

微米级球形 TiO_2 的制备及其树脂基复合材料的高频介电性能禹在在¹, 李 伶¹, 刘 建¹, 汪 洋², 元鲁鸣³, 宋 涛¹

(1. 山东工业陶瓷研究设计院, 山东 淄博 255000; 2. 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022;

3. 中材高新材料股份有限公司, 北京 100102)

摘 要: 5G 微带天线、毫米波雷达等应用领域要求所使用的印制电路板(PCB)具有集成化、微型化的特点, 这通常要求介质基板材料具有高的介电常数(D_k), 低的介电损耗(D_f)以及趋近于零的介电常数温度系数(α)。将电介质陶瓷填充到有机聚合物中制备的复合基板兼具良好的加工性和优异的介电性能, 是目前最有前途的解决方案。然而, 陶瓷填料的物化指标、介电性能以及其与有机树脂的相容性常常是影响有机/无机复合材料综合性能的关键因素。选取具有优异介电性能的二氧化钛(TiO_2 : D_k 约为 110, D_f 约为 0.001, α 约为 $-700 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)作为研究对象, 利用水热法合成了纳米级 TiO_2 前驱体, 通过特殊的球化技术制得了高球形度、高结晶度的微米级球形二氧化钛填料。对 TiO_2 填料进行表面改性处理, 极大地改善了填料与有机树脂的相容性。此外, 通过掺杂 Al_2O_3 调控了 TiO_2 填料的 α , 当填料中 Al_2O_3 的质量分数为 20% 时, 所制备复合基板综合介电性能优异: 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 10 GHz 下的 $D_k=10.2$, $D_f=0.001\ 9$, $\alpha=-405 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 。上述研究结果表明所制备的陶瓷填料能够满足在 5G 高频高介电 PCB 板领域的实际应用。

关键词: 介电性能; 二氧化钛填料; 复合材料; 表面改性

中图分类号: TQ174/TB332

文献标志码: A

文章编号: 0454-5648(2023)10-2634-10

网络出版时间: 2023-09-20

Preparation and High-Frequency Dielectric Properties of Micron-Sized Spherical TiO_2 and Epoxy Matrix CompositesYU Zaizai¹, LI Ling¹, LIU Jian¹, WANG Yang², QI Luming³, SONG Tao¹

(1. Shandong Industrial Ceramics Research and Design Institute, Zibo 255000, Shandong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 3. Sinoma Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 100102, China)

Abstract: Printed circuit boards (PCBs) are usually required to be integrated and miniaturized by a variety of applications, such as 5G microstrip antenna and millimeter wave radar, which require the used dielectric substrate materials with a low dielectric loss (D_f) and a high dielectric constant (D_k). The composite substrate prepared by filling dielectric ceramics into organic polymers has good machinability and superior dielectric properties, which is regarded as the most promising solution. However, the physical and chemical indexes, dielectric properties of the ceramic filler and its compatibility with organic resins are three key factors affecting the comprehensive properties of organic/inorganic composites. In this paper, a micron-spherical filler with a high sphericity and a high crystallinity was prepared by a special spheroidization technology with titanium dioxide material with superior dielectric properties (i.e., $D_k \approx 110$, $D_f \approx 0.001$, dielectric constant temperature coefficient (α) $\approx -700 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). The compatibility between the filler and organic resin is improved after the surface modification of TiO_2 filler. Also, the dielectric constant temperature coefficient of TiO_2 filler is regulated by Al_2O_3 doping. The composite substrate filling with 20% (in mass) Al_2O_3 exhibits the superior properties (i.e., $D_k=10.2$, $D_f=0.001\ 9$, and $\alpha=-405 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). This indicates that the as-prepared ceramic filler has the promising characteristics for potential applications of 5G high-frequency, high-dielectric PCBs.

Keywords: dielectric properties; titanium dioxide fillers; composites; surface modification

收稿日期: 2023-04-26。 修订日期: 2023-06-13。

基金项目: 国家重点研发计划资助(2022YFB3706300)。

第一作者: 禹在在(1993—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 宋 涛(1981—), 男, 教授级高级工程师。

Received date: 2023-04-26. Revised date: 2023-06-13.

First author: YU Zaizai (1993—), male, Master candidate.

E-mail: yzz930409@163.com

Correspondent author: SONG Tao (1981—), male, Professor.

E-mail: st_1102@sina.com

随着 5G 移动通信、雷达系统等领域的进一步发展,微带天线、毫米波雷达等射频器件的市场需求日益高涨^[1-2]。目前微电子技术与大规模集成电路技术发展迅速,射频器件的微型化、芯片化已经成为必然趋势^[3-5]。日本等国家选择低温共烧陶瓷(LTCC)技术作为主要解决方案,而国内主流解决方案是采用高介电常数的聚合物基覆铜板来减小射频模块的尺寸。众所周知,陶瓷材料具有介电常数(D_k)高、介电损耗(D_f)低以及介电常数温度系数(α)可调的优点,但制备的陶瓷基板存在烧结温度高、机械性能差等弊端;有机聚合物具有优越的加工性能、电绝缘性、质量轻以及低成本等优势,但通常介电常数较低。以高介电陶瓷材料填充的聚合物基复合材料,结合了高分子材料和无机材料的优点,可以兼具介电常数高、介电损耗低、易加工等优良性能,成为制备高介电常数、低损耗基板的一种趋势^[4]。

国内外的研究团队做了大量关于高频高介电复合基板的研究。Xiang 等^[5]使用 40% (体积分数)含量的粒径为 100 nm 的 SrTiO_3 填充聚烯烃弹性体(POE),制备的复合基板在 5 GHz 频率下 D_k 为 13.10,然而其 D_f 高达 0.005 5,限制了其实际应用。Drishya 等^[6]将质量分数 76% 的 CaTiO_3 填入聚丙烯(PP)基体中,制备的 PP 基复合基板在 X 波段(8~12 GHz)的 D_k 为 11.74, D_f 为 0.007,其主要原因是选用的材料体系虽然介电常数较高,但同时具有较高的介电损耗。Rajesh 等分别采用金红石相 TiO_2 ^[7]和 CaTiO_3 ^[8]作为填料,制备的聚四氟乙烯(PTFE)基复合基板在 X 波段(8~12 GHz)的 D_k 分别为 10.2 和 11.8, D_f 分别为 0.002 2 和 0.003 6。

综合分析以上研究成果可以发现,相比于其他树脂体系,PTFE 基复合基板表现出优异的介电性能,这主要得益于 PTFE 极低的高频介电损耗(D_f 约为 3.0×10^{-4})^[9]。然而,由于 PTFE 基复合基板通常采用传统的浸胶-涂布工艺制成^[10-11],一般需要使用玻璃纤维布(玻纤布)作为支撑材料,该材料本身 D_f 较高,导致复合基板的综合介电损耗值偏高。另外,由于玻纤布的使用往往导致陶瓷填料的填充比例较低,这不利于制备高性能的高介电复合基板。

