

微波复合基板研究进展

姚晓刚, 彭海益, 林慧兴

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

摘 要: 微波复合基板是一类由树脂和无机填料组成的应用于微波频段电路中起传输信号、电气连接、元件支撑等作用的功能性复合材料, 是航空航天、电子对抗、5G/6G 通信等领域的基础、共性和关键材料。近 20 年来, 中国微波复合基板研制水平取得了长足的进步, 但距离世界先进水平还存在不小的差距; 民用基板市场日趋饱和, 高端基板产品仍大量依赖进口。随着毫米波通信时代的到来, 国产微波基板将迎来更大的发展机遇, 也必将迎来更激烈的竞争和更严峻的挑战。首先从微波复合基板的性能剖析出发, 系统阐述了各性能的影响因素及作用机制; 然后按照树脂基体分类, 讨论不同树脂基体的微波复合基板的特性; 在此基础上, 进一步梳理了微波复合基板领域近 10 年来国内外的研究进展; 最后展望国产微波复合基板的发展, 为提升其研制水平提供一些参考。

关键词: 微波复合基板; 毫米波; 介电性能; 热导率; 界面

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0957-09

网络出版时间: 2023-03-07



Research Progress on Microwave Composite Substrates

YAO Xiaogang, PENG Haiyi, LIN Huixin

(Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 201899, China)

Abstract: Microwave composite substrate is one of functional composite materials composing of polymer and inorganic fillers, which is used in microwave band circuits for signal transmission, electrical connections, and supporting components. Microwave composite substrate is a fundamental, common and key material in aerospace, electronic countermeasure, 5G/6G communication and other fields. In the past two decades, the domestic development of microwave composite substrate has made a great progress, but it is still a challenge. This review represented the properties of a microwave composite substrate and elaborated the factors influencing the properties and the functional mechanism. Also, the properties of different microwave composite substrates were discussed according to the category of polymer matrix. The domestic and international research studies on the microwave composite substrates in the past decade was further described. In addition, the development of domestic microwave composite substrate was also prospected to provide some references for improving its manufacture.

Keywords: microwave composite substrate; millimeter wave; dielectric property; thermal conductivity; interface

微波复合基板是由环氧、聚四氟乙烯、碳氢化合物等树脂为基体, 加入各种陶瓷、玻纤等填料复合后制成的具有微波介电特性的功能性复合材料, 应用于微波频段电路中起传输信号、电气连接、元件支撑等作用。微波复合基板既具有树脂材料的诸

多优点, 如密度小、韧性高、成型温度低等, 又继承了陶瓷材料优异的介电、热学等性能, 因此是微波通信领域的基础、共性和关键材料^[1-5]。

为了满足 5G/6G、卫星通讯、导航、电子对抗等通信领域的应用要求, 微波器件的工作频率正由

收稿日期: 2022-07-08。 修订日期: 2022-08-25。

基金项目: 上海市自然科学基金(19ZR1421900); 上海市科技创新行动(19511107500)。

第一作者: 姚晓刚(1985—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2022-07-08. Revised date: 2022-08-25.

First author: YAO Xiaogang (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yaoxiaogang@mail.sic.ac.cn

C 波段向更高频的 K 波段以及毫米波波段发展。通信频段的提高能够带来数据传输量的显著提升,但是对微波电路及器件的性能和可靠性提出了更高的要求^[6-7]。

微波复合基板是制作微波电路及器件的基础材料,其市场规模正日益扩大。中国的微波复合基板研制起步较晚,但是通过引进欧美、日韩等国的技术和设备,在近 20 年来得到了快速发展。目前,中国台湾的台耀科技、台光电子等厂家的微波复合基板研制技术已达到国际先进水平,在全球市场具有很强的竞争力;中国大陆的生益科技、华正新材、中英科技、南亚新材等代表了国产微波复合基板的领先水平,能够满足民用市场对微波复合基板的需求^[8-10]。随着毫米波通信时代的到来,传统的微波复合基板将面临新的挑战,同时新型的微波复合基板将应运而生。本文从微波复合基板的性能剖析出发,结合几类有应用前景的微波复合基板,汇总近几年国内外的研究进展,最后展望国产微波复合基板的前景,为中国开发更高频段用的高性能微波复合基板提供一些参考。

1 微波复合基板的主要性能参数

1.1 介电常数

介电常数(D_k)是微波复合基板的主要性能参数,是微波电路及器件设计的依据。在微波电路中,信号的传播速度与基板的介电常数的平方根成反比^[11],因此降低基板的介电常数有利于实现微波信号的高速传播,是 5G/6G 通信和卫星通讯领域的技术基础。另一方面,根据微波理论可知^[12],微波器件的设计尺寸与基板材料的介电常数平方根成反

比,因此提高基板材料的介电常数有利于实现微波器件的小型化,在航空航天、电子对抗等领域具有重要应用。

微波复合基板的介电常数主要与树脂和陶瓷的介电常数、陶瓷的填充比例(简称 V_f)有关。研究人员常用以下 4 个公式计算“0-3”型微波复合基板的理论介电常数(D_{ktheo})^[13]:

Lichtnecker

$$\lg D_{ktheo} = V_f \lg D_{kf} + (1 - V_f) \lg D_{kr} \quad (1)$$

Maxwell-Wagner

$$D_{ktheo} = D_{kr} \frac{2D_{kr} + D_{kf} + 2V_f(D_{kf} - D_{kr})}{2D_{kr} + D_{kf} - V_f(D_{kf} - D_{kr})} \quad (2)$$

Modified Lichtnecker

$$\lg D_{ktheo} = \lg D_{kr} + V_f(1 - n) \lg \frac{D_{kf}}{D_{kr}} \quad (3)$$

Effective medium theory

$$D_{ktheo} = D_{kr} \left(1 + \frac{V_f(D_{kf} - D_{kr})}{D_{kr} + m(1 - V_f)(D_{kf} - D_{kr})} \right) \quad (4)$$

其中: D_{kr} 和 D_{kf} 分别为树脂基体和填料的介电常数; n 为拟合参数; m 为形貌因子。Peng 等^[14-15]分别以聚四氟乙烯(PTFE)和聚硅芳炔(PSAE) 2 种树脂为基体,钙钛矿结构的陶瓷为填料,研究采用以上 4 个公式计算得到的理论介电常数和实验值的匹配性,结果如图 1 所示。从图 1 可以看到,随着陶瓷填充比例的增加,采用 Effective medium theory 公式计算得到的理论介电常数与实验值最为接近,能够准确调控“0-3”型微波复合基板的介电常数。此外,对于带玻纤布的微波复合基板,在计算树脂、陶瓷填料和玻纤布的体积分数后,可通过 Lichtenecker 公式计算得到基板的理论介电常数。

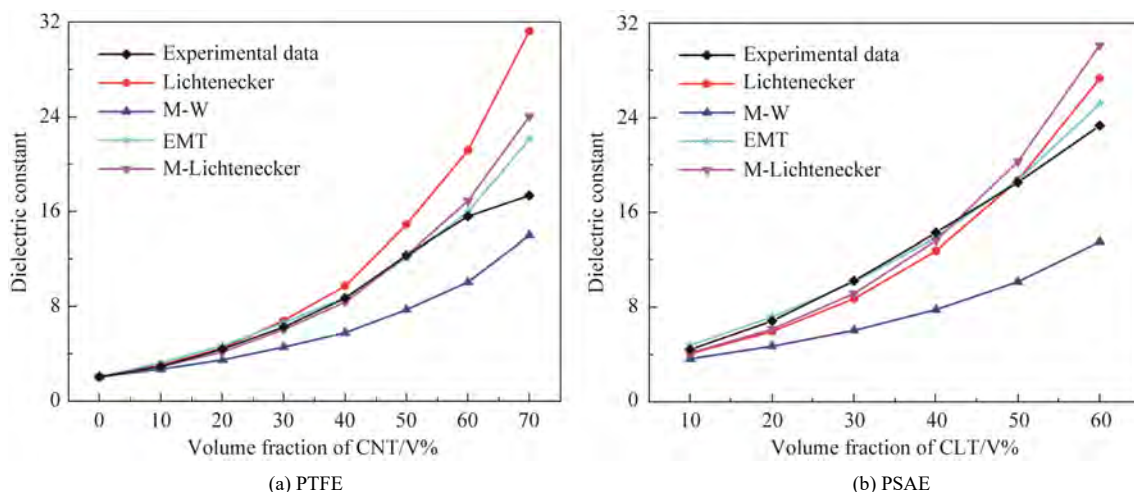


图 1 微波复合基板的理论与实验介电常数和陶瓷填充体积比的关系曲线

Fig.1 Relationship between theoretical, experimental dielectric constant and volume fraction of ceramic filler in different microwave composite substrate

1.2 介电损耗

介电损耗(D_f)是微波复合基板的另一个主要性能参数,影响微波电路的通信品质。微波复合基板的介电损耗越低,越有利于降低微波信号在传播过程中因外电场作用导致发热而产生的能量损失,从而提高通信品质。微波复合基板的介电损耗除了和树脂、填料的组成有关,还受到气孔、界面极化等非本征因素的影响。优化树脂和填料的组成与结构,同时改进微波复合基板的制备工艺,是研制出高频低介电损耗的基板材料,从而满足高品质通信的关键。

在选择树脂基体时,低损耗的树脂体系对于降低复合材料的介电损耗具有重要作用。树脂的介电损耗通常由链段的结构对称性决定,高对称性的树脂通常具有极低的介电损耗,如 PTFE、聚乙烯(PE)和聚苯醚(PPO)等^[16-18]。陶瓷填料是微波复合基板的重要组成部分,包括硅微粉、氧化铝、金红石等。已有文献大量报道了降低陶瓷介电损耗的方法,包括阳离子取代、阳离子有序度提升、受主掺杂抗还原、晶粒尺寸调控等。此外,对于含玻纤布的微波复合基板,应采用介电损耗更低的玻纤布,以降低基板的介电损耗。

两相界面结构是影响微波复合基板介电损耗的关键因素。优化界面结构包括 2 方面:一是采用粒径合适、近球形的陶瓷粉体进行填充,不仅可以提高粉体的分散性,而且可以减少树脂-陶瓷的两相界面;二是采用合适的偶联剂对陶瓷粉体表面改性,增强树脂-陶瓷的界面结合,减少气孔、粉体团聚等缺陷。

为了满足更高的通信品质要求,作为制作微波器件的基础材料,微波复合基板的介电损耗也进入了万分时代($D_f < 1.0 \times 10^{-3}$),对介电损耗的控制发挥到了极致。

1.3 介电常数温度系数

介电常数温度系数(τ_ϵ)反映了微波复合基板的介电常数对温度变化的敏感程度。基板的 τ_ϵ 绝对值越小,制成的微波器件在多变的温度环境下(太空、户外等)的稳定性越高,适用于航空航天、雷达、5G 基站等领域。已有的工作对微波介质陶瓷的介电常数温度系数研究较多,但是对微波复合基板的相关研究很少。图 2 汇总了近 10 年来国内外研究工作中关于介电常数温度系数的研究结果^[6, 19-26]。Rajesh^[19]等分别将介电常数温度系数相差很大的 3 种陶瓷粉体金红石 TiO_2 ($\tau_\epsilon = -750 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), $\text{BaPr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\tau_\epsilon = -300 \times$

$10^{-6}/^\circ\text{C}$)和 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\tau_\epsilon = 30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)加入 PTFE ($\tau_\epsilon = -400 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)基体中,填充比例均为 67%;得到的复合基板介电常数温度系数分别为 $-425 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $130 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $460 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$;发现在相同的填充比例下,PTFE 基复合基板的介电常数温度系数和陶瓷填料的介电常数温度系数呈近似的线性关系。因此,为了获得温度稳定型的微波复合基板,陶瓷填料必须具有合适的介电常数温度系数,能够抵消聚合物基体的介电常数随温度的变化。

