

SiO₂ 含量对 PTFE/SiO₂ 复合材料性能的影响

庞翔,袁颖,肖勇,童启铭,李攀敏,邓新峰

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室,四川 成都 610054)

摘要:采用类似于粉末冶金工艺,制备了无定形 SiO₂ 填充聚四氟乙烯 (PTFE) 复合材料,并对其进行了热、介电性能测试和 SEM 分析表征。系统研究了 (1-x)PTFE-xSiO₂ (x 为质量比) 复合介质材料中,不同 x 值 (x=0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55) 对材料结构和性能的影响。结果表明,复合材料的密度随着 SiO₂ 含量的增加而减少,吸水率、热膨胀系数、介电常数和介电损耗随着 SiO₂ 含量的增加而增加。当 SiO₂ 质量分数为 50% 时,PTFE 能很好地在 SiO₂ 表面形成一层包覆层,此时复合材料具有合适的热膨胀系数 (17 μ°C⁻¹)、介电常数 (2.74) 和低介电损耗 (0.002 4)。

关键词:复合材料; SiO₂; 聚四氟乙烯; 热膨胀系数; 介电性能

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A

Effects of SiO₂ Content on the Properties of PTFE/SiO₂ Composites

PANG Xiang, YUAN Ying, XIAO Yong, TONG Qiming, LI Panmin, DENG Xinfeng

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The amorphous SiO₂ filled PTFE composite materials were prepared by using the technology similar to the powder metallurgy. The thermal and dielectric properties of the composites were measured. Also, the microstructure evolution of the composites was characterized by the scanning electron microscopy (SEM). The effects of the different x value (x is the mass ratio, x=0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55) on the microstructure and dielectric properties of (1-x) PTFE-xSiO₂ composite dielectric material were investigated. It was found that the density of the composite decreased as the content of SiO₂ increased. On the other hand, the water absorption, thermal expansion coefficient, dielectric constant and dielectric loss were increased with the SiO₂ content increasing. When the content of SiO₂ reached 50%, PTFE could be well coated by the SiO₂ layers, and the composites showed suitable thermal expansion coefficient (17 μ°C⁻¹), dielectric constant (2.74) and low dielectric loss (0.002 4).

Key words: composite material; SiO₂; polyfluortetraethylene (PTFE); thermal expansion coefficient; dielectric property

0 引言

随着无线电通讯技术的迅速发展,一般的微波介质材料已不能满足通讯市场的需要。人们一直在寻求高性能、低成本的高频用基片复合材料,以满足高频器件的小型化、质量可靠的封装要求,同时保证高的系统性能^[1]。聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂具有优异的微波性能,其介电常数 (ε_r) 为 2.0~2.2,介电损耗 (tan δ) 为 0.000 2~0.000 3,耐溶剂性、耐温性优良,适用于高频微波电路^[2-3]。以 PTFE 树脂为基体复合精细电子陶瓷制备的复合介质,由于具有高频介电性能优异、金属化成本低,电路加工与安装方便及在振动场合使用不会碎裂等一系列优点,深受微波电路设计专家们^[3-4] 的青睐。由于 PTFE

本身具有较大的线性热膨胀系数和低的表面能,因此如何使其能与表面性能差异较大的无机陶瓷填料进行有效混合,获得高频下介电损耗低的微波复合介质材料,一直是微波复合介质研究的课题^[5-7] 之一。本实验以 4 μm 的无定形 SiO₂ 填充 PTFE,制备 PTFE/SiO₂ 复合材料,并主要讨论了 SiO₂ 的含量对复合材料热学和介电性能的影响,以期制备出性能更加优良的微波复合介质材料。

1 实验

1.1 原料

SiO₂ 为 4 μm 的无定形熔融硅,PTFE 为美国杜邦公司提供的质量分数为 59.2% 的 PTFE 分散乳液 (TE-3865C)。表 1 为原材料的主要性能。

收稿日期: 2011-05-06

作者简介: 庞翔 (1986-), 男, 湖北襄樊人, 硕士生, 主要研究方向为微波复合介质材料。E-mail: px371188682@163.com

表1 SiO₂ 和 PTFE 的性能参数

	ϵ_r	$\tan \delta$	密度/ (g/cm ³)	热膨胀系数/ μC^{-1}
PTFE	2.1	0.000 3	1.50(分散液)	109.0
SiO ₂	4.0	0.002 5	2.65	0.5