相比于浸胶-涂布工艺,挤出-压延法^[12-13]也是制备复合基板的常用方法,它首先将填料与树脂均匀混合,形成一种面团状聚合物,然后通过挤出机将面团状物挤出成条状材料,最后通过对辊机将其压延成片材。该工艺制程简单,产品介电性能稳定,具备实际应用价值,且由于该工艺无需使用玻纤布

作为支撑材料,使得陶瓷填料的填充比例大幅提高,能够有效改善复合基板的综合介电性能。然而,该方法对于陶瓷填料的要求极高,除要求填料具有优异的介电性能以外,还需要其具有良好的流动性以及合适的粒度分布,以使其能够在压延过程中实现均匀分散。此外,填料需要进行表面处理,以使得无机填料与有机树脂之间形成优异的界面性质^[14-16]。因此,研究一种具有优异的高频介电性能,兼具良好的工艺性等优点的高性能陶瓷填料,对于解决高频复合基板的实际应用至关重要。

本工作选取二氧化钛作为主要研究对象,因其具有优异的综合介电性能(D_k 约为 110, D_f 约为 0.001, α 约为 $-700 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)。采用水热法制备的纳米二氧化钛作为前驱体,利用喷雾造粒技术对前驱体进行球化处理,然后通过合适的煅烧工艺制备得到了具有高结晶度的微米级的球形二氧化钛填料。系统研究了硅烷偶联剂改性二氧化钛填料的工艺技术,有效提高了无机填料与有机树脂之间的相容性。系统研究了二氧化钛填料的煅烧工艺、表面改性工艺对有机聚合物的高频介电性能的影响规律。此外,研究了 Al_2O_3 掺杂对于 TiO_2 填料的介电常数温度系数(α)的影响规律。

1 实验

1.1 水热法制备纳米二氧化钛前驱体

利用水热法制备得到二氧化钛前驱体的工艺如下:称取去离子水 1 kg,加入 5 L 玻璃烧杯中,称量质量分数为 18% 的氨水 250 g,将溶液 pH 值调至 6 左右,使用搅拌器进行搅拌,称量质量分数 43.7% 的 TiCl_4 水溶液 250 g,将其缓慢加入上述混合溶液,然后加去离子水定容至 4 L。将上述混合溶液搅拌 10 min,将混合溶液转移至 65 $^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中陈化 24 h。将陈化后的浆料进行抽滤,滤饼使用去离子水洗涤 2 遍。

称取 200 g 去离子水,加入 1 L 烧杯中,将以上得到的滤饼加入烧杯,使用搅拌器搅拌 30 min,进行打浆处理,然后加去离子水定容至 700 mL,再次搅拌 30 min。将上述浆料转移至 1 L 的反应釜,并将反应釜转移至烘箱进行水热反应。烘箱温度设置为 190 $^\circ\text{C}$,保温时间设置 12 h。反应结束后,取出反应釜降温至室温,将产物卸出,抽滤、洗涤、烘干,得到纳米二氧化钛前驱体(记为 HTO)。

1.2 微米级球形二氧化钛填料的制备

取 1.1 步骤中制备的前驱体 200 g,然后将前驱

体加入 2 L 玻璃杯,称取去离子水 800 g 加入烧杯中,将混合浆料的固含量调控到 20% 左右,使用搅拌器搅拌 30 min,实现均匀打浆。使用喷雾造粒机进行喷雾造粒,得到造粒粉。将得到的造粒粉装填入莫来石坩埚,并转移至中温马弗炉,在 1200 °C 煅烧 2 h。将得到的烧块进行破碎、研磨、过筛,得到微米级的球形二氧化钛粉体(记为 QTO)。

1.3 球形二氧化钛填料的功能化处理

称量过筛后的 QTO 填料 150 g,将其加入 5 L 烧杯中,然后往烧杯中加入去离子水 1.5 kg,将烧杯转移至恒温水浴锅,加热至 65 °C 并使用搅拌器均匀搅拌 1 h。分别称取无水乙醇、KBM-503 硅烷偶联剂 1.5 g,同时加入上述混合溶液,继续反应 4 h。反应结束后,将混合溶液进行真空抽滤,实现料液分离。将抽滤后的物料转移至烘箱,80 °C 烘干 12 h。

1.4 球形 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合填料的制备

以 1.1 步骤中制备的 HTO 前驱体和山东工业陶瓷研究设计院有限公司的纳米级 Al_2O_3 为原材料,所用纳米 Al_2O_3 的质量分数为 99.9%,平均粒径约为 200 nm 的均匀颗粒。按照不同质量比称取 HTO 和 Al_2O_3 原材料,按照料水质量比 1:4,将混合浆料固含量调控到 20% 左右,球磨混合制备均匀浆料。然后使用喷雾造粒机进行造粒,将造粒粉在 1300 °C 煅烧 2 h。将所得烧块进行破碎、研磨、过筛,得到微米级球形 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合填料(记为 $x\text{Al}_2\text{O}_3/(10-x)\text{TiO}_2$)。

1.5 球形填充材料的表征

利用 X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8 Advance 型)测试样品的物相结构。通过电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)检测样品所含痕量元素种类及含量。使用 HORIBA 激光粒度仪(日本 HORIBA LA-960V2 型)检测样品的粒度分布。用扫描电子显微镜(SEM,日本日立 4800 型)观察样品的形貌,并通过能谱分析仪分析样品的微区元素种类和分布。采用 Fourier 变换红外光谱仪(德国布鲁克 VERTEX 70V 型)检测分析改性样品的接枝情况。用接触角测量仪(德国克吕士 DSA100 型)测试系列样品的接触角,分析改性后粉体的疏水特性。

1.6 TiO_2/PTFE 复合材料介电性能的测试

将 PTFE 悬浮树脂与 QTO 粉体按质量比 2:1 的比例加入高速剪切混料机,通过高速桨叶的搅拌,实现物料的均匀混合。称取适量的上述物料,使用全自动压片机将物料模压成直径 30 mm、厚度 15 mm 的圆柱形样片。样片在马弗炉中,以 2 °C/min 的速

度升温到 380 °C,并在 380 °C 保温 4 h,烧结处理后的样片待测试。圆柱样片的介电性能测试参照 GB/T 7265.2—87 标准,均取 3 次结果的平均值。

印制电路板(PCB)的制备方法为挤出-压延法,首先将 QTO 粉末加入 PTFE 树脂乳液中,使用高速搅拌罐溶液混合均匀,滴加乙醇作为絮凝剂,得到面团状物。将上述面团状物移入挤出机,得到条状材料,然后使用压延机,将条状材料经过反复压延,得到厚度为 180 μm 的半固化片。将半固化片裁剪成 28 cm×14 cm 的规格,两面覆以铜箔,使用真空热压机压制成型,得到覆铜板。然后,根据应用设计要求制成 PCB 板。

参照 IEC 61189-2-721:2015 标准测定 PCB 板的介电性能,测试频率为 10 GHz。

2 结果与讨论

2.1 球形二氧化钛填料的特性

图 1 为所制备 HTO 前驱体以及 QTO 填料的 XRD 谱,结果表明 HTO 前驱体的特征峰与锐钛矿相 TiO_2 的标准卡片(JCPDS 21-1272)对应。通过 Scherrer 公式计算可得 HTO 前驱体的平均晶粒尺寸为 30.59 nm,这说明利用水热法成功合成了纳米级 TiO_2 ,HTO 的 SEM 照片(图 2)有力地支持了以上结论。QTO 的 XRD 衍射谱在 $2\theta=27.45^\circ$ 、 36.09° 、 54.32° 的 3 个衍射峰对应于金红石相 TiO_2 的(110)、(101)和(211)晶面(JCPDS 21-1276)。结果表明,经过球化并煅烧后的二氧化钛从锐钛矿相转变为金红石相。众

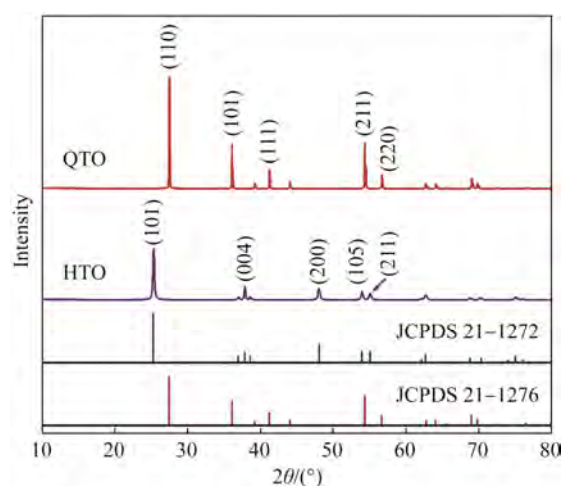


图 1 纳米二氧化钛前驱体(HTO)与微米球形二氧化钛(QTO)的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of nano titanium dioxide precursors (HTO) and micron-sized spherical titanium dioxide (QTO) powders

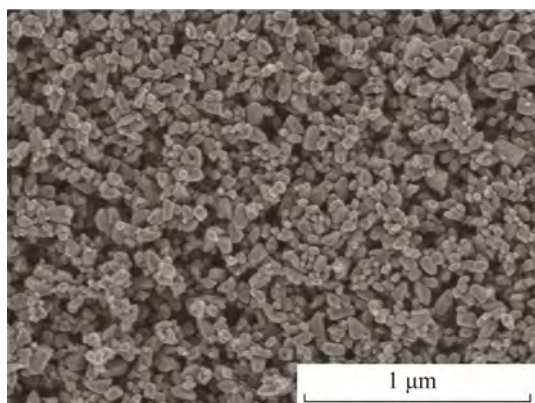


图 2 HTO 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of HTO

所周知, 金红石相二氧化钛具有更高的介电常数, 有利于其在高介电复合材料中的应用^[17]。

图 3a 为使用 QTO 作为填料制成的 PCB 板的照片。通过 SEM 进一步分析了板材介质层的微观结构, 从图 3b 可见, 介质层由球形填料与有机树脂复合而成, 结合紧密, 不存在明显的孔隙等缺陷。此外, QTO 填料分散均匀, 粒度分布窄, SEM 测量平均粒度为 $13\mu\text{m}$, 这一结果与激光粒度仪检测结果一致(图 4)。分析填料的 SEM 照片发现, 氧化钛颗粒具有高的球形度, 使其在制作过程中具有高的流动性, 有利于填料与有机树脂的均匀分散。此外, QTO 颗粒表面致密无明显的孔洞等缺陷, 有利于提高其介电性能。

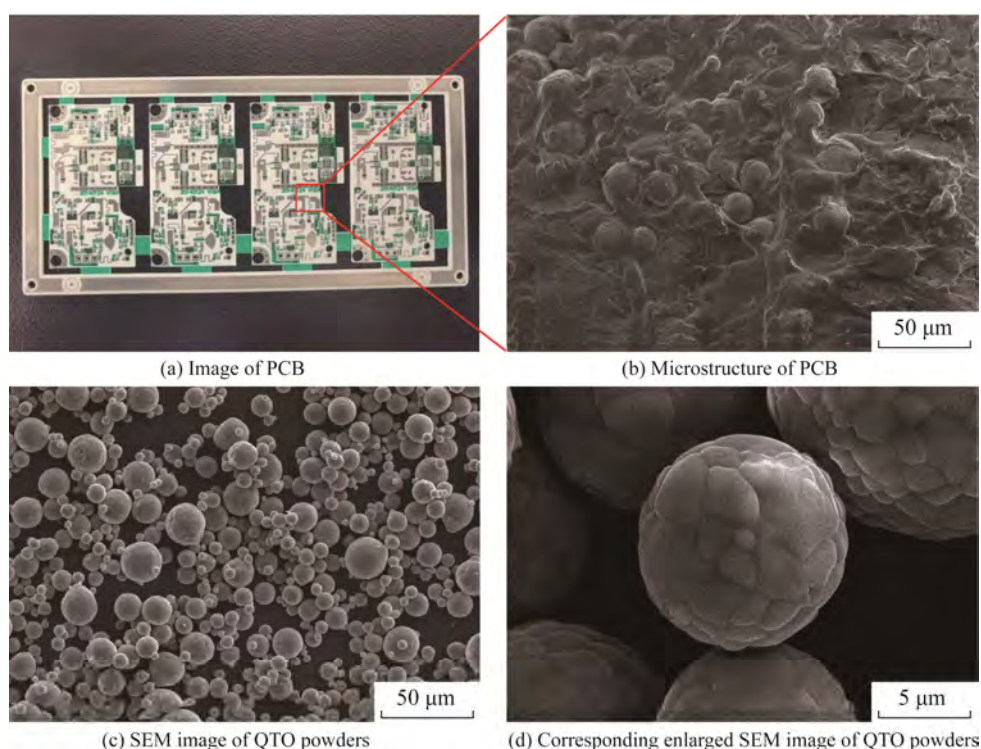


图 3 PCB 板和 QTO 填料的微观结构及形貌分析

Fig. 3 Microstructures and morphological analysis of printed circuit board (PCB) and QTO powders

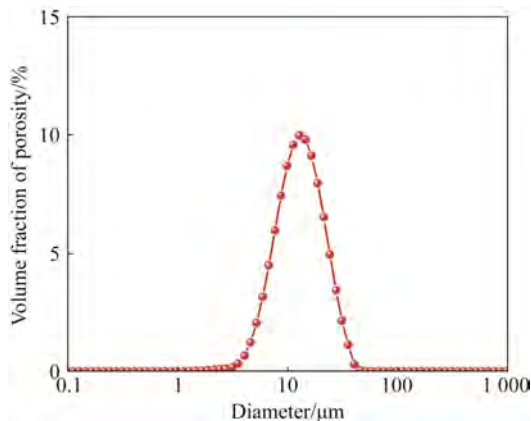


图 4 QTO 填料的粒度分布曲线

Fig. 4 Particle size distribution curves of QTO filler

杂质元素(尤其是碱金属元素)会显著影响复合基板的介电性能^[18]。通过 ICP 半定量测试, 分析了样品中所含痕量杂质元素的种类及含量, 结果如表 1 所示。ICP 测试结果表明, 样品具有较高的纯度, 主要的痕量杂质元素有 Ba、K、Zr、Si、Na 等,

表 1 QTO 填料的 ICP 半定量结果

Table 1 Inductive coupled plasma emission spectrometer (ICP) semi-quantitative test results of QTO filler

w/10 ⁻⁶							
Ba	K	Zr	Si	Na	Sr	Fe	Ca
33.11	28.05	25.41	15.71	14.12	6.33	4.53	2.95

w is mass fraction.

其他元素含量均在 10×10^{-6} 以下。其中 Ba、K、Na 等元素主要来源于原材料中自带, 不可避免, 但其含量均在 50×10^{-6} 以下, 对于复合基板的性能影响较小; 分析样品中 Si 元素的主要来源为硅烷偶联剂改性引入, Zr 元素主要来源为研磨过程中研磨介质的磨损引入。通过对样品进行元素扫描, 进一步分

析了 QTO 所含的杂质元素种类及其分布情况。如图 5 所示, 样品的主要元素包括 Ti、O, 含有少量 Si 元素, 分析其主要来自硅烷偶联剂; 此外, 少量 C 元素来自于衬底。综上所述, 所制备的样品具有较高的纯净度, 含有极少量杂质元素, 有利于其表现出良好的介电性能。

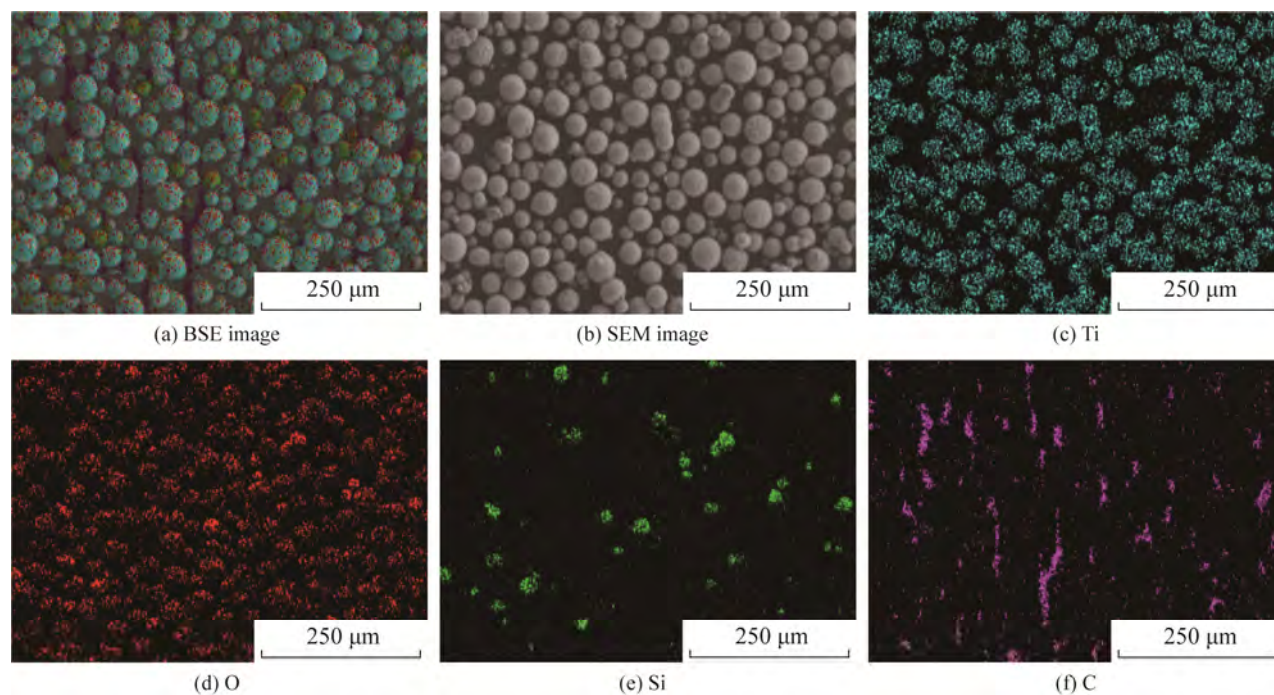


图 5 QTO 填料的全元素扫描图和分别对应 Ti、O、Si、C 元素分布
Fig. 5 Full element scan image and corresponding element distributions of Ti、O、Si、C of QTO filler

对于 QTO 填料而言, 其与有机树脂的相容性往往影响了复合材料的介电性能, 这主要是因为 TiO_2 是一种典型的表面富含羟基的材料^[19], 表面极性较高, 降低了其与树脂材料的结合性。然而, 有机/无机界面存在的孔隙等缺陷, 会明显降低复合材料的介电常数, 增加介质损耗。

为了解决 QTO 与有机树脂界面结合差的问题, 通常采用硅烷偶联剂改性的方法降低填料表面极性, 从而解决填料与有机体系的相容性难题。通过测试 QTO 填料的表面接触角, 分析了改性处理前后的系列样品的疏水性, 结果如图 6 所示。从图 6a 的接触角数值可以看到未经表面改性处理的样品, 水滴在其表面呈现润湿状态, 表面接触角为 21.93° ; 使用不同用量偶联剂处理的样品的表面润湿情况如图 6b~图 6d 所示, 随着改性剂用量的增加, 表面接触角明显增大, 水滴在样品表面呈现疏水状态, 接触角达 120° 以上。上述结果表明, 经过偶联剂改性处理的 QTO 填料表面极性降低, 有利于改善其与有

