

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПТФЭ МАТРИЦЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ
ДИОКСИДА ТИТАНА РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ**

Сосунов А.М.*, Комлев А.Е., Алтынников А.Г., Платонов Р.А., Кудрявцева Д.А.

**Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина)**

***3xempl@gmail.com**

Технология печатных плат является наиболее распространённой в современном электронном приборостроении. Платы для СВЧ диапазона частот изготавливают на основе фольгированных композитных материалов, в частности, на основе политетрафторэтилена. В данный момент отечественное производство подобного класса материалов отсутствует. Информация, касающаяся зарубежной технологии изготовления материала и влияния наполнителя на характеристики композитного материала, является закрытой. Поэтому актуальной задачей является поиск и исследование свойств композитных материалов для СВЧ применения со свойствами аналогичными зарубежным аналогам.

Ключевые слова: СВЧ материалы, диэлектрический композит, политетрафторэтилен, диоксид титана.

**INVESTIGATION OF THE ELECTROPHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON A PTFE MATRIX WITH AN ADDITION
OF TITANIUM DIOXIDE OF VARIOUS CRYSTAL STRUCTURE**

Sosunov A.M., Komlev A.E., Altynnikov A.G., Platonov R.A., Kudryavtseva D.A.

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

The technology of printed circuit boards is the most common in modern electronic instrumentation. Manufacturing of microwave frequency range boards is based on foil composite materials, in particular, polytetrafluoroethylene. At the moment, there is no local production of such materials. Information about foreign manufacturing technology of this material and the influence of the filler on the characteristics of the composite material is closed. Therefore, an actual task is to search and study properties of composite materials for microwave applications with properties similar to foreign analogues.

Keywords: microwave materials, dielectric composite, polytetrafluoroethylene, titanium dioxide.

Введение

Диэлектрические материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. С точки зрения микроэлектроники композиционные диэлектрические материалы являются одним из базовых материалов в технологии изготовления печатных плат СВЧ диапазона [4–7]. В виду специфики разработки СВЧ устройств возникает ряд требований к электрофизическим параметрам (в частности, диэлектрическая постоянная (ϵ_r), тангенсам угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$), проводимости металлизированной поверхности и т. д.) композитных диэлектриков. Большая часть фольгированных диэлектрических ламинатов, доступных на мировом рынке, изготавливается на основе политетрафторэтилена (фторопласт-4, ПТФЭ). В качестве диэлектрической матрицы композитного материала, как правило, используются различные смолы и полимерные диэлектрики. В частности, широкое применение находит политетрафторэтилен (ПТФЭ), благодаря таким свойствам как высокая температура плавления,

что позволяет проводить технологические операции поверхностного монтажа электронных элементов и компонентов на печатную плату устройства, а также низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь в широком диапазоