

干燥工艺对微波复合介质基板性能的影响

王丽婧,张立欣,宋永要,武 聪

(中国电子科技集团公司 第四十六研究所,天津 300220)

摘 要:该文采用聚四氟乙烯(PTFE)树脂为基体,熔融 SiO_2 作为填料,通过机械混合、压延成型、热压烧结工艺制备出高频高速电路用微波复合介质基板,重点研究了采用不同干燥工艺对复合物结构、微波介电性能的影响。实验表明,采用旋转蒸干工艺对复合物进行处理时,可在较短的时间内去除有机物质,并能使无机填料与聚合物分散均匀。经热压烧结后,所得基板相对介电常数为 $2.92 \sim 2.94$,损耗因子为 1.3×10^{-3} 。

关键词:微波复合基板;二氧化硅/聚四氟乙烯(SiO_2/PTFE);差热-热重(DSC-TG);介电性能;干燥工艺;

中图分类号:TN384

文献标识码:A

Effect of Drying Process on the Properties of Microwave Dielectric Composite Substrate

WANG Lijing, ZHANG Lixing, SONG Yongyao, WU Cong

(No. 46 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China)

Abstract: In this paper, we have prepared microwave dielectric substrate for the high frequency and high speed circuit by using PTFE resin as matrix and the fused SiO_2 as filler, through the mechanical mixing, calendaring and hot press sintering. The effects of different dry processes on the microstructure and microwave dielectric properties of the composites were investigated. It was found that the organic matter could be removed in a relatively short time and the inorganic filler and polymer could be dispersed evenly by the rotary evaporation process. The dielectric constant of the sample was $2.92 \sim 2.94$ and the dielectric loss was 1.3×10^{-3} after the hot press sintering.

Key words: microwave composite substrate; SiO_2/PTFE ; DSC-TG; dielectric property; drying process

0 引言

通讯领域商业需求不断扩大使高频电路设计需求快速增长。为了满足日益增长的需求,需拓展高频领域($>1 \text{ GHz}$),这是目前研究的重点。信号通过电介质的速度与介电常数的平方成反比,介质材料中的信号损耗随着频率的增加而增加,基板的介电常数和损耗因子在高频电路设计中起着关键作用^[1]。因此,我们需要研究低损耗、低介电常数的微波基板材料。聚合物陶瓷复合物用于微波基板的制备已广泛用于卫星通信、雷达、导航定位系统及防止空中相撞系统等领域。聚四氟乙烯(PTFE)材料具有低损耗、稳定的介电常数和良好的化学稳定性,被认为是最适用于微波电路的基体材料。为了改善PTFE存在的不足,Chen等^[2-5]引入无机陶瓷填料,并通过特殊的表面处理与PTFE混合^[6],获得了高

频下介电性能、热性能和机械性能都较优异的微波复合基板材料^[7]。

本文采用PTFE树脂为基体,熔融 SiO_2 作为填料,通过机械混合、压延成型和热压烧结方法制备出微波复合介质基板。在复合物的干燥工艺中,试样分别采用自然蒸干和旋转蒸干的工艺进行处理,本文对比分析了干燥工艺对复合材料结构、介电性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

本实验采用的树脂为美国杜邦公司PTFE乳液,偶联剂为硅烷偶联剂。

1.2 实验过程

将一定量的改性陶瓷粉与PTFE乳液进行混合,加入絮凝剂至形成“面团状”物质,通过压延成型

收稿日期:2015-12-10

作者简介:王丽婧(1986-),女,山西太原人,工程师,硕士生,主要从事微波复合介质基板材料的研究。E-mail:446807047@qq.com。

制成所需厚度生基片。将成型后的生基片采用不同工艺进行烘干,然后放入热压烧结机中烧结。

在制备 PTFE 微波基板中,获得颗粒填充物均匀分布于聚合物基体的复合物是一项挑战,这对于降低复合物的介电各向异性很重要。试验过程中的烘干步骤十分重要。因为在制备 PTFE 基的微波基板时,需要加入各种有机溶剂、偶联剂和絮凝剂等,而原料 PTFE 乳液中通常包含有非离子的表面活性剂,在热压烧结前,需要完全去除生基板中的各种有机物质,才能保证复合物有良好的介电性能。为了探索更加有效的复合物烘干工艺,我们创新性的采用了真空旋转蒸干的工艺对絮凝后的复合物进行烘干处理。