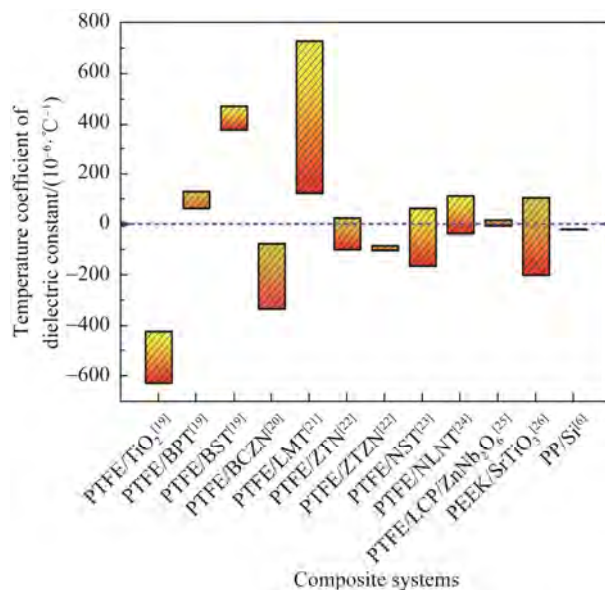


图 2 文献报道的不同微波复合基板的介电常数温度系数值或变化范围

Fig. 2 τ_ϵ values or variation ranges of different microwave composite substrates reported in literature

1.4 热膨胀系数

热膨胀系数是微波复合基板工艺可靠性的关键参数,分为 X/Y 方向和 Z 方向的热膨胀系数。 X/Y 方向要求与所覆铜箔的热膨胀系数($\sim 18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)相匹配,以减小印刷电路板(PCB)制备工艺过程中因温度变化引起热膨胀失配而产生的应力; Z 方向的热膨胀系数影响 PCB 工艺中的钻孔特性,应尽可能低。由于树脂材料的热膨胀系数普遍较大,通常要加入尺寸稳定的玻纤布,降低 X/Y 方向的热膨胀系数;或者加入大量陶瓷填料,降低复合基板整体的热膨胀系数。研究人员通常用线性混合公式计算“0-3”型复合基板的理论介电常数,如式所示: $\alpha_c = V_f \alpha_f + (1 - V_f) \alpha_m$ ^[13],其中: α_c 、 α_f 和 α_m 分别为复合材料、陶瓷填料以及树脂基体的热膨胀系数。Yao等分别针对 PTFE^[14]和 PPO^[27]体系,验证了上述公式的准确性。结果显示在 2 个复合基板体系中存在

相似的变化规律：随着陶瓷填充比例的增加，热膨胀系数远低于树脂的陶瓷填料对树脂受热膨胀的抑制作用愈加明显，使复合基板热膨胀系数的实测值比理论计算值低；且随着陶瓷添加量的增加，偏差逐渐增加。综上可知，为了实现与铜箔的匹配，在不采用玻纤布的情况下，需将陶瓷填料的体积比提升至 50% 以上。

1.5 导热系数

导热系数是体现微波复合基板散热能力的物理参数。如今，电子设备正快速朝着小型化、多功能方向发展。大量的电子元件集中在 1 个狭窄的空间里，对电子器件和线路板的散热性能提出了更高的要求。因此，提高基板材料的导热系数有利于器件快速散热，保证电子设备正常运行，提升可靠性。

众所周知，用于电子封装的树脂材料均为热的不良导体，导热系数通常不超过 $0.50 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[28]}$ 。为了提高复合材料的导热系数，研究人员通常采用具有高导热性能的陶瓷、金属、碳系材料等作为填料。然而，对于微波复合基板这类应用于微波通信领域的材料，填料的绝缘性是研究者首先考虑的。因此，微波复合基板中常用的导热填料主要是 h-BN、 Al_2O_3 、AlN、 CeO_2 等氧化物或氮化物。Anjana^[29]等以高密度聚乙烯— CeO_2 复合材料为对象，对比了以下几个公式的计算值(λ_{theo}):

Geometric mean

$$\lambda_{\text{theo}} = \lambda_f^{V_f} \lambda_m^{1-V_f} \quad (5)$$

Effective medium theory

$$V_m \frac{\lambda_m - \lambda_{\text{theo}}}{\lambda_m + 2\lambda_{\text{theo}}} + V_f \frac{\lambda_f - \lambda_{\text{theo}}}{\lambda_f + 2\lambda_{\text{theo}}} = 0 \quad (6)$$

Cheng–Vachon

$$\lambda_{\text{theo}} = \frac{1}{\sqrt{CA(\lambda_f - \lambda_m) + \frac{1-B}{\lambda_m}}} \ln \frac{\sqrt{A} + \frac{B}{2}\sqrt{C(\lambda_f - \lambda_m)}}{\sqrt{A} - \frac{B}{2}\sqrt{C(\lambda_m - \lambda_f)}} + \frac{1-B}{\lambda_m} \quad (7)$$

$$A = \lambda_m + B(\lambda_f - \lambda_m)A \quad (8)$$

$$B = \sqrt{\frac{3V_f}{2}} \quad (9)$$

$$C = -4\sqrt{\frac{2V_f}{3}} \quad (10)$$

其中： λ_m 和 λ_f 分别为树脂基体和填料的导热系数。通过以上计算得到理论热导率和实验测定的热导率进行对比，结果表明：采用 Effective medium theory 公式的计算误差最小；并认为随着 CeO_2 填充比例

的增加，在两相界面处形成的间隙破坏了导热网络，导致热导率实测值低于理论计算值。

1.6 吸水率

吸水率是评价微波复合基板工艺可靠性的重要参数。基板的吸水率高不仅会导致介电损耗的增加，而且会在印制板加工后段因温度急剧升高使基板吸入的水分汽化。汽化膨胀产生的应力使层间分离；严重的会造成基板的孔壁断裂，影响可靠性。采用偶联剂对陶瓷填料进行表面改性，降低陶瓷表面的极性，是降低微波复合基板吸水率的有效方法。

1.7 其他性能参数

微波复合基板的其他性能参数包括体积电阻率、表面电阻率、热分解温度、拉伸模量、抗弯强度等。微波电路设计者应根据微波器件和电路的应用要求，选择合适的微波复合基板。

2 微波复合基板的分类

树脂作为基体，其性能优劣直接决定了微波复合基板的品质高低。根据树脂基体的不同，可大致将微波复合基板分为环氧(EP)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚苯醚(PPO)、碳氢树脂(HCR)、液晶聚合物(LCP)等类型。