1.2 复合材料制备

配方为 $(1-x)\text{PTFE} + x\text{SiO}_2 + 1.5\%x$ 硅烷偶联剂。用万分之一的天平称取一定量的 SiO₂ 和偶联剂,加入适量的分析纯无水乙醇,在高速搅拌机中混合 1 h 后加入一定比例的 PTFE,高速搅拌 3 h 后烘干;将烘干的样品粉碎后在液压机上成型,成型压力为 35 MPa;将预成型的样品在马弗炉中烧结,烧结温度为 375 °C,制备出 3 mm × 4 mm × 50 mm 的长条和 30 mm × 20 mm × 1.0 mm 的方片。其中长条用于测试复合介质材料的热膨胀系数和吸水率,方片用于测试材料的微波性能(ϵ_r 和 $\tan \delta$)。

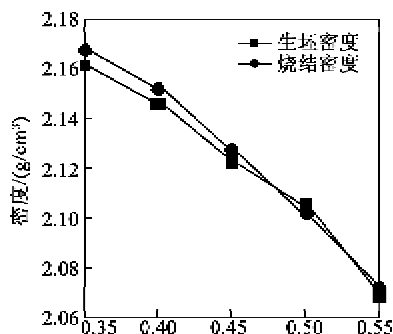
1.3 性能测试及微观表征

用 AND 300 型密度仪由排水法测试复合介质试样的生坯密度和烧成密度;材料的吸水率按照 GB4722-84 标准测试,将试样浸入(23 ± 0.5) °C 的蒸馏水 24 h,测定水分增加率;用 NETZSCH DIL 402 PC 测试样品 25 ~ 300 °C 的平均热膨胀系数(CTE);用 Agilent Technologies E8363A 微波网络分析仪,采用带状线谐振法,使用电子科大微波测试中心夹具,测定材料的微波介电性能;用 JEOL JSM-6490 型扫描电子显微镜(SEM)观察复合粉体的表面和烧成样品断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 密度

$(1-x)\text{PTFE} + x\text{SiO}_2$ ($x = 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55$) 不同配方下,样品的生坯密度和在 375 °C 烧结 1 h 所测密度如图 1 所示。

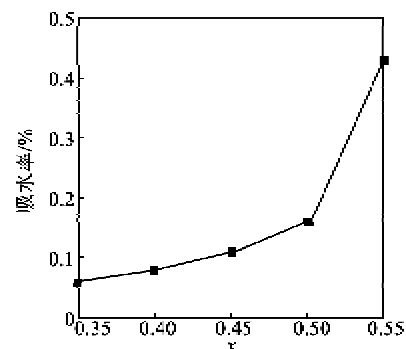
图1 样品密度随组分 x 的变化规律

由表 1 可知, SiO₂ 的密度略高于 PTFE, 按理论计算, 复合介质的密度应随 SiO₂ 含量的增加而增

大。由图 1 可知, 随着 x 的增加, 密度近似作线性规律减小; 当 x 由 0.35 变到 0.55 时, 生坯密度由 2.162 g/cm³ 递减到 2.069 g/cm³ 左右, 烧结密度则从 2.168 g/cm³ 递减到 2.072 g/cm³ 左右, 这是由于 PTFE 乳液的平均粒径(0.21 μm) 远小于 SiO₂ (4 μm), SiO₂ 含量越多, 表面被 PTFE 包覆的可能性就越小, 多余的 SiO₂ 就越易团聚, 这样复合材料的气孔率就较大, 致密度较差, 密度也较小。由图 1 还可发现, 烧结后的样品密度只比生坯密度略高, 这说明该样品的收缩率很小, 尺寸稳定性较好^[8]。

2.2 复合材料的吸水率

图 2 为复合材料的吸水率随 SiO₂ 含量的关系。由图可见, 复合材料的吸水率随着 SiO₂ 含量的增加而增大, 当 SiO₂ 含量为 35% 时, 吸水率仅为 0.06%; SiO₂ 含量增大到 50%, 吸水率为 0.16%; SiO₂ 含量从 35% 增加到 50%, 吸水率变化较缓慢; 当 SiO₂ 含量超过 50% 后, 复合材料的吸水率的增大速度加快。复合材料吸水率的变化与很多因素有关, 如复合材料组元中的极性、气孔、杂质等, 其中气孔率是最主要的影响因素^[9]。无机粉体的含量越高, PTFE 就越难在 SiO₂ 表面形成一层包覆层, 这样 SiO₂ 暴露在表面的几率就越大。复合材料中的 SiO₂ 比例高, 粒径大, 比表面积大, 即与潮气接触的面积就越大, 吸水率就越大。吸水率与材料的力学性能和介电性能联系紧密, 因此, 如何控制好复合材料的气孔率非常重要。

图2 SiO₂ 含量对复合材料吸水率的影响

2.3 SEM 分析

图 3 为复合粉体的表面 SEM 图。由图可见, SiO₂ 含量越高, 相应的 PTFE 的含量就越低, SiO₂ 表面被 PTFE 包覆的数量就越少, 这样 SiO₂ 和 PTFE 不能充分混合, 过量的 SiO₂ 会发生团聚, 影响材料的气孔率和介电性能; 当 SiO₂ 含量为 50% 时, 几乎每个 SiO₂ 颗粒都被大量的 PTFE 分子所包覆, 有机粒子和无机粉体紧密排列在一起。由图 3(e) 可

看出,PTFE 分子链之间结合紧密,呈现三维网状结构,把 SiO₂ 晶粒之间的空隙充分填充^[10],使得整个复合介质结构致密,复合介质的力学性能和介电性能也很好。

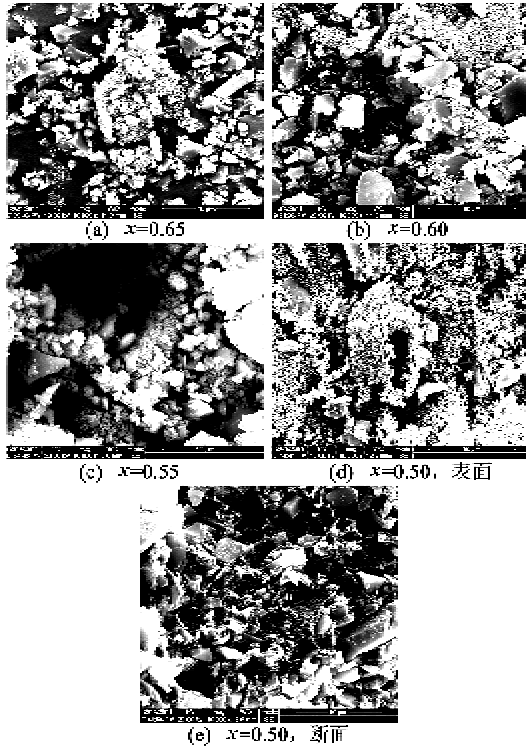


图 3 (1-x)PTFE-xSiO₂ 复合材料的 SEM 图

2.4 复合材料的热膨胀系数

由表 1 可知,PTFE 的线性热膨胀系数较大,而 SiO₂ 的热膨胀系数很小。图 4 为复合材料的热膨胀曲线。由图可知,随着 SiO₂ 含量的增加,复合材料的线性热膨胀系数有减小的趋势,这是因为材料的热膨胀系数主要受基体树脂 PTFE 的影响。由图还可发现,50~275 °C 内,热膨胀曲线的斜率变化率很小,说明(1-x)PTFE-xSiO₂ 体系介质材料具有很好的热稳定性^[11-13]。

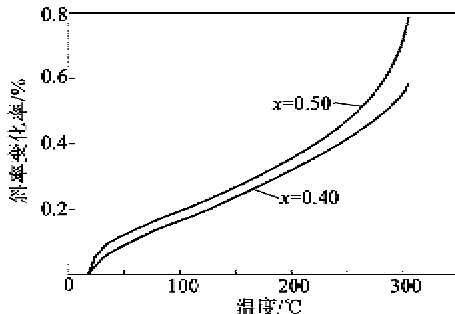


图 4 复合材料的热膨胀曲线

2.5 复合材料的微波介电性能

微波介电性能(ϵ_r 和 $\tan \delta$)是微波复合介质材

料最重要的指标。图 5 为 10 GHz 下复合材料的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随不同含量的 SiO₂ 的变化规律。

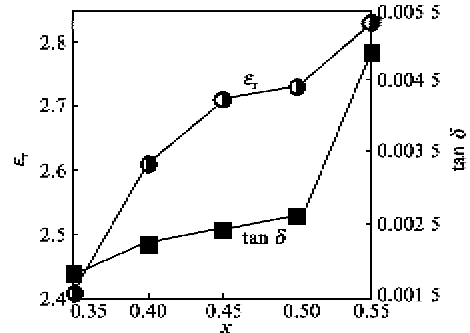


图 5 (1-x)PTFE-xSiO₂ 复合材料的微波介电性能

由图 5 可见,复合介质材料的 ϵ_r 和 $\tan \delta$ 随着 SiO₂ 组分的增加逐渐增大,这是因为 PTFE 的 ϵ_r 为 2.1,当具有较高 ϵ_r 的 SiO₂ 填充 PTFE 时,必然引起整个复合材料介电常数的增大。同时还可发现, SiO₂ 含量从 35% 增加到 50% 这个区间,复合材料的 $\tan \delta$ 增大较缓慢;当 SiO₂ 含量增加到 55% 时,材料的 $\tan \delta$ 陡然增大。我们知道,复合材料的损耗与有机、无机材料复合的微观界面有关,如果处理不好,两相存在界面效应,则损耗较大^[14-15]。当 SiO₂ 含量超过 50% 时,有一部分 SiO₂ 不能被 PTFE 所包覆,复合材料的气孔率较大,损耗必然也会变大。优良的微波复合介质材料需要较大的 ϵ_r 和较低的 $\tan \delta$, SiO₂ 含量为 50% 时, ϵ_r 为 2.73, $\tan \delta$ 为 0.002 4,较符合材料的需要。

3 结论

1) 采用 4 μ m 的无定形 SiO₂ 填充 PTFE 所制备的复合介质材料,密度随着 SiO₂ 含量的增加而减小,吸水率和热膨胀系数则有增大的趋势。

2) 复合材料的介电常数和介电损耗都随着 SiO₂ 含量的增加而增大。当 SiO₂ 含量为 50% 时, PTFE 能很好地在 SiO₂ 表面形成一层包覆层,复合材料具有相对较高的介电常数(2.73)、低的介电损耗(0.002 6),性能优异且稳定性好。

参考文献:

[1] WANG Yaming, JIA Dechang, ZHOU Yu, et al. Mechanical and dielectric properties of 30vol% Ba₂Ti₃O₁₀/PTFE microwave laminate composite[J]. Material Science and Technology, 2003, 11(2): 151.
 [2] LIU Min, ZHOU Hongqing, ZHU Haikui. Study on properties of PTFE/ceramics/glassfibers composite dielectrics[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(6): 32-33.
 [3] ZHU Jianjun. Development of PTFE Based on micro-

- wave laminates[J]. *Modern Radar*, 2009, 31(8): 1.
- [4] ZHOU Hongqing, LIU Min, WANG Xiaojun. The study on frequency and temperature characteristics of microwave composite dielectric substrates[J]. *Journal of Microwares*, 2001, 17(3): 77-79.
- [5] WANG Y M, JIA D C. Properties of $Ba_2Ti_9O_{20}$ /PTFE dielectric composites[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2003, 35(9): 1109-1111.
- [6] ZHOU Hongqing, LIU Min, ZHU Haikui. Study on properties of PTFE/ceramics/glassfibers composite dielectrics[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2001, 32(4): 905-907.
- [7] CHEN Y C, LIN H C, LEE Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/SiO₂ composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2003, 10: 247-250.
- [8] LIN H L, YEH S H, CHEN L C, et al. Silicate and zirconium phosphate modified Nafion/PTFE [J]. *J Polym Res*, 2009, 16: 519-527.
- [9] CHEN Y C, LIN H C, LEE Y D. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/Silica composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2003, 11: 1-5.
- [10] LIANG J Z, LI R K Y. Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites[J]. *Polymer International*, 2000, 49: 170-174.
- [11] CHEN Xu, FANG Fang. A study on dissipation factor control of ceramic powder filled PTFE laminates [J]. *Electro-Mechanical Engineering*, 2009, 25(6): 28-29.
- [12] HU Futian. Studies on high performance of copper clad laminates based on polytetrafluoroethylene[D]. GUANG Dong: South China University of Technology, Chemical Engineering, 2005: 1-2.
- [13] ZHOU Hongqing, LIU Min, WANG Xiaojun. Research of moulding and sintering of PTFE/ceramic/mini-fiber[J]. *Journal of Functional Materials*, 2002, 33(3): 314-316.
- [14] ZHOU Hongqing, YANG Nanru, LING Zhida. Research of surface modification of PTFE based composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 1998, 29(3): 328-332.
- [15] DING Meiping, TANG Yusheng, DANG Jing, et al. The preparation of PTFE composites filled by BaSO₄ [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(3): 130-132.