1.3 测试与表征手段

1.3.1 差热-热重(DSC-TG)测试

采用德国 Netzsch 公司的 STA 449C 型示差失重扫描热分析仪对复合物进行测试,测试环境为空气,升温速度 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最高测试温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$,分析复合物在升温过程中的吸、放热和失重情况。

1.3.2 介电性能测试

采用美国 Agilent 公司网络分析仪配合电子科技大学带状线测试仪测试试样介电常数与损耗因子,试样尺寸为 $30\text{ mm}\times 50\text{ mm}$,测试频率 $1\sim 17\text{ GHz}$,工作压力 650 kg 。

2 结果与讨论

2.1 DSC-TG 分析

在 PTFE 基微波基板的制备中,无机物与聚合物基体是否均匀混合、复合物的致密度都直接影响着微波基板的性能。微波基板的制备中需要加入一定的有机物质,如有机溶剂、絮凝剂、偶联剂等。聚合物乳液本身存在一定量的非离子表面活性剂,在生基板热压烧结前需尽可能地去掉其中的各种有机物质,以防止烧结过程中有机物挥发而形成孔洞,造成基板致密度下降,影响介电性能。因此,我们需探索更有效的基板烘干工艺,既便于后续复合物的成型工艺,又能保证基板获得良好的性能。本实验中,我们尝试采用旋转蒸干的工艺对絮凝后的复合物进行干燥,并与自然蒸干试样进行对比。

图 1 为复合物旋转蒸干前、后的 DSC-TG 图谱。由图 1(a)中的 DSC 曲线可看出,经絮凝后的试样在室温 $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的升温过程中存在一个放热峰和一个吸热峰,其中在 $140\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是各种有机物质的

分解放热峰,对应 TG 曲线存在 3.13% 的质量损失,在 $320\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是 PTFE 的熔融吸热峰,试样质量不会发生变化。根据试样的 DSC 曲线,我们采用真空旋转蒸干工艺对絮凝后的复合物进行干燥处理 4 h ,再进行 DSC-TG 分析,结果如图 1(b)所示。由图 1(b)可知,在 $150\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 存在一个较弱的放热峰,对应 TG 曲线存在一个较弱的失重过程。由此可以认为,复合物经过真空旋转蒸干后,可去除部分有机物质。

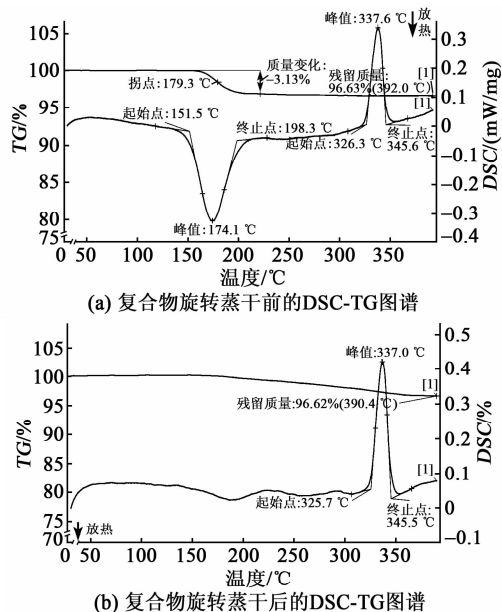


图 1 复合物旋转蒸干前、后的 DSC-TG 图谱

采用真空旋转蒸干的工艺对复合物进行干燥处理,可在较短时间内去除掉其中的部分有机物质。这是因为在真空干燥状态下,各种有机物质的沸点明显降低,相对于自然蒸干的状态,真空干燥可在较低的稳定下实现有机物质的去除。同时,实验采用真空旋转干燥的工艺对复合物进行处理,物料在剪切作用下,不仅可使其均匀分散,也加速了热量传递,达到较快干燥的目的,同时提高了能源的利用率。

2.2 介电性能分析

聚合物陶瓷复合物的介电性能取决于填充物和基体各个组分的性能。另外,填充的含量、尺寸、形态及分布也会对复合物的性能产生影响。表 1 为复合物采用不同干燥工艺,在 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热压烧结后试样的微波介电性能情况。由表可见,自然蒸干试样的介电常数略低于旋转蒸干所得试样,而损耗因子则明显低于旋转蒸干试样。