2.1 环氧微波复合基板

目前以环氧树脂为基体的 FR-4 基板占据了国内 60% 以上的市场。其主要原因是 FR-4 基板较好地适应了目前的通讯系统和频段，且制作成本和技术门槛都较低。然而，随着 5G/6G 通讯时代的到来，FR-4 基板在吉赫兹频段下的高介电损耗($\sim 10^{-2}$)已无法满足应用要求。因此，通过对环氧树脂改性，降低高频下的介电损耗，是满足高频通信应用的关键。

环氧树脂改性包括化学改性和物理改性。通过化学改性制备新型结构的低损耗环氧树脂的相关研究未见报道；物理改性更多的侧重于提升环氧基微波复合基板的热导率，以满足高密度封装和高功率的散热要求。Liu 等^[30]制备了具有花状结构的 AlN 纳米材料，利用纳米花状的高比表面积降低 AlN 粉体之间的界面热阻，从而将环氧树脂的导热系数提高了 830%，达到 $2.26 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Zhao 等^[31]将 $\text{SiC}@\text{SiO}_2$ 与 BN 纳米球协同掺杂环氧树脂基体，结果表明，两相协同增强可以将复合材料的介电常数提升至 8.19，导热系数提升至 $0.76 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2.2 聚四氟乙烯微波复合基板

PTFE 树脂的介电损耗低至 2.00×10^{-4} ，是整个聚合物家族中介电损耗最低的树脂。此外，PTFE

还具有低介电常数($D_k=2.10$)和高玻璃化转变温度($T_g=380\text{ }^\circ\text{C}$),既能满足微波信号高速传输的应用要求,又能很好地适应 PCB 工艺,是制作微波复合基板最理想的树脂基体。

PTFE 基微波复合基板在 1~20 GHz 范围内具有稳定的介电常数和低介电损耗。为了满足 5G/6G 通信的应用要求,研究 PTFE 基板在更高频率范围内介电性能的稳定性尤为重要。Li 等^[32]研究发现,采用空心 SiO_2 微球填充的 PTFE 微波复合基板的介电常数在 10~40 GHz 范围内保持稳定。Jin 等^[33]采用五氟苯乙烯显著改善 SiO_2 和 PTFE 的界面结合,在 40 GHz 下获得了超低介电损耗的微波复合基板。表 1 列出了一些 PTFE 基微波复合基板的组成及介电性能。

2.3 聚苯醚微波复合基板

PPO 是另一种能够满足以上条件的重要树脂基体,优点是密度低($\rho=1.06\text{ g/cm}^3$)、热膨胀系数较 PTFE 更低($\alpha=76.4\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),而且在 10 GHz 下介电

性能优异($D_k=2.65$, $\tan \delta=3.80\times 10^{-3}$)。此外, PPO 树脂的玻璃化转变温度较低($T_g=210\text{ }^\circ\text{C}$),适合注塑、热压、挤出等多种成型工艺。Yao 等发展了一种结合双螺杆挤出造粒和注塑成型的新技术,如图 3 所示;采用该方法制备了多种介电常数的聚苯醚微波复合基板,如表 2 所示。由表 2 可知, PPO 微波复合基板在吉赫兹频段表现出优异的介电性能,在 5G/6G 通信、电子对抗领域具有良好的应用前景。

表 1 PTFE 基微波复合基板的组成及介电性能
Table 1 The compositions and dielectric properties of PTFE based microwave composite substrates

Ceramic Filler	$V_f/\%$	D_k	$D_f(\sim 10\text{ GHz})$	Reference
Hollow SiO_2 microspheres	40	1.94	0.83×10^{-3}	[32]
SiO_2	30	2.38	1.50×10^{-3} (40 GHz)	[33]
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6+\text{BN}$	50	3.90	3.30×10^{-4}	[34]
BCZN	50	7.70	1.40×10^{-3}	[20]
$\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$	50	8.30	5.50×10^{-4}	[22]
$\text{ZnNb}_2\text{O}_6+\text{LCP fiber}$	55	6.46	7.54×10^{-4}	[25]
MgTiO_3	40	5.50	2.70×10^{-4}	[17]

PTFE is polytetra-fluoroethylene.

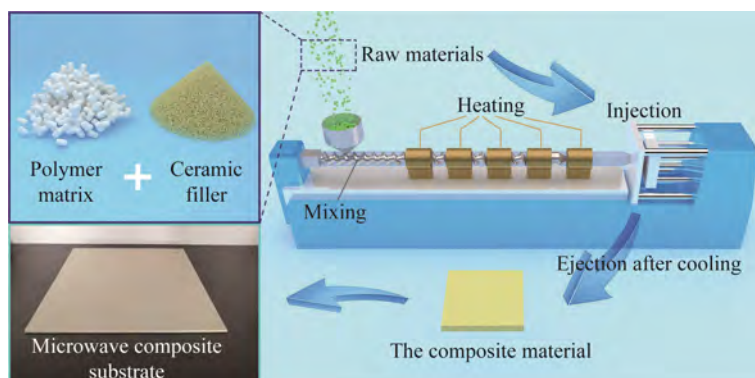


图 3 注塑成型制备微波复合基板的示意图

Fig. 3 Schematic diagram of injection molding for preparing microwave composite substrates

表 2 聚苯醚基微波复合基板的组成及介电性能
Table 2 Compositions and dielectric properties of PPO based microwave composite substrates

Ceramic filler	$V_f/\%$	D_k	$D_f(\sim 10\text{ GHz})$	Reference
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{MgTiO}_3$	50	5.00	2.00×10^{-3}	[35]
$\text{MgTiO}_3-\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$	40	6.81	1.00×10^{-3}	[36]
$\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$	40	10.27	2.00×10^{-3}	[27]

PPO is polyphenylene oxide.

