后进行高频介电性能测试。如 Fig.5(b)所示,未处理样品 Cu-0L 介电常数(D_k)平均值为 3.34,介电损耗(D_f)为 5.3×10^{-4}。与 Cu-0L 相比,Cu-1L 介电性能未发生明显变化。当硅烷偶联剂逐层涂覆,体系极性基团含量增加,涂膜 3 层时 Cu-3L 的 D_k 与 D_f 分别上升至 3.50 与 5.8×10^{-4},但依旧保持在较低水平。这主要是由于铜箔表面的硅烷偶联剂沉积厚度小,仅纳米级,故而对 PTFE 介质层的介电性能影响极小,满足目前高频通讯对介质层材料的要求($D_f\leqslant2\times10^{-3}$)。

3　结论

针对高频通信领域介质基板中 PTFE 与铜箔粘接性能差、传统粘接剂损耗高的难题,本文创新性地采用硅烷偶联剂 A10 对铜箔进行多层涂覆改性,在保证优良介电性能的同时,成功实现了 PTFE 介质层与铜箔间界面粘接性能的显著提升。结果表明,具有共轭双键结构的硅烷偶联剂 A10 通过化学键合作用成功接枝于铜箔表面,并能显著提升铜箔与 PTFE 界面强度。涂覆 3 层后铜箔与 PTFE 介质板剥离强度达 0.513 N/mm,相较于未处理铜箔提升了 126.9%,同时改性后样品介电损耗仅为 5.8×10^{-4}(@ 10 GHz),显示出良好的改性效果。研究为高频通讯领域高性能材料的界面设计优化提供了新的思路和方法。

参考文献:

[1] Ko H, Wi Y, Koo J, *et al*. Recyclable low dielectric polymers with high thermal conductivity for copper-clad laminated film for high-frequency applications[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35: 2422633.

[2] Zheng L, Zhou J, Shen J, *et al*. Effects on the thermal expansion coefficient and dielectric properties of CLST/PTFE filled with modified glass fiber as microwave material[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30: 1111-1114.

[3] 皇甫梦鸽, 李一丹, 张燕, 等. 面向 5G 应用需求的低介电高分子材料研究与应用进展[J]. 绝缘材料, 2020, 53(8): 1-9.
Huangpu M G, Li Y D, Zhang Y, *et al*. Progress in research and application of low dielectric polymer materials for 5G application requirements[J]. Insulating Materials, 2020, 53(8): 1-9.

[4] 高炜, 周茜, 沈佳斌, 等. 乳液成型制备二氧化硅/聚四氟乙烯复合薄膜及其性能优化[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(8): 107-114.
Gao W, Zhou Q, Shen J B, *et al*. Preparation of silica/polytetrafluoroethylene composite films by emulsion moulding and optimisation of their properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(8): 107-114.

[5] Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, *et al*. A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine)[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 327: 244-253.

[6] Sarani A, De G N, Nikiforov A Y, *et al*. Surface modification of PTFE using an atmospheric pressure plasma jet in argon and argon + CO_2[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 2226-2232.

[7] Hidzir N M, Lee Q, Hill D J T, *et al*. Grafting of acrylic acid-co-itaconic acid onto ePTFE and characterization of water uptake by the graft copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 41482.

[8] 冯绍彬, 李振兴, 胡芳红, 等. 铜箔表面电镀铜粗化工艺[J]. 材料保护, 2010, 43(7): 24-26.
Feng S B, Li Z X, Hu F H, *et al*. Copper foil surface electroplating copper roughening process[J]. Materials Protection, 2010, 43(7): 24-26.

[9] Kondo H, Yoshida M, Kusama M, *et al*. High performance insulating adhesive film for high-frequency applications[C]. Hokkaido: 2016 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), 2016.

[10] 陈昶. Nano-SiO_2 和 GO 增强改性的 PEEK 复合材料的制备及表征[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
Chen C. Preparation andcharacterisation of nano-SiO_2 and GO reinforced modified PEEK composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2021.

[11] Zhu M, Gan M, Pan J, *et al*. Polydopamine/silane composite coating on electrolytic copper foil as epoxy adhesion promoter and corrosion inhibitor[J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52 8160-8174.

[12] Hao R, Zhao Y, Su J, *et al*. Enhancing interfacial bonding between the copper foil and poly-ether-ether-ketone film via dual modification using UV/ozone and silane coupling[J]. Applied Surface Science, 2024, 646: 158977.

[13] 李晔. 等离子体表面处理对 CFRP 粘接界面的影响研究[D]. 天津: 中国民航大学, 2023.
Li Y. Study on the effect of plasma surface treatment on CFRP bonding interface[D]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2023.

[14] 姚开安, 赵登山. 仪器分析[M]. 南京: 南京大学出版社, 2017.

[15] 胡鑫. 有机硅烷掺杂纳米 SiO_2 对黄铁矿的钝化效果及其机理的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2018.
Hu X. Study on the passivation effect oforganosilane-doped nano-SiO_2 on pyrite and its mechanism[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018.

Enhancement of Polytetrafluoroethylene/Copper Foil Interfacial Properties by Copper Foil Surface Modification

Chunlin Tian, Wei Gao, Rong Chen, Shaoyun Guo

(*National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Polymer Research Institute, Sichuan Provincial Engineering Research Center of Plastic/Rubber Complex Processing Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: In response to the need to improve adhesive strength at the interface between polytetrafluoroethylene (PTFE) composite dielectric boards and copper foils in printed circuit boards (PCBs), this study proposed a functionalized copper foil surface modification strategy. By modulating the surface wettability of copper foils through the application of silane coupling agent A10 with conjugated double-bond structure, the interfacial adhesion between copper foils and PTFE was enhanced. Under the preferred number of coating times (3 times) and the deposition amount of silane coupling agent, silane coupling agent and copper foil formed a mechanical interlocking by covalent bonding. The peel strength of modified copper foil and PTFE reaches 0.513 N/mm, which is 126.9% higher than that of unmodified sample, showing good interfacial enhancement effect, while the dielectric loss of the sample is only 5.8×10^{-4} (@ 10 GHz). The method of multilayer coating modification on the surface of copper foil in this study provides new ideas and technical support for the optimal design of interface of high-performance PCB materials.

Keywords: polytetrafluoroethylene; copper foil; interfacial adhesive strength; silane coupling agent