(上接第 576 页)

参考文献:

- [1] RHODES M A, WOODS B, DE YOREO J J, et al. Performance of large-aperture optical switches for high-energy interial-confinement fusion lasers[J]. *Appl, Opt*, 1995, 34: 5312-5319.
- [2] 张强勇, 刘德军, 王圣来, 等. KDP 晶体力学参数测试与分析[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(6): 1313-1319.
- ZHANG Qiangyong, LIU Dejun, WANG Shenglai, et al. Mechanical parameters test and analysis for KDP crystal[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(6): 1313-1319.
- [3] 谢英明, 李新政, 郑滨, 等. KDP(KH₂PO₄)晶体材料的研究进展[J]. *河北工业科技*, 2006, 6(23): 377-380.
- [4] MASON W P. A dynamic measurement of the elastic, electric, and piezoelectric constants of Rochelle salt[J]. *Phys Rev*, 1939, 55(4): 775-789.
- [5] 仲维卓, 于锡玲, 罗豪甦, 等. KDP 晶体生长基元与形成机理[J]. *中国科学*, 1998, 4(28): 320-324.
- [6] 蒋民华. 晶体物理学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1980: 520-527.
- [7] Stands on piezoelectric crystals[C]//s. l.: Pro IRE, 1949(87): 1378-1385.
- [8] 尹鑫, 王继扬, 魏景谦, 等. GdCa₄O(BO₃)₃ 晶体电弹常数的测量[J]. *压电与声光*, 2000, 22(2): 121-123.
- YIN Xin, WANG Jiyang, WEI Jingqian, et al. Determination of the electroelastic constants of GdCa₄O(BO₃)₃ single crystal [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2000, 22(2): 121-123.
- [9] 张沛霖, 张仲渊. 压电测量[M]. 北京: 国防工业出版社, 1983: 233-237
- [10] 鲁智宽, 高樟寿, 李义平, 等. 溶液循环流动法生长大尺寸 KDP 晶体[J]. *人工晶体学报*, 1996(25): 19-22.
- LU Zhikuan, GAO Zhangshou, LI Yiping, et al. Growth of large KDP crystals by solution circulating method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 1996(25): 19-22.
- [11] MASON W P. The elastic, piezoelectric constants of potassium dihydrogen phosphate and ammonium dihydrogen phosphate [J]. *Physical Review*, 1946, 69(5): 173-194.
- [12] ZWICKER B. Elastische untersuchungen an NH₄H₂PO₄ and KH₂PO₄ [J]. *Helv Phys Acta*, 1946, 19: 523-549.
- [13] STRAUBE U, BEIGE H. Third order elastic coefficients of KDP at room temperature[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 1998, 32(2): 459-460.
- [14] BEL YAEV I M, BELIKOVA G S, DOBRZHANSKII G F, et al. Springer materials-the landolt-börnstein database[J]. *Fiz Tverd Tela* 6, 1964: 2526-2528
- [15] SPITZER F. Determination of the piezoelectric constants of some Isomorphous crystals[J]. *Dissertation Gottingen*, 1938.
- [16] VAN DYKE K S, GORDON G D. Springer materials-the landolt-börnstein-group III condensed matter[M]. Middleton, Conn: Wesleyan University, 1950.