2.4 碳氢化合物(HCR)微波复合基板

HCR 微波复合基板是近 10 年兴起的一类热固性的新型高频基板材料。HCR 主要指烯烃聚合物,如聚丁二烯、聚异戊二烯等。这类热固性微波复合基板最大的特点是尺寸稳定性高,沿 Z 轴方向的热膨胀系数更低,使加工成本大幅降低,且易于实现叠层 PCB 工艺,在毫米波雷达领域具有重要的应用前景。

Wang 等^[37]以碳氢树脂环烯烃共聚物为基体,花瓣状 Al_2O_3 包覆的 BNNs 为填料,开发了一类兼具低介电损耗和高热导率的微波复合基板;其中 BNNs 填充比例(质量分数)为 15%时, $D_k=2.65$, $D_f=1.40\times 10^{-3}$ (10 GHz), $\lambda=3.20\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,具有良好的应用前景。

2.5 液晶聚合物微波复合基板

液晶是一种处于液体和晶体中间态的物质,既具有液体的流动性,又具有一定的晶格取向性。液晶聚合物(LCP)是一种在一定条件下可以呈现出液晶相的聚合物。LCP 根据形成液晶的条件分为溶致型 LCP 和热致型 LCP(TLCP),前者的液晶态在溶液中形成,而后的液晶态在熔体或玻璃化转变温度以上形成^[38]。LCP 作为聚合物,在熔融态下具有良好的流动性,而分子链上的极性刚性结构在电荷作

用下可以在一定条件下形成定向结构,从而大幅提高材料的抗弯强度。这种兼具流动性和刚性的独特结构大幅降低 LCP 的成型难度,同时提高其力学性能。LCP 的热学性能受单体结构的控制,由于其主链或支链测量上往往含有大量的刚性链段,这种刚性链段的内旋转阻力大,因此 LCP 通常具有优异的耐温特性。作为电子通讯材料,LCP 还具有稳定的高频介电性能。Zhang 等^[39]合成了 2 种含苯基或萘基结构的 LCP,发现萘基通过降低共聚酯中可极化基团的密度和迁移率,在高频下比苯基更能降低介电损耗,从而有效限制了 LCP 的偶极极化;合成的含萘基结构的 LCP 具有综合性能优异, $D_k=2.9\sim 3.0$ (@10GHz), $D_f=0.002\sim 0.004$ (@10 GHz), $T_{50}=479\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g=195\sim 216\text{ }^\circ\text{C}$,阻燃等级达到 UL-94 V-0 水平。Gang 等^[40]的测试结果表明,在 1~35 GHz 范围内, $D_k\sim 3.00$, $D_f\sim 3.00\times 10^{-3}$ 。Thompson 等^[41]将测试频率扩展到了 30~110 GHz,LCP 仍然保持良好的介电性能, $D_k=3.16\pm 0.05$, $D_f=(3.00\sim 4.00)\times 10^{-3}$ 。基于 LCP 优异的热-力-电综合性能,可以与陶瓷、玻纤等增强相复合,实现具有优异综合性能复合材料的制备,并通过其优异的成型性能,制备成纤维、基板、异形构件等多种模式,广泛应用于 5G 移动通讯领域。

2.6 特种树脂微波复合基板

一些特殊的树脂如双马来酰亚胺、聚醚醚酮、聚砜、聚硅芳炔等,也有望在一些特殊的通信场合下得到应用。

3 微波复合基板的发展趋势与进展

3.1 降低微波复合基板的介电常数

随着微波通信的频率向毫米波方向发展,具有低介电常数的微波复合基板能够同时满足信号低延迟传输和尺寸合理化的应用和设计要求,是主要的发展趋势。微波复合基板通常是要由树脂、陶瓷填料和玻纤布组成,而树脂和玻纤布的工艺相对成熟,因此,降低微波复合基板的介电常数主要通过降低上述 3 种组分的介电常数来实现。

聚烯烃是一种不含任何极性基团或扩展共轭基团的纯碳氢化合物聚合物,由于其 C—H 键和 C—C 键对外加电场的低极化率,是一种很有前途的低 D_k 材料。在各种聚烯烃中,环烯烃聚合物(COPs)和环烯烃共聚物(COCs)由于其优异的热稳定性和较低的介电常数,是很有前途的基体材料。苯基苯酚聚合物也是一类具有极低介电常数的树脂基体。Nakano

等^[42]采用人工酶催化剂对 2-苯基苯酚进行选择性氧化聚合制备了新型的芳香聚醚聚(2-苯基苯氧基),经再沉淀增加分子量后,得到的聚合物不仅具有较高的热稳定性(超过 $500\text{ }^\circ\text{C}$),而且具有极低的介电常数($D_k=2.22$ @10 GHz)。证实了在没有 sp^3 -碳或氟原子降低介电常数的情况下,重复单元中不对称的 2-苯基取代基以及聚合物链中的弯曲和分支结构是导致极低介电常数的原因。Wu 等^[43]采用乙丙烯-双环戊二烯(EPDM)包覆在 SiO_2 颗粒表面,当 EPDM 厚度为 13 nm 时,能够显著降低 SiO_2 颗粒的表面极化,将聚烯烃/ SiO_2 复合基板的介电常数从 3.61 降至 3.57。Li 等^[32]采用直径 20 μm 、密度 0.44 g/cm^3 的空心 SiO_2 (HSM)作填料,填充体积比为 40%时,得到的 PTFE/HSM 微波复合基板的介电常数低至 1.94,此时基板中空气的体积比例为 21.5%。

3.2 降低微波复合基板的介电损耗

微波复合基板的介电损耗主要来源于树脂基体、填料及两相界面。树脂基体种类繁多,通过使用较低极化率的化学键,如 C—H、C—C、C—Si 和 C—F 基团来降低偶极子强度,是获得低介电损耗树脂基体常用的途径。降低陶瓷填料的介电损耗主要通过离子取代、掺杂等手段提高离子有序度、晶粒尺寸一致性等方面开展。与之相比,由两相界面产生的介电损耗难以直接表征,给研究人员带来了极大的挑战。界面损耗主要来源于界面缺陷和界面极化产生的非本征损耗。

由于树脂和陶瓷填料的相互浸润性差,导致两相界面易产生孔隙,不仅导致界面介电损耗显著增加,同时会使吸水率增加。通过对陶瓷粉体的表面改性,提高聚合物对陶瓷填料的浸润性,是有效手段。针对 PTFE 体系的微波复合基板的填料改性一直是一个难点。Luo 等采用氟基硅烷偶联剂 F-8261 对多种陶瓷填料改性,显著提升了陶瓷填料与 PTFE 基体的界面相容性,从而降低了基板的介电损耗^[21,23–24,44–45]。Wang 等^[20]采用 F-8261 改性 0.7 Ba ($\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 –0.3Ba($\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 (简称 BCZN),显著改善了 PTFE 树脂和 BCZN 粉体的浸润性。填充体积比 50%BCZN 的 PTFE 基复合基板的介电损耗从 3.10×10^{-3} 降至 1.40×10^{-3} 。Ren 等^[46]同样采用 F-8261 对 $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷粉体改性,有效地降低了复合基板的介电损耗。Qi 等^[47]采用乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)对 Ba($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 (简称 BMN)改性,有效地降低了 BMN 陶瓷粉体的表面能,解决了粉体团聚的问题,得到了单峰的粒径分

