

烧结工艺对 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{PTFE}$ 复合材料性能的影响

闫翔宇,袁颖,吴开拓,崔毓仁

(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:采用湿法工艺,并通过马弗炉烧结与热压烧结,制备了 SiO_2 与 TiO_2 共同填充的聚四氟乙烯(PTFE)复合材料。系统研究了两种填料不同掺杂比及不同烧结工艺对复合材料密度、显微结构、介电性能和热膨胀性能的影响。结果表明,与马弗炉烧结相比,热压烧结工艺制备的复合材料具有更稳定的密度和较小的吸水率,但介电损耗较高;ROM 和 Kerner 模型能较好地在线膨胀系数进行预测,其理论值与实验值的变化规律一致。对于用 2 种烧结方法制备的复合材料,通过 Lichtenecker 对数法则计算所得介电常数与实验值均较吻合。

关键词:复合材料;聚四氟乙烯(PTFE); TiO_2 ; SiO_2 ;热压烧结;马弗炉烧结

中图分类号:TB332

文献标识码:A

Influences of Sintering Process on the Properties of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{PTFE}$ Composites

YAN Xiangyu, YUAN Ying, WU Kaituo, CUI Yuren

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

Abstract: PTFE composites filled with SiO_2 and TiO_2 were prepared through wet process and sintered by Muffle furnace and Hot-pressing. The density, microstructure, dielectric properties and thermal expansion of the composite materials doped with different ratios of these two ceramics and sintered by different methods were systematically investigated. The experimental results show that the composites prepared by hot-pressing process exhibit better stability in density, low water absorption and relatively higher dielectric loss compared with the samples sintered by Muffle furnace. The ROM and Kerner models can be used to predict the coefficient of thermal expansion of composites, and the theoretical values predicted by these two models match well with the experimental values. The dielectric constants of the composites calculated by Lichtenecker module also match well with the experimental values for both sintering methods.

Key words: composites; polyfluortetraethylene(PTFE); TiO_2 ; SiO_2 ; hot-pressing sintering; Muffle furnace sintering

0 引言

随着无线通信领域的快速发展,现代微波技术不仅要求电路小型化也需很高的信号完整性。现代设备中,如低噪声块转换器,高功率微波放大器和蜂窝基站天线等,都需通过超低损耗材料将微弱的信号进行过滤和放大。在较长一段时间里,99.6%的纯氧化铝通常被用作微波电路基板,直到聚合物-陶瓷基板走进商业市场^[1]。一个好的微波基板材料,首要条件是具有低的相对介电常数,低介电损耗,高导热性和良好的热稳定性。其中,陶瓷填充聚四氟

乙烯(PTFE)复合材料除了以上特性之外还具有尺寸稳定性好,吸水率低,抗震动性强,易加工等优点,从而受到广泛关注。目前众多研究人员对各种陶瓷填充的 PTFE 复合材料进行了研究,包括 Al_2O_3 、 MgO 、 CeO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 CaTiO_3 等陶瓷材料^[2]。这些复合材料的相对介电常数 ϵ_r 为 2.9~13.1,同时在 10 GHz 频率下,损耗角正切 $\tan \delta < 0.0064$ 。陶瓷填充 PTFE 复合材料的微波介电性能,线膨胀系数(CTE)等在很大程度上取决于填料本身的性质,而单一填料填充很难同时兼顾实际应

收稿日期:2013-06-20

基金项目:中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(ZYGX2012J035)

作者简介:闫翔宇(1989-),男,四川雅安人,硕士生,主要从事微波介质复合材料的研究。E-mail: 497277544@qq.com。通信作者:袁颖(1975-),女,四川成都人,副教授,博士,主要从事电子陶瓷与元器件的研究。E-mail: yingyuan@uestc.edu.cn。

用对介电性能和 CTE 的要求。最有效的办法是采用多种陶瓷粉体对 PTFE 进行填充。其中一种为低 ϵ_r ($\epsilon_r < 30$) 陶瓷,另一种为高 ϵ_r ($\epsilon_r > 30$) 陶瓷。这样,就能对 ϵ_r 和 CTE 2 个参数进行独立的调整。本文采用了 SiO₂ ($\epsilon_r = 3.9$) 和 TiO₂ ($\epsilon_r = 55$) 2 种陶瓷同时进行掺杂。这 2 种陶瓷填料因为拥有优异的介电性能已在业界得到广泛应用。

材料介电常数的预测对微波基板设计非常重要。本文通过 Lichtenecker 对数法则,对复合材料的 ϵ_r 进行预测,并与实验值进行了对比。此外,本文采用 ROM 和 Kerner 模型计算了 CTE 的理论值,并将理论值与实验值进行对比,以研究填料比例与 CTE 间的关系。

1 材料制备与性能测试方法

1.1 原料

为研究多填料配比对复合材料性能的影响,本文采用 PTFE(50%,质量分数)作为基体,PTFE 选用美国杜邦公司生产的固含量为 59.2% PTFE 分散乳液(TE-3865C)。以 50% PTFE- x % TiO₂-(50- x)% SiO₂ ($x = 40, 42, 44, 46, 48$) 为配方。选用的无机填料为 1 300 °C 下预烧的金红石型 TiO₂ 与无定形熔融 SiO₂ 陶瓷粉料。偶联剂选用硅烷偶联剂,其与 TiO₂ 和 SiO₂ 偶联作用较好,且在材料复合后具有较低的介电损耗 $\tan \delta$ 。表 1 为原料 TiO₂、SiO₂ 和 PTFE 的主要性能指标。

表 1 TiO₂、SiO₂ 和 PTFE 的主要性能指标

原料	ϵ_r	$\tan \delta / 10^{-3}$	密度/ (g/cm ³)	线膨胀系数/ (10 ⁻⁶ /K)
TiO ₂	55.0	0.8~2.5	4.0	9.0
SiO ₂	3.9	0.6	2.6	0.5
PTFE	2.1	0.3	2.1	109

原料	弹性模量/ GPa	体积模量/ GPa	切变模量/ GPa	泊松比
TiO ₂	230.00	155.670	90.55	0.27
SiO ₂	70.00	41.670	28.68	0.22
PTFE	0.28	0.467	0.10	0.4

1.2 试样制备

复合材料制备采用湿法混合。先将 SiO₂ 和 TiO₂ 分别使用硅烷偶联剂进行表面改性,待缩合反应完成后,再按照实验设计按比例将 SiO₂ 和 TiO₂ 在无水乙醇中进行超声混合,使之混合均匀后按照配比加入 PTFE 乳液对无机粉料进行包覆,经过超声搅拌处理后,取料进行烘干。再将烘干的样品经粉碎后,用液压机用模具分别在不同的压力下压制

成 30 mm×20 mm×1 mm 和 50 mm×4 mm×3 mm 的方片和长条。最后在 360 °C 最高烧结温度下,把得到的预成型样品分别使用热压和马弗炉烧结法进行烧结,得到 2 组测试样品。

1.3 复合材料的性能测试

复合介质板烧结后试样密度用型号为 AND 300 的密度仪由排水法测得;25~200 °C 范围内的平均 CTE 用 NETZSCH DIL 402 PC 测试,升温速率为 3 °C/min;用 Agilent Technologies E8363A 微波网络分析仪及电子科大微波测试中心自制夹具,采用带状线谐振法,测定材料的微波介电常数;用 JEOL JSM-6490 型扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料烧结后样品断面的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 材料的密度与吸水率

复合材料基板的密度对微波器件能否持续稳定工作有重要影响。密度过低会导致吸水率升高,从而降低复合材料的介电性能和机械性能。

复合材料密度为 PTFE、TiO₂ 和 SiO₂ 的密度与体积分数的乘积之和,通过混合法则计算可得

$$\rho = \sum_i \rho_i V_i \quad (1)$$

各组分的体积分数为

$$V_i = \frac{\rho_i}{\sum_i m_i / \rho_i} \quad (2)$$

式中 ρ_i, m_i, V_i 分别为复合材料各组份密度、质量和体积分。

图 1 为复合材料的理论密度和实验所测密度与 TiO₂ 陶瓷填料质量分数($w(\text{TiO}_2)$)的关系曲线。

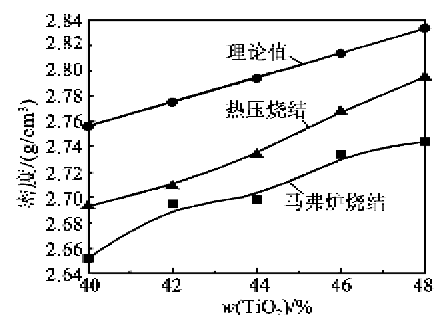


图 1 $w(\text{TiO}_2)$ 对复合材料密度的影响

由图 1 可看出,复合材料的密度随 $w(\text{TiO}_2)$ 的提高而增大,其原因是 TiO₂ 的密度高于 SiO₂ 的密度。实验发现,马弗炉烧结样品的测试密度为 2.65~2.74 g/cm³,热压烧结样品的密度实测值为

2.69~2.79 g/cm³, 而理论密度最高为 2.76~2.83 g/cm³, 与实测密度存在一定的差距, 其原因是由于在较高陶瓷填料比例下, 陶瓷粉体在 PTFE 基体内部难于均匀分散, 陶瓷-陶瓷之间团聚增加, 陶瓷颗粒之间空隙增多, 形成较大的空洞, 从而使密度减小^[3]。通过对比两种烧结工艺的密度值可看出, 热压烧结样品总体高于马弗炉烧结样品。随着烧结温度升高, 复合材料中气孔逐渐缩小, 此时常压烧结制品气孔中的气压抵消了作为推动力的界面能的作用, 密度不能进一步增大^[4]。而热压烧结通过施加外界压力的方法可以使气孔率进一步减小, 使其样品密度高于马弗炉常压烧结样品。

图 2 为 $w(\text{TiO}_2)$ 与 $w(\text{SiO}_2)$ 填充 PTFE 复合材料的脆性断面 SEM 图。由图可看出, 陶瓷填料在 PTFE 中分布较均匀。对比 2(a)、(b) 可看出, 热压烧结样品在 PTFE 结晶的形貌上与马弗炉烧结样品存在较大差别, 且更致密。

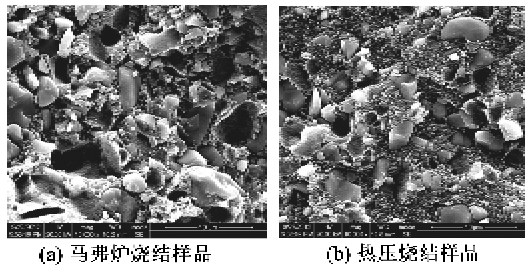


图 2 TiO_2 与 SiO_2 填充 PTFE 复合材料的脆性断面 SEM 图

复合材料的吸水率与密度关系密切。复合材料的吸水率主要由体系中亲水性质的颗粒填料和孔隙率决定^[5]。由于复合材料中存在基体、填料和空气。随着材料密度的降低, 空气所占比例增大, 致使吸水率随之升高。另一方面, 陶瓷填料由于存在表面羟基所以呈亲水性, 故高陶瓷含量会导致复合材料的亲水性较强。

为研究气孔率对复合材料吸水率影响, 图 3 为烧结两种烧结方式制备的复合材料的吸水率与 $w(\text{TiO}_2)$ 的对比。

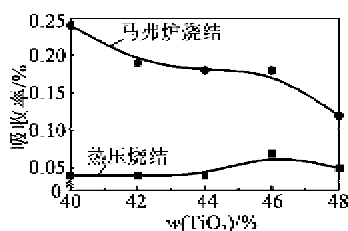


图 3 $w(\text{TiO}_2)$ 对复合材料吸水率的影响

热压烧结样品的吸水率为 0.04%~0.07%, 且随着 $w(\text{TiO}_2)$ 的升高, 吸水率很稳定; 而马弗炉烧结样品的吸水率为 0.12%~0.24%, 吸水率随 $w(\text{TiO}_2)$ 的升高而降低。导致此现象的原因可能是由于热压烧结所制备的材料致密性更高, 气孔率较低, 从而致使吸水率较高。所以热压烧结可有效地解决了在高陶瓷含量下而产生的高吸水率现象。同时 SiO_2 比 TiO_2 拥有更好的亲水性, 这也是导致吸水率降低的原因之一。

2.2 材料的热膨胀性能

复合材料的 ϵ_r 与陶瓷填料的比例密切相关。但由于陶瓷填料一般以单一填料或固溶体进行填充, 所以普遍存在 ϵ_r 的可调节范围较小及 ϵ_r 通常不能与 CTE 同时进行调节 2 个问题。以往研究中为使复合材料获得稳定且较低的 CTE, 通常是通过填充高比例的陶瓷填料, 由于陶瓷的 CTE 远低于 PTFE 的 CTE, 因此复合材料的 CTE 随之降低。但如此便会产生 ϵ_r 无法调整和机械性能降低的缺点。所以采用多种陶瓷同时填充 PTFE 对于 ϵ_r 和 CTE 的调节很重要。由于有机与无机复合材料的 CTE 尚无成熟的理论模型, 本文采用在无机复合材料中广泛应用的 Kerner^[6] 和 ROM^[7] 两种模型对 PTFE/陶瓷复合材料的 CTE 进行预测。

2.2.1 ROM 模型

复合材料的平均 CTE 为

$$\alpha = \alpha_p V_p + \alpha_t V_t + \alpha_s V_s \quad (3)$$

式中: α_p 、 α_t 和 α_s 分别为 PTFE、 TiO_2 及 SiO_2 的平均 CTE; V_p 、 V_t 和 V_s 分别为 PTFE、 TiO_2 和 SiO_2 的体积分数。

该定律在基体材料的弹性模量非常小, 基体对颗粒的变形约束作用可忽略的情况下适用。

2.2.2 Kerner 模型

复合材料的平均 CTE 为

$$\alpha = \sum_i \alpha_i V_i + 4 \frac{G_m}{K_0} \sum_i \frac{K_0 - K_i}{4G_m + 3K_i} \cdot (\alpha_m - \alpha_i) V_i \quad (4)$$

式中: K_0 为复合材料的体积模量; G_m 为基体的切变模量; K_i 为各组分的体积模量; α_m 为基体的平均 CTE; α_i 为各组分的平均 CTE。在此材料中基体为 PTFE, 其中

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (5)$$

$$K_0 = \sum_i \frac{K_i V_i}{3K_i + 4G_x} / \sum_i \frac{V_i}{3K_i + 4G_x} \quad (6)$$

该模型假定材料内部晶界或相界面间同时存在等静压力和切变应力。

图4为 $w(\text{TiO}_2)$ 对复合材料CTE的影响。由图可看出,当复合材料中 $w(\text{TiO}_2)$ 由40%增至48%时,复合材料的平均线膨胀系数为 $(51.66 \sim 45.11) \times 10^{-6}/\text{K}$,由于 SiO_2 的CTE为 $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, TiO_2 的CTE为 $9.0 \times 10^{-6}/\text{K}$,所以样品的CTE会随着 $w(\text{TiO}_2)$ 的提高而增大。ROM及Kerner模型的理论值较为接近,在 $(71 \sim 73) \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内,通过与实验值比较首先可看出,实验值与理论值间存在一个稳定差值 $(25 \times 10^{-6}/\text{K})$,这可能是由于有机材料基体与无机基体材料具有不同的微观结构,热软化等有机材料特有的影响因素在方程中无涉及到^[8]。

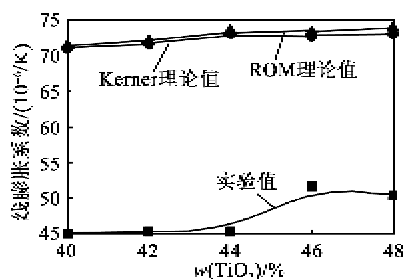


图4 TiO₂对复合材料CTE的影响

2.3 材料的微波介电性能

2.3.1 复合材料的介电常数

介电性能是微波介质材料最重要的指标之一,为满足设计的要求,介电常数需稳定且可调范围宽,这显然是单一填料难以完成的。目前介电常数估算的理论模型主要包括 Lichtenecker 对数法则、改进的 Lichtenecker、Maxwell-Wagner 和 Jayasundere-Smith 4种,本文采用 Lichtenecker 对数法则

$$\ln \epsilon_c = \sum_i V_i \ln \epsilon_i \quad (7)$$

式中: ϵ_c 为复合材料的介电常数; ϵ_i , V_i 分别为各组分材料的介电常数和体积分数。Lichtenecker 对数法则是主要的多相掺杂的理论计算方法。且根据相关文献中的结论看出^[9-10],Lichtenecker 对数法则相较于其他理论模型吻合度更高。

图5为 $w(\text{TiO}_2)$ 对复合材料介电常数的影响。由图可看出,当 $w(\text{TiO}_2)$ 由40%上升至50%时,复

合材料介电常数为5.14~6.45。

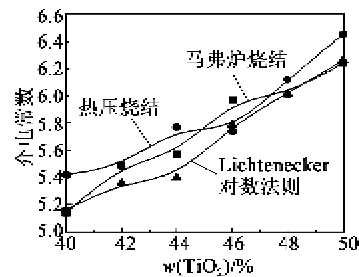


图5 $w(\text{TiO}_2)$ 对复合材料介电常数的影响

将2种样品实验值与理论值进行比较,虽然与理论值的变化规律都较接近,但数值上都高于理论值。可能是由于随着填料质量分数的提高,PTFE质量比减小导致包覆能力减弱,孔隙率增加。然而模型中并未加入空气等其他相对介电常数影响,从而导致理论介电常数与实验值偏离。

对2种样品的实验值比较可看出,马弗炉烧结样品更为接近理论值。一方面,热压烧结是在非真空过程中进行的,挥发性气体不能充分排出,从而影响了介电常数与理论值的一致性。而另一方面,密度的提高会使介电常数增大,使热压烧结的介电常数值大于马弗炉烧结。所以,提高热压复合材料的密度均匀性对材料介电性能十分重要。

2.3.2 复合材料的介电损耗

复合材料的介电损耗是判定微波基板材料电学性能的一项最基本要求。图6为2种烧结样品在10 GHz下的介电损耗。

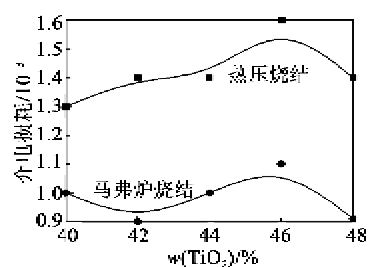


图6 $w(\text{TiO}_2)$ 对复合材料介电损耗的影响

由图6可看出,2种样品具有较好的高频下介电损耗,均低于 1.6×10^{-3} 。热压烧结样品的介电损耗为 $(1.3 \sim 1.6) \times 10^{-3}$,而马弗炉烧结样品的介电损耗为 $(0.9 \sim 1.0) \times 10^{-3}$,明显低于热压烧结样品。复合材料中介电损耗的主要影响因素是结构损耗^[11],而结构损耗又主要表现在复合材料的界面、气孔率和水分含量等^[12]。从样品致密性分析可知,热压烧结样品具有较低的水分含量和气孔率,本应具有更低的介电损耗,但由于热压烧结是在密封且

非真空条件下烧结,导致加热过程中产生的有机小分子无法在烧结过程中挥发排出,杂质在界面积累,从而使复合材料的介电损耗升高,最终表现为热压烧结样品具有更大的介电损耗。

3 结论

1) 通过湿法混合,通过热压和马弗炉 2 种烧结合成型方法,制备了以金红石型 TiO_2 与无定形熔融 SiO_2 为填料,PTFE 为基体的微波复合基板材料。

2) 随着 TiO_2 填料质量分数从 40% 增至 50%, 复合材料密度理论值与实验值误差逐渐增大,这是由于陶瓷连接性增加,使复合材料 0-3 连接性降低,从而导致孔隙率升高。马弗炉烧结样品的吸水率随陶瓷含量增加而减小,而热压烧结样品吸水率较低且较稳定。

3) 复合材料中 TiO_2 质量分数由 40% 增至 48% 时,线膨胀系数为 $(51.66 \sim 45.11) \times 10^{-6}/\text{K}$, 通过 ROM 及 Kerner 模型的理论值与实验值的比较及误差的分析,可较准确的确定复合材料的线膨胀系数。

4) 2 种烧结复合材料介电常数 $(5.14 \sim 6.45)$, 与 Lichtenecker 对数法所计算出的理论值在变化规律和数值上较吻合。在介电损耗方面,马弗炉烧结样品明显优于热压烧结。

参考文献:

- [1] LAVERGHETTA T S. Microwave materials and fabrication techniques [M]. USA: Artech House, Inc, 1984.
- [2] HU Yunxiang, ZHANG Yumin, LIU Huan, et al. Microwave dielectric properties of PTFE/ CaTiO_3 polymer ceramic composites[J]. Ceramics International, 2011, 37(5): 1609-1613.
- [3] MAILADIL T S, JANTUNEN H. Polymer-ceramic composites of 0-3 connectivity for circuits in electronics: a review[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7(4): 415-434.
- [4] 张淑婷,姚广春,刘宜汉,等. 常、热压烧结 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ 金属陶瓷性能比较[J]. 功能材料, 2005, 36(3): 371-373.
ZHANG Shuting, YAO Guangchun, LIU Yihan, et al. Comparison of properties of conventional and hot-pressed sintered $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ cermet [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(3): 371-373.
- [5] JAMES N K, JACOB K S, MURALI K P, et al. Ba $(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ filled PTFE composites for microwave substrate applications [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122: 507-511.
- [6] KERNER E H. The elastic and thermo-elastic properties of composite media[J]. Proceedings of the Physical Society Section B, 1956, 69(8): 305-370.
- [7] 栾佰峰,裴英飞,黄天林,等. 颗粒增强铝基复合材料的制备及热膨胀性能[J]. 重庆大学学报, 2010, 33(8): 135-142.
LUAN Baifeng, PEI Yingfei, HUANG Tianlin, et al. Fabrication and thermal expansion properties of particle reinforced Al matrix composites [J]. Journal of Chongqing University, 2010, 33(8): 135-142.
- [8] CHEN Y C, LIN H C, LEE Y D. The effects of filler content and size on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(4): 247-258.
- [9] ANJANA P S, SEBASTIAN M T, SUMA M N, et al. Low dielectric loss PTFE/ CeO_2 ceramic composites for microwave substrate applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5: (4) 325-333.
- [10] RAJESH S, MURALI K P, RAJANI K V, et al. Sr- TiO_3 -filled PTFE composite laminates for microwave substrate applications[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009, 6(5): 553-561.
- [11] 周洪庆,刘敏,王晓钧. 微波复合介质基片的频率温度特性研究[J]. 微波学报, 2001, 17(3): 77-80.
ZHOU Hongqing, LIU Min, WANG Xiaojun. The study on frequency and temperature characteristics of microwave composite dielectric substrates[J]. Journal of Microwaves, 2001, 17(3): 77-80.
- [12] 陈旭,方芳. 陶瓷粉填充聚四氟乙烯复合介质板介质损耗控制研究[J]. 电子机械工程, 2009, 25(6): 28-30, 61.
CHEN Xu, FANG Fang. A study on dissipation factor control of ceramic powder filled PTFE laminates[J]. Electro-Mechanical Engineering, 2009, 25(6): 28-30.