机树脂之间的相容性。

为了进一步探究表面改性处理对于 QTO 填料表面状态的改善情况, 借助红外光谱对 QTO 填料表面基团进行了深入分析, 图 7 为相应的表征结果。系列样品在 3277 、 2928 、 2851 、 2353 、 1731 cm^{-1} 和 886 cm^{-1} 处存在明显的振动峰。其中 3277 cm^{-1} 归属于填料表面羟基的伸缩振动峰, 2928 cm^{-1} 以及 2851 cm^{-1} 处的特征峰对应饱和碳氢键, 1731 cm^{-1} 与酯羰基的峰位置一致, $800 \sim 1200$ cm^{-1} 对应于偶联剂与二氧化钛相连形成的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动峰。分析红外光谱结果发现, 随着改性剂用量的增加, 系列样品在 3277 cm^{-1} 处的表面羟基峰减弱, 说明二氧化钛表面的羟基与硅烷偶联剂发生了反应。当硅烷偶联剂用量提高的 2% 以上时, 可以发现对应偶联剂的酯羰基的特征峰, 结果再次证明了表面改性处理成功实现了偶联剂在二氧化钛表面的接枝。以上结论与系列样品的接触角检测结果相对应。

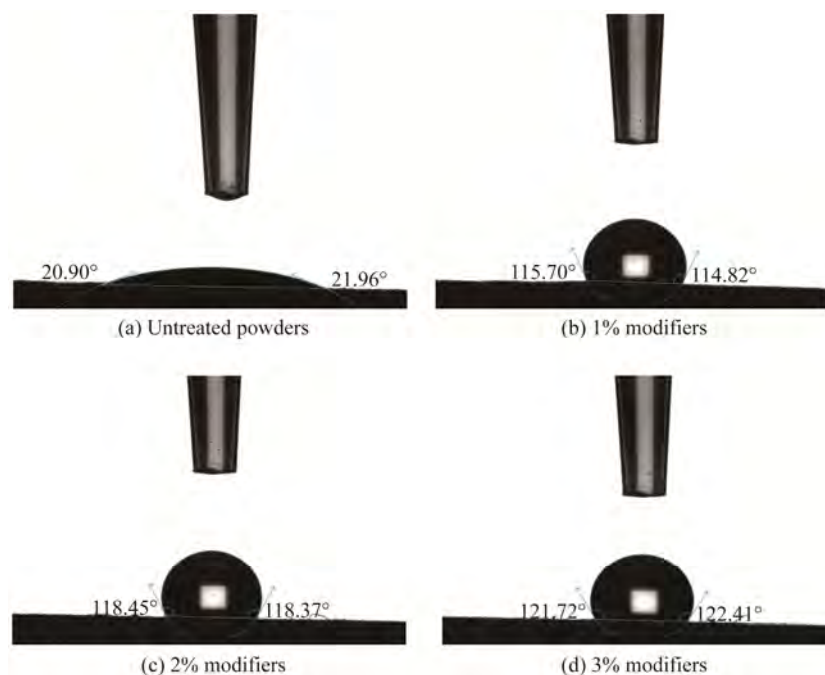


图 6 不同改性剂用量的 QTO 填料的接触角

Fig. 6 Contact angles of water droplet on QTO fillers with different modifiers

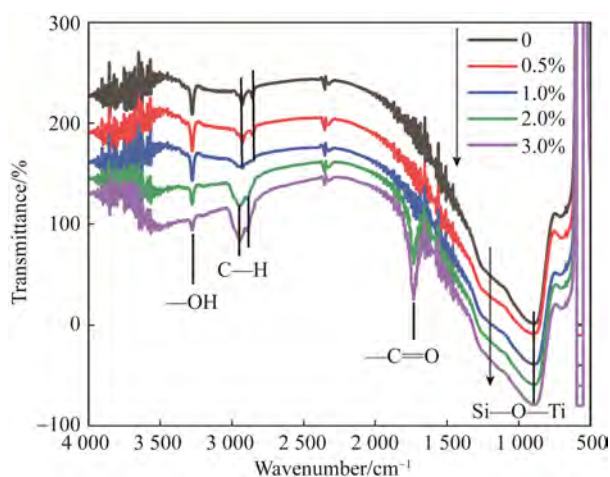


图 7 不同偶联剂用量改性前后样品的漫反射红外光谱

Fig. 7 FT-IR spectra of QTO fillers with different modifiers

2.2 球形二氧化钛表面改性机理

粉体的表面状态既是指粉体的表面物理化学性质,如表面润湿性、表面能、表面电性、表面结构、官能团和表面化学组成等^[20]。对于无机粉体而言,尤其是通过液相法合成的粉体,其表面常存在较高含量的羟基基团,此类基团属于极性基团,经常会使其在有机体系中出现易团聚、难均匀分散的情况^[21-22]。因此,通过对无机粉体进行表面改性处理改善其表面状态,降低表面能,进而提高分散性及高分子聚合物相容性是至关重要的。目前常用于二

氧化钛粉体表面改性的方法包括:偶联剂法、酯化法和表面活性剂法。其中,偶联剂法是通过硅烷偶联剂水解形成的硅醇与二氧化钛表面羟基发生脱水缩合反应,实现偶联剂与无机填料的接枝,是目前最经济高效的表面改性处理手段。然而,由于在表面改性处理过程中,偶联剂用量少、脱水缩合反应迅速,导致改性过程难以控制,需要对表面改性的机理进行深入研究。

硅烷偶联剂在水解过程中电导率会随水解产物硅醇的分解与缩合而发生变化,最终趋于平衡状态。以 KBM-503 水解为例,采用电导率法在线监测硅烷偶联剂的水解过程。此外,分别研究了反应体系中不同溶剂比例(改性剂、水、乙醇的比例)、反应 pH 值、水解时间以及水解温度对于偶联剂水解过程的影响规律及其机理。图 8a 为不同溶剂比例下偶联剂水解电导率的动态变化。分析发现,随着乙醇比例的增加,硅烷醇解溶液的电导率先快速增大后逐渐减小,这主要是因为少量的乙醇存在能够与水解反应出的硅醇反应,促进反应的正向进行;随着乙醇含量的增加,乙醇中大量羟基($-\text{OH}$)的存在会使水解反应逆向进行,阻碍硅醇的形成。因此,水解体系中的乙醇用量要合适。

反应体系的 pH 值是控制硅烷水解和缩合的主要因素,较高的 pH 值有助于水解过程的进行, pH 值较低容易导致缩合较慢。图 8b 为不同溶剂配比的

硅烷溶液在 pH 值为 4 时的电导率变化规律。通过与图 8a 的对比可以清晰发现, 当硅烷溶液 pH 值为 4 时, 水解后电导率是未调控 pH 值样品组的 5 倍左右。为了进一步研究反应溶液 pH 值对偶联剂水解的影响, 进行了系列不同 pH 值反应体系的实验, 结果见图 8c。结果表明: pH 值对溶液的水解和缩聚有较大的影响, 为了得到尽可能多的硅醇, 应选择电导率较大较稳定的溶液。