布;从而将复合材料的介电损耗从 3.30×10^{-3} 降低至 1.50×10^{-3} (~ 10 GHz)。

Peng^[17]等研究了陶瓷填料的粒径对微波复合基板介电损耗的影响。首先制备了不同粒径大小的 MgTiO_3 (MT)陶瓷粉体,发现在填充的体积比均为 40%时,采用 $D_{50}=5 \mu\text{m}$ 的 MgTiO_3 填充的 PTFE/MT5 复合基板的介电损耗为 6.50×10^{-4} (10 GHz);而采用 $D_{50}=15 \mu\text{m}$ 的 MgTiO_3 填充的 PTFE/MT15 复合基板的介电损耗低至 2.70×10^{-4} (10 GHz)。主要原因是在相同的填充比例下,大粒径的粉体的比表面积更小,产生的两相界面数量显著降低,从而能有效地降低界面损耗。Luo 等^[48]研究了 TiO_2 粉体的粒径对 PTFE/ TiO_2 复合材料的介电损耗的影响,发现随着 TiO_2 的粒径从 $5 \mu\text{m}$ 增加到 $11 \mu\text{m}$,介电损耗从 1.80×10^{-3} 降低至 1.20×10^{-3} (10 GHz),主要原因是 TiO_2 的粒径越大,复合材料的显微结构越致密,吸水率更低,从而降低了介电损耗。Wang 等^[49]研究了亚微米到微米范围内的 TiO_2 粒径对碳氢化合物 (PB/SBS/EPDM)介电损耗的影响。发现当 TiO_2 的粒径为 $410 \mu\text{m}$ 时,复合材料具有最低的介电损耗,只是其中的原因未进行深入讨论。

3.3 提高微波复合基板的导热系数

随着微波通信技术向着毫米波方向发展,微波器件的工作频率和功率密度显著提高,必然会产生更多的余热。因此,提高微波复合基板的导热系数,是微波器件和电路有效散热,从而提升电子设备的寿命和可靠性的关键。考虑到聚合物的导热系数普遍较低 [$0.20 \sim 0.30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$],加入高导热的陶瓷填料和构建导热网络结构是提高微波复合基板导热系数的有效方法。

作者整理了近 5 年发表在 *Composites Part B* 和 *Composites Science and Technology* 期刊的关于高导热复合材料的论文数量,如图 4 所示。可以看到,以环氧树脂为基体的研究工作呈现一枝独秀的趋势,占比高达 36.8%;主要原因在于以环氧树脂为基体更易于构建良好的导热网络,从而提高复合材料的导热系数。此外聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氨酯(PU)、聚二甲基硅烷(PDMS)等树脂基体也得到了研究者的重点关注。然而,以 PTFE 树脂为基体的研究工作占比仅为 1.6%,主要原因在于 PTFE 化学特性稳定且成型难度大,不利于形成良好的导热通路。

Wu 等^[50]将网状多孔陶瓷和空心玻璃微球烧结在一起形成陶瓷骨架,然后真空浸渍环氧树脂和氮化硼,制备了兼具低介电常数和高热导率的环氧基

复合材料, $D_k < 3.00$, $\lambda = 0.96 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Pan^[51]以六方氮化硼片和氮化铝颗粒为复合填料,通过压力作用实现氮化硼片的定向排列;当氮化铝和氮化硼的比例为 1:2、总体积分数为 30%时,得到的复合材料热导率达到 $1.04 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。Wang 等^[34]以 $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 和六方氮化硼片作为复合填料,制备了兼具低介电常数、低介电损耗和高热导率的 PTFE 基微波复合材料;填充 40%(体积分数)h-BN 和 10% $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ 时,复合基板的 $D_k = 3.90$, $D_f = 3.30 \times 10^{-4}$ ($@9.5 \text{ GHz}$), $\lambda = 3.30 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

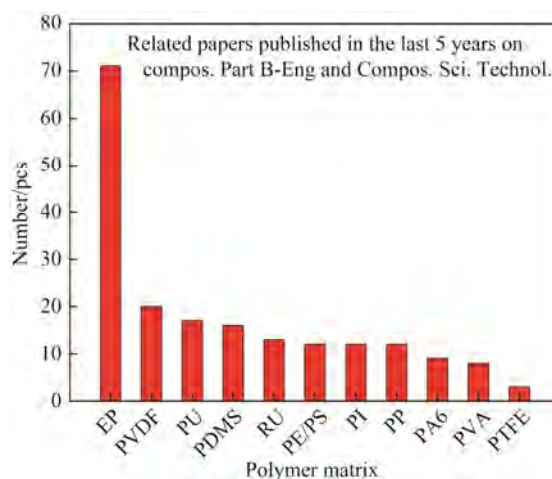


图 4 根据树脂基体统计的关于高导热微波复合材料的研究论文数量

Fig. 4 Number of research papers on high thermal conductivity microwave composites according to polymer matrix

4 结论及展望

4.1 提前布局发展方向

近 10 年来,中国的微波复合基板进入了飞速发展阶段,包括华正新材、中英科技在内的多家公司成功上市,对国产微波复合基板的发展起到了重要的推动作用。随着微波通信向太赫兹频段的发展趋势不可逆转,如何在竞争激烈的国内市场甚至是国际市场占据主动,是需要国内基板厂家提前布局的。一方面,对较成熟的微波复合基板,进一步提高板内 D_k 的一致性并将 D_f 降至万分之十以下;另一方面,开发高端基板产品如超低介电常数的微波复合基板如罗杰斯公司的 RT5880LZ、高导热系数的微波复合基板如罗杰斯公司的 TC350 Plus 和 AGC 公司的 RF-35HTC 等。