表 1 不同干燥工艺处理后试样的
微波介电性能(10 GHz)

试样名称	介电常数	损耗因子
自然蒸干试样	2.90~2.91	0.001 8
旋转蒸干试样	2.92~2.94	0.001 3

经过热压烧结制成的 SiO_2/PTFE 复合物因填充物和基体的性质不同而在两者间存在界面层。有报道指出界面区域会对复合物的有效介电性能产生很大的影响^[8]。经过旋转蒸干干燥的试样,填充物可与有机物更均匀的混合,填充物/复合物的界面量增加,从而提高了复合物的有效介电常数。复合介质材料的损耗主要指电导、极化和结构 3 种损耗^[9-10],若复合物各组分混合充分并分布均匀、结构致密、减少缺陷的形成,则复合物的损耗因子会降低。采用旋转蒸干工艺处理的复合物, SiO_2 填充物与 PTFE 分子长链可充分混合并分布均匀,这有助于降低复合物的损耗因子。采用传统自然干燥工艺所得试样,填充物与聚合物混合均匀性比旋转蒸干试样差,则在复合物体系中陶瓷粉颗粒间的连通性增强,导致包装性下降的同时会形成空洞,造成试样损耗因子下降。同时,旋转蒸干有助于各种表面活性剂、偶联剂、有机溶剂的挥发,相比于自然蒸干工艺,其可有效避免在热压烧结过程中,因有机物质未去除充分而导致空洞的形成,从而造成复合物损耗因子的增大。因此,经过旋转蒸干处理后的试样在较低的热压烧结温度下可达到较低的损耗因子。

3 结论

本文采用 PTFE 树脂为基体,熔融 SiO_2 作为填料,通过机械混合、压延成型、热压烧结方法制备出微波复合介质基板,在基板的干燥处理中采用自然蒸干和真空旋转蒸干的工艺进行了对比,可获得如下结论:

1) 采用真空旋转蒸干的工艺对复合物进行干燥处理时,在负压的作用下各种有机物质的沸点可以明显降低,能够在较短的时间内去除掉其中的部分有机物质。同时,复合物在旋转剪切的作用下,有助于热量的传递,可提高复合物干燥速率。

2) 复合物采用旋转蒸干后,经 $365\text{ }^\circ\text{C}$ 热压烧结,相对于自然蒸干得到的试样可提高复合物的密

度、降低损耗因子。

参考文献:

- [1] SINGH R, ULRICH R K. High and low dielectric materials[J]. Electrochem Soc Interface, 1999, 8(2): 26-30.
- [2] 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.
- [3] CHEN Y C. The effects of phenyltrimethoxysilane coupling agents on the properties of PTFE/Silica composites[J]. Journal of Polymer Research, 2004, 11(5): 1-7.
- [4] CHEN Y C. Preparation and properties of silylated PTFE/ SiO_2 organic-inorganic hybrid via Sol-Gel process[J]. J Polym Sci, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(7): 1789-1807.
- [5] 庞翔,袁颖,肖勇,等. SiO_2 含量对 PTFE/ SiO_2 复合材料性能的影响[J]. 压电与声光, 2012, 34(4): 45-48.
PANG Xiang, YUAN Ying, XIAO Yong, et al. Effects of SiO_2 content on the properties of PTFE/ SiO_2 composites[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2012, 34(4): 45-48.
- [6] 宋永要,张立欣,庞子博. 不同偶联剂对 PTFE/ CaTiO_3 复合材料性能的影响[J]. 压电与声光, 2016, 38(2): 113-116.
SONG Yongyao, ZHANG Lixin, PANG Zibo. Effects of different coupling agents on the properties of PTFE/ CaTiO_3 composites[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2016, 38(2): 113-116.
- [7] 闫翔宇,袁颖,吴开拓,等. 烧结工艺对 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{PTFE}$ 复合材料性能的影响[J]. 压电与声光, 2014, 36(2): 270-274.
YAN Xiangyu, YUAN Ying, WU Kaituo, et al. Influences of sintering process on the properties of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2/\text{PTFE}$ composites[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2014, 36(2): 270-274.
- [8] 童忠良. 新型功能复合材料制备新技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [9] 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.
- [10] 陈旭,方芳. 陶瓷粉填充聚四氟乙烯复合介质板介电损耗控制研究[J]. 电子机械工程, 2009, 25(6): 28-30.