此外, 反应温度也是影响偶联剂水解反应的一个重要因素。如图 8d 所示, 水解温度太低, 不足以诱发偶联剂充分水解, 偶联剂利用率低。水解温度太高, 水解后硅醇之间相互碰撞交联几率增加, 溶液中稳定存在的硅醇浓度下降。

综合分析各因素对偶联剂水解的影响, 最终得到偶联剂 KBM503 的最佳水解条件: 水解溶剂配比 $m(\text{KBM-503}):m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{EtOH})=20:60:20$ 、pH=4、水解时间 60 min、温度 65 °C。

2.3 TiO_2/PTFE 复合材料的介电性能

应用于高频 PCB 板的介质材料, 其介电常数、介质损耗和温度稳定性等介电性能指标是需要特别关注的^[23]。复合材料的介电性能不仅取决于各组分的相对介电常数, 还取决于其他因素, 如填料的填充比例、填料的结晶度及缺陷、填料的粒径分布^[24]及其与聚合物的相容性^[25–26]。利用介质谐振器法对所制备样片的介电常数、介电损耗进行了测试, 所用的分析仪器为矢量网络分析仪。此外, 通过介质谐振器与高低温实验箱联用的方法分析了样片的介电常数温度变化率。 TiO_2/PTFE 复合材料所制成的测试样片的照片如图 9a 所示。

图 9b 描述了质量分数从 40% 到 70% 不等时 TiO_2/PTFE 复合材料的 D_k 和 D_f 。分析结果发现, 复合材料的相对介电常数显示出随着填料质量比的增加而增加的趋势, 介电损耗也表现出随着填料质量比的增加而增加的趋势。介电常数从 5.8 提高到

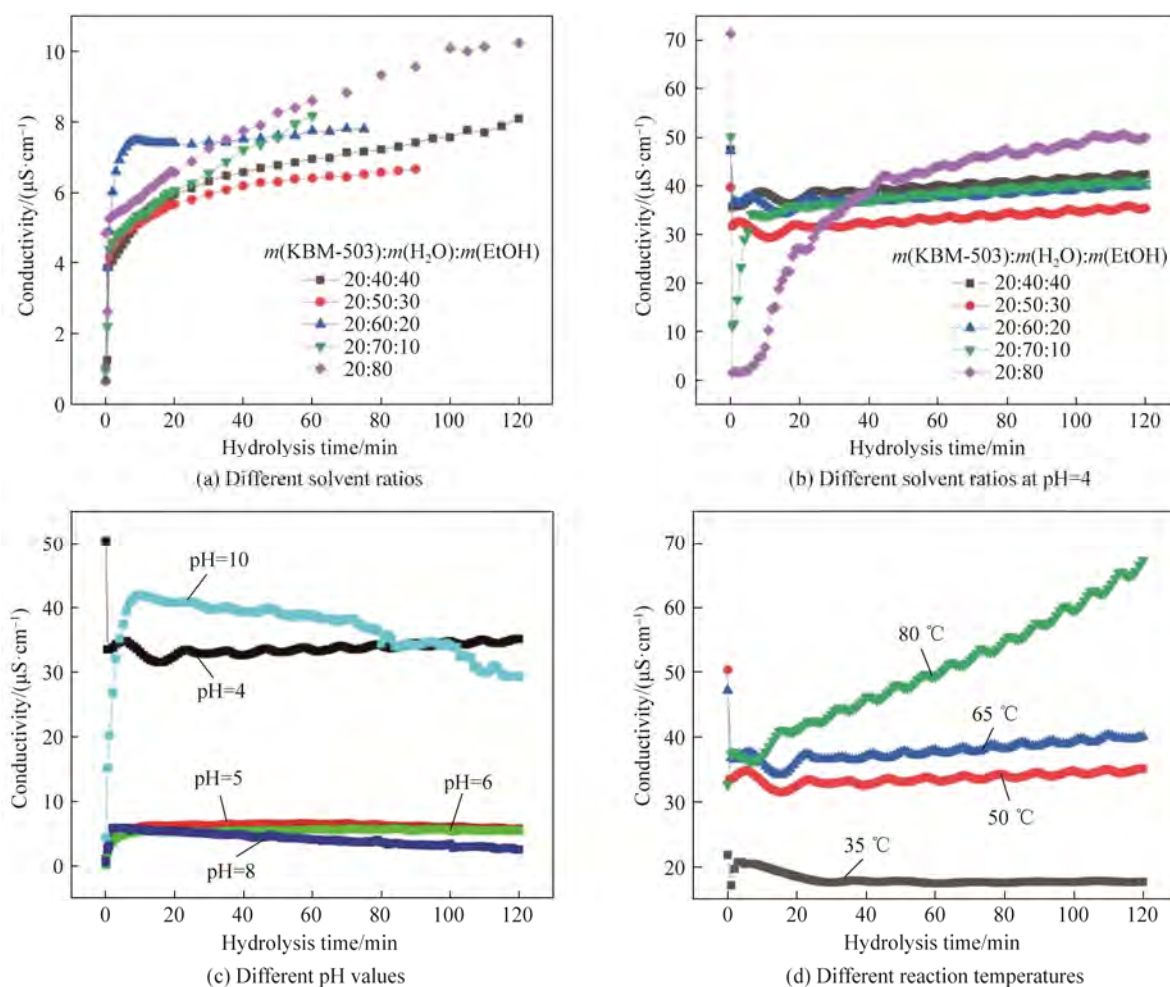
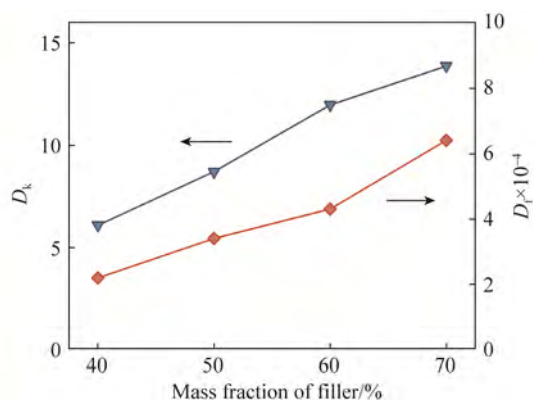
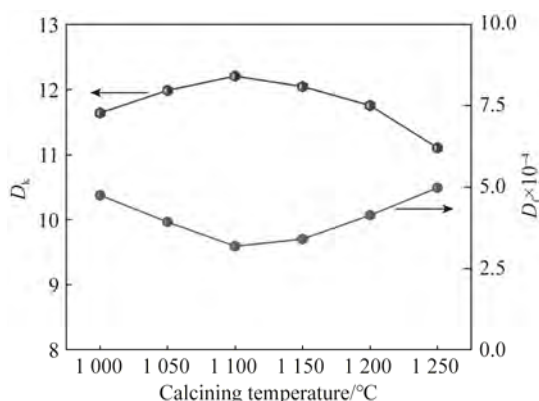
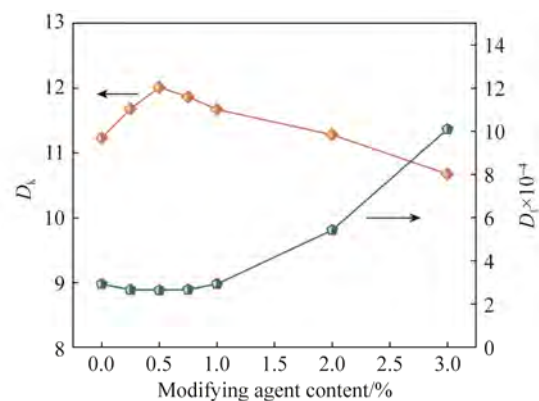
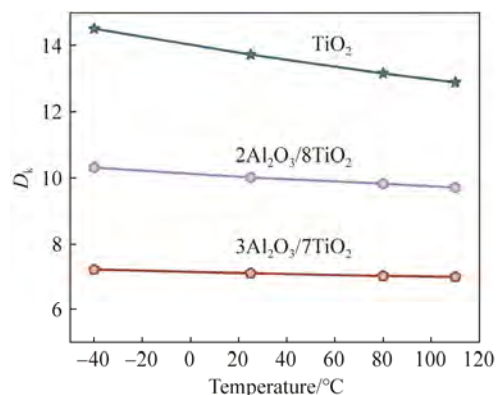
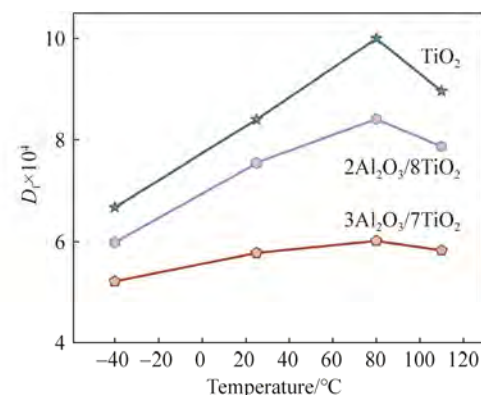