4.2 加强原材料和设备自主可控

随着中国综合国力的日益强盛,来自全球的技术封锁和禁运只会愈演愈烈。在微波复合基板生产

过程中, 工艺和设备至关重要, 但是原材料也同样重要。如何挣脱对进口设备和原材料的依赖是发展是国内基板生产厂家需要共同面对的难题。提升国产设备如浸胶机、真空压机等的研制水平, 同时提高国产原材料如树脂、陶瓷填料、玻纤(布)、铜箔等的品质, 将决定中国下一代通信技术的发展前景。

4.3 产学研用创新融合

回顾微波复合基板近 20 多年的发展历程, 虽然取得了长足进步, 但是更多是仿制国外产品, 缺乏自主创新成果。中国拥有世界上最大的基板市场, 应及时洞悉全球基板最新动态, 通过自主创新, 开发出达到国际领先水平的基板产品, 引领全球的基板市场的发展。相关行业应组织和整合优势力量, 推动产、学、研、用协同攻关机制: 由高校瞄准国际基板材料前沿动态, 开展相关研究, 形成技术优势; 由企业将优秀成果落地, 形成规模化生产; 结合通信领域的用户进行应用验证。通过以上模式, 推动国产微波复合基板的良性发展。

参考文献:

- [1] WANG T Y, LI X F, ZHANG B Y, et al. Basic reason for the accumulation of charge on the surface of polymer dielectrics[J]. *Sci China Mater*, 2022, 70: 104544.
- [2] DANG Z M, YUAN J K, ZHA J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composite[J]. *Prog Mater Sci*, 2012, 57(4): 660–723.
- [3] WANG J C, SHEN Z H, JIANG J Y, et al. High-throughput finite-element design of dielectric composites for high-frequency copper clad laminates[J]. *Compos Sci Technol*, 2022, 225: 109517.
- [4] ZHANG R, LIU J W, WANG Y Y, et al. Flexible wearable composite antennas for global wireless communication systems[J]. *Sensors*, 2021, 21(8): 6083.
- [5] PALANI H P, JAYAMANI E, SOON K H. A comprehensive review on dielectric composites: Classification of dielectric composites[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 157: 112075.
- [6] KRUPKA J, SHAKHIL P G, ARUN NS, et al. Low loss polypropylene-silicon composites for millimetre wave applications[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 104: 143–148.
- [7] YU X X, XUE M S, YIN Z Z, et al. Flexible boron nitride composite membranes with high thermal conductivity, low dielectric constant and facile mass production[J]. *Compos Sci Technol*, 2022, 222: 109400.
- [8] 王兴艳. 我国高频覆铜箔发展现状分析[J]. *新材料产业*, 2022(1): 38–41.
WANG Xingyan, *Adv Mater Ind* (in Chinese), 2022(1): 38–41.
- [9] 湛凯, 任英杰, 张帆, 等. 基于专利分析的高频覆铜板发展态势研究[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(12): 101–106.
CHEN Kai, REN Yingjie, ZHANG Fan, et al. *Insulat Mater* (in Chinese), 2021, 54(12): 101–106.
- [10] 祝大同. 高频高速覆铜板发展的新趋势. 第二十二届中国覆铜板技术研讨会, 2021, 广州.
ZHU Datong, New development trend of high frequency and high speed copper clad laminate[C]//The 22nd China copper clad laminate Technology Symposium, Guangzhou, China, 2021
- [11] KUO C C, LIN Y C, CHEN Y C, et al. Correlating the molecular structure of polyimides with the dielectric constant and dissipation factor at a high frequency of 10 GHz[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(1): 362–371.
- [12] GUO W J, MA Z Y, CHEN Y G, et al. Lattice dynamics and terahertz response of microwave dielectrics: A case study of Al-doped $\text{Ca}_{0.6}\text{Sm}_{0.27}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(12): 4953–4961.
- [13] SEBASTIAN M T, JANTUNUN H. Polymer–ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: a review[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2010, 7(4): 415–434.
- [14] PENG H Y, REN H S, DANG M Z, et al. Novel high dielectric constant and low loss PTFE/CNT composites[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(14): 16556–16560.
- [15] PENG H Y, HUANG Y C, DENG S F, et al. Investigation on a novel polysilylarylene-ene/ $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ composite with an ultra-high dielectric constant and excellent temperature resistance[J]. *Compos Sci Technol*, 2022, 200: 108447.
- [16] WANG B, SHANG Y R, MA Z, et al. Non-porous ultra low dielectric constant materials based on novel silicon-containing cycloolefin copolymers with tunable performance[J]. *Polymer*, 2017, 116(SI): 105–112.
- [17] PENG H Y, REN H S, DANG M Z, et al. The dimensional effect of MgTiO_3 ceramic filler on the microwave dielectric properties of PTFE/ MgTiO_3 composite with ultra-low dielectric loss[J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2019, 30(7): 6680–6687.
- [18] JI Y, BAI Y, LIU X B, et al. Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application[J]. *Adv Ind Eng Polym Res*, 2020, 3(4): 160–174.
- [19] RAJESH S, MULALI K P, JANTUNEN H, et al. The effect of filler on the temperature coefficient of the relative permittivity of PTFE/ceramic composites[J]. *Physica B*, 2011, 406(22): 4312–4316.
- [20] WANG H, ZHOU F M, GUO J M, et al. Modified BCZN particles filled PTFE composites with high dielectric constant and low loss for microwave substrate applications[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(6): 7531–7540.
- [21] LUO F C, TANG B, FANG Z Y, et al. Effects of coupling agent on dielectric properties of PTFE based and $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$ filled composites[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(16): 20458–20464.
- [22] WANG H, ZHOU F M, GUO J M, et al. Surface-modified $\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NbO}_4$ particles filled polytetrafluoroethylene composite with extremely low dielectric loss and stable temperature dependence[J]. *J Adv Ceram*, 2020, 9(6): 726–738.
- [23] LUO F C, TANG B, YUAN Y, et al. Microstructure and microwave dielectric properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3$ filled PTFE, an environmental friendly composites[J]. *Appl Surface Sci*, 2018, 436: 900–906.
- [24] LI Z T, YUAN Y, YAO M H, et al. Synthesis and characterization of PTFE/ $(\text{Na}_x\text{Li}_{1-x})_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{TiO}_3$ composites with high dielectric constant and high temperature stability for microwave substrate applications[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 22015–22021.
- [25] DAI J H, LIANG F, ZHANG R, et al. Study on modification of ZnNb_2O_6 /PTFE microwave composites with LCP fiber[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(2): 2362–2368.
- [26] NISA V S, RAJESH S, MURALI K P, et al. Preparation, characterization and dielectric properties of temperature stable SrTiO_3 /PEEK composites for microwave substrate applications[J]. *Compos Sci Technol*, 2008, 68(1): 106–112.

- [27] 姚晓刚, 彭海益, 顾忠元, 等. 聚苯醚/钙钛矿微波复合基板[J]. 无机材料学报, 2022, 37(5): 493–498.
YAO Xiaogang, PENG Haiyi, GU Zhongyuan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2022, 37(5): 493–498.
- [28] LI M, WANG M J, HOU X, et al. Highly thermal conductive and electrical insulating polymers composites with boron nitride[J]. Compos Part B, 2020, 184: 107746.
- [29] ANJANA P S, DEEPU V, UMA S, et al. Dielectric, thermal, and mechanical properties of CeO₂-filled HDPE composites for microwave substrate applications[J]. J Polym Sci Part B-Polymer Phys, 2010, 48(9): 998–1008.
- [30] LIU L, XIANG D P, WU L Q. Improved thermal conductivity of ceramic-epoxy composites by constructing vertically aligned nanoflower-like AlN network[J]. Ceram Int, 2022, 48(8): 10438–10446.
- [31] ZHAO L H, CHEN Z J, REN J W, et al. Synchronously improved thermal conductivity and dielectric constant for epoxy composites by introducing functionalized silicon carbide nanoparticles and boron nitride microspheres[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 627: 205–214.
- [32] LI Y Y, ZHOU J, SHEN J, et al. Ultra-low permittivity HSM/PTFE composites for high-frequency microwave circuit application[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2022, 33(13): 10096–10103.
- [33] JIN W, LI A Y, LI Y Y, et al. Enhancing high-frequency dielectric and mechanical properties of SiO₂/PTFE composites from the interface fluorination[J]. Ceram Int, 2022, 48(19): 28512–28518.
- [34] WANG H, YANG H, WANG Q L, et al. Surface-modified Li₃Mg₂NbO₆ ceramic particles and hexagonal boron nitride sheets filled PTFE composites with high through-plane thermal conductivity and extremely low dielectric loss[J]. Compos Commun, 2022, 22: 100523.
- [35] DING S G, PENG H Y, REN H S, et al. Investigation on preparation and properties of novel polyphenylene oxide based composites by injection molding[J]. Ceram Int, 2020, 46(18): 29067–29072.
- [36] LIU Y H, PENG H Y, YAO X G, et al. Study on properties of ultra-low dielectric loss mPPO/MTCLT composites prepared by injection molding[J]. J Adv Dielectr, 2022, 12(3): 2250004.
- [37] WANG H, WANG Q L, ZHANG Q L, et al. High thermal conductive composite with low dielectric constant and dielectric loss accomplished through flower-like Al₂O₃ coated BNNs for advanced circuit substrate applications[J]. Compos Sci Technol, 2021, 216: 109048.
- [38] NOEL C, NAVARD P. Liquid crystal polymers[J]. Prog Polym Sci, 1991, 16: 55–110.
- [39] ZHANG S Y, FU T, GONG Y, et al. Design and synthesis of liquid crystal copolyesters with high-frequency low dielectric loss and inherent flame retardancy[J]. Chin Chem Lett, 2023, 34(5): 107615.
- [40] ZOU G, GRONQVIST H, STARSKI J P, et al. Characterization of liquid crystal polymer for high frequency system-in-a-package applications[J]. IEEE Trans Adv Packag, 2002, 25(4): 503–508.
- [41] THOMPSON D C, TANTOT N, JAHHAGEAS H, et al. Characterization of liquid crystal polymer (LCP) material and transmission lines on LCP substrates from 30 to 110 GHz[J]. IEEE Trans Microw Theor Tech, 2004, 52(4): 1343–1352.
- [42] NAKANO A, NATABE Y, HIGASHIMURA H. A new poly(arylene oxide) with an extremely low dielectric constant as a fully aromatic hydrocarbon-type polymer[J]. Polymer, 2021, 237: 124345.
- [43] WU B, MAO X, LI R, et al. Improved dielectric and thermal properties of core-shell structured SiO₂/polyolefin polymer composites for high-frequency copper clad laminates[J]. Appl Surface Sci, 2021, 544: 148911.
- [44] LUO F C, ZHANG S R, TANG B, et al. Newly developed polytetrafluoroethylene composites based on F8261-modified Li₂Mg_{2.88}Ca_{0.12}TiO₆ powder[J]. J Alloys Compds, 2019, 803: 145–152.
- [45] LUO F C, TANG B, ZHANG Z X, et al. Polytetrafluoroethylene based, F8261 modified realization of Li₂SnMg_{0.5}O_{3.5} filled composites[J]. Appl Surface Sci, 2020, 503: 144088.
- [46] REN J Q, YANG P, PENG Z J, et al. Novel Al₂Mo₃O₁₂-PTFE composites for microwave dielectric substrates[J]. Ceram Int, 2021, 47(15): 20867–20874.
- [47] QI Y Y, LUO Q, SHEN J, et al. Surface modification of BMN particles with silane coupling agent for composites with PTFE[J]. Appl Surface Sci, 2017, 414: 147–152.
- [48] LUO F C, YUAN Y, TANG B, et al. The effects of TiO₂ particle size on the properties of PTFE/TiO₂ composites[J]. J Mater Sci Chem Eng, 2017, 5: 53–60.
- [49] WANG C Y, WU B, MAO X, et al. The Effects of concentration and particle size of TiO₂ on the dielectric properties of polyolefin-based microwave substrates[J]. Chem Select, 2020, 5(4): 1464–1469.
- [50] WU B Y, LIU H B, FU R L, et al. Epoxy-matrix composite with low dielectric constant and high thermal conductivity fabricated by HGMS/Al₂O₃ co-continuous skeleton[J]. J Alloys Compd, 2021, 869: 159332.
- [51] PAN C, KOU K C, ZHANG Y, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity of PTFE composites with hybrid fillers of hexagonal boron nitride platelets and aluminum nitride particles [J]. Compos Part B, 2018, 153: 1–8.