图 8 不同反应条件下 KBM-503 混合溶液水解时电导率的变化规律

Fig. 8 Change regulation of conductivity during hydrolysis of KBM-503 at different reaction conditions

(a) Photograph of TiO_2 /PTFE composite(b) Dielectric properties of TiO_2 /PTFE composites with different contents of QTO fillers(c) Dielectric properties of TiO_2 /PTFE composites with 50% (in mass) QTO fillers(d) Dielectric properties of several TiO_2 /PTFE composites with QTO treated by different contents of modifiers

(e) Temperature stability of dielectric constant of composites with different composite filler



(f) Temperature stability of dielectric loss of composites with different composite filler

图 9 TiO_2 /PTFE 复合材料的介电性能Fig. 9 Dielectric properties of TiO_2 /PTFE composite

13.6, 介电损耗从 0.000 25 提高到 0.000 63。其主要原因是填料的相对介电常数高于 PTFE 树脂, 适当提高陶瓷填料的比例有利于提高复合材料的介电常数。然而, 随着填料比例的增加, 无机填料与有机树脂之间的界面数量也在增加, 导致复合材料的介电损耗增加, 这意味着陶瓷填料的添加比例应该适量。

此外, 球形二氧化钛填料是经煅烧制备而成的, 煅烧温度对于填料的结晶度、致密度存在较大影响,

因此会明显影响填料的介电性能。图 9c 为不同煅烧温度下处理的球形二氧化钛填料按照 50% (质量分数) 填充量制备成复合材料样片的介电性能, 结果表明随着煅烧温度的提高, 样片的介电常数出现先增大后减小的趋势, 同时介电损耗出现先降低后增长的趋势。分析其原因, 当煅烧温度较低时, 球形二氧化钛的单晶粒未充分生长, 存在孔隙率高等缺陷, 使得介电常数较低、介电损耗较高。然而, 当煅烧

温度过高时, 易出现球形填料之间的粘连, 形成孔隙、界面等缺陷, 从而导致介电性能恶化。

另外, 由于无机填料与有机树脂之间的界面性质存在较大差异, 使得其与有机树脂之间相容性差, 难以实现紧密的结合, 这往往是导致复合材料介电损耗高的原因。因此, 研究了表面改性处理对填料的介电性能的影响规律, 结果如图 9d 所示。随着改性剂用量的提高, 样片的介电常数呈现先增大后减小的趋势, 介电损耗呈现先减小后增大的趋势。当改性剂用量较低时, 接枝效率低, 未有效改善复合材料的相容性问题。然而, 当改性剂过量时, 偶联剂水解产生的硅醇易产生自缩合形成网络状物质, 使得填料被包裹, 不易分散。该结论可由以下实验现象证明: 改性过程中若改性剂用量过多时, 会产生大量的泡沫漂浮物。

介电性能的温度稳定性是另外一个影响 PCB 板实际应用性能的关键指标^[27]。 α 即介电常数的温度系数, 理想的介质材料 α 应该趋于 0, 但通常来说, 介电常数越高的材料, 其 α 数值往往越大。如图 9e 所示, 纯 TiO_2 填料所制备复合材料样片的 α 为 $-791 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 作为数字参考, $\alpha < |200| \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 或更低可认为较好, 而在实际应用中 $\alpha < |400| \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 在可接受范围内。为了降低材料的 α , 通常采用掺杂具有正 α 参数的材料(如 Al_2O_3 以及一些微波介质陶瓷)来调控复合材料的 α 。当 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 质量比为 2:8 时, 复合材料的 α 降至 $-405 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 但由于 Al_2O_3 的介电常数较低(9~10), 导致复合材料的综合介电常数降低到 10 左右; 继续增加 Al_2O_3 的掺杂量到 30%, 复合填料的 α 降至 $-206 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 左右, 同时介电常数降低至 7~8。此外, 还有一些特殊应用需要关注复合材料的介电损耗温度系数(α), 在研究中发现随着 Al_2O_3 复合比例的提高, 复合填料的介电损耗整体降低, 且其介电损耗温度稳定性得到极大地提高(图 9f)。

为了验证所制备的系列微米级球形填料应用于 PCB 板的实际性能, 使用其作为原材料与 PTFE 树脂复合, 采用挤出-压延工艺制成了半固化片, 并最终制备成了如图 4a 所示的 PCB 板。参照 IEC 61189-2-721:2015 标准, 测试了复合基板在 $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, 10 GHz 下的高频介电性能。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合比例为 2:8 的样品作为填料时, 所制备的复合基板综合性能优异: $D_k=10.2$ 、 $D_f=0.0019$ 、 $\alpha=-405 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 其在航空航天、5G 通信及电子对抗领域具有广阔的应用前景。

3 结论

通过水热法合成了纳米级二氧化钛前驱体, 并通过特殊的球化工艺制备了微米级球形二氧化钛填充材料。所制备的球形二氧化钛粒度分布均匀, 具有高的球形度。通过调控硅烷偶联剂的添加比例及水解条件, 对二氧化钛填料进行了表面改性处理, 有效改善了无机填料与有机树脂之间的相容性。通过复合 Al_2O_3 有效调控了 TiO_2 填料的综合介电性能, 当 Al_2O_3 的质量分数为 20% 时, 所制备复合基板综合性能优异: 在 $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, 10 GHz 下的 $D_k=10.2$, $D_f=0.0019$, $\alpha=-405 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 该产品满足高频高介电 PCB 板的实际应用需求。

参考文献:

- [1] 姚晓刚, 彭海益, 林慧兴. 微波复合基板研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 957–965.
YAO Xiaogang, PENG Haiyi, LIN Huixing. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(4): 957–965.
- [2] 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.
- [3] KUANG K, KIM F, CAHILL S S. RF and microwave microelectronics packaging[M]. Boston MA: Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
- [4] SUBODH G, DEEPU V, MOHANAN P, et al. Polystyrene/ $\text{Sr}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ composites with low dielectric loss for microwave substrate applications[J]. Polym Eng Sci, 2009, 49(6): 1218–1224.
- [5] XIANG F, WANG H, YAO X. Dielectric properties of $\text{SrTiO}_3/\text{POE}$ flexible composites for microwave applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(8–9): 3093–3097.
- [6] DRISHYA V, UNNIMAYA A N, NAVEENRAJ R, et al. Preparation, characterization, and dielectric properties of PP/CaTiO_3 composites for microwave substrate applications[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2016, 13(5): 810–815.
- [7] RAJESH S, MURALI K P, PRIYADARSINI V, et al. Rutile filled PTFE composites for flexible microwave substrate applications[J]. Mater Sci Eng B, 2009, 163(1): 1–7.
- [8] RAJESH S, MURALI K P, RATHEESH R. Preparation and characterization of high permittivity and low loss PTFE/ CaTiO_3 microwave laminates[J]. Polym Compos, 2009, 30(10): 1480–1485.
- [9] MURALI K P, RAJESH S, PRAKASH O, et al. Comparison of alumina and magnesia filled PTFE composites for microwave substrate applications[J]. Mater Chem Phys, 2009, 113(1): 290–295.
- [10] 张维维, 陆晨, 应国兵, 等. AIN 表面处理及级配填充对覆铜板绝缘层性能的影响规律与机制研究[J]. 无机材料学报, 2021, 36(8): 847–855.
ZHANG Weiwei, LU Chen, YING Guobing, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2021, 36(8): 847–855.
- [11] ZHANG W W, LU C, GE M N, et al. Surface modified and gradation-mixed Al_2O_3 as an effective filler for the polyphenylene oxide (PPO) insulative layer in copper clad laminates[J]. J Mater Sci

- Mater Electron, 2020, 31(23): 21602–21616.
- [12] JAMES N K, RAJESH S, MURALI K P, et al. Preparation and microwave characterization of BaWO₄ filled polytetrafluoroethylene laminates for microwave substrate applications[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2010, 21(12): 1255–1261.
- [13] THOMAS S, DEEPU V, UMA S, et al. Preparation, characterization and properties of Sm₂Si₂O₇ loaded polymer composites for microelectronic applications[J]. Mater Sci Eng B, 2009, 163(2): 67–75.
- [14] JOSE J P, MHETAR V, CULLIGAN S, et al. Cross linked polyethylene/TiO₂ nanocomposites: Morphology, polymer/filler interaction, mechanics and thermal properties[J]. Sci Adv Mat, 2013, 5(4): 385–397.
- [15] CAZAN C, ENESCA A, ANDRONIC L. Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites[J]. Polymers, 2021, 13(12): 2017.
- [16] BIAN W C, YAO T, CHEN M, et al. The synergistic effects of the micro-BN and nano-Al₂O₃ in micro-nano composites on enhancing the thermal conductivity for insulating epoxy resin[J]. Compos Sci Technol, 2018, 168: 420–428.
- [17] BERBERICH L J, BELL M E. The dielectric properties of the rutile form of TiO₂[J]. J Appl Phys, 1940, 11(10): 681–692.
- [18] XU J, AKISHIGE Y. KF-doped BaTi₂O₅ ferroelectric ceramics by solid-state reaction of KF and sol-gel-derived BaTi₂O₅ powders[J]. Appl Phys A, 2007, 90(1): 153–157.
- [19] HADJIVANOV K I, KLISSURSKI D G. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts[J]. Chem Soc Rev, 1996, 25(1): 61.
- [20] 孙静, 高濂, 郭景坤. SiC 粉体表面及其浆料流变性质研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(3): 426–430.
- SUN Jing, GAO Lian, GUO Jingkun. J Inorg Mater (in Chinese), 2000, 15(3): 426–430.
- [21] 王刚, 王克亮, 逯春晶, 等. 二氧化硅颗粒表面硅烷化对其润湿性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 905–909.
- WANG Gang, WANG Keliang, LU Chunjing, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 905–909.
- [22] 张超, 杨辉, 郭兴忠. 乙烯基三乙氧基硅烷表面改性锑掺杂氧化锡制备隔热浆料[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(1): 17–21.
- ZHANG Chao, YANG Hui, GUO Xingzhong. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(1): 17–21.
- [23] YAO X G, PENG H Y, GU Z Y, et al. Polyphenylene oxide/Ca_{0.7}La_{0.2}TiO₃ microwave composite substrate[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(5): 493–498.
- [24] 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(7): 53–60.
- [25] LUO F C, TANG B, FANG Z X, et al. Effects of coupling agent on dielectric properties of PTFE based and Li₂Mg₂TiO₆ filled composites[J]. Ceram Int, 2019, 45(16): 20458–20464.
- [26] LI Z T, YUAN Y, YAO M H, et al. Synthesis and characterization of PTFE/(Na_xLi_{1-x})_{0.5}Nd_{0.5}TiO₃ composites with high dielectric constant and high temperature stability for microwave substrate applications[J]. Ceram Int, 2019, 45(17): 22015–22021.
- [27] LI C C, XIANG H C, XU M Y, et al. Li₂AGeO₄ (A=Zn, Mg): Two novel low-permittivity microwave dielectric ceramics with olivine structure[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(4): 1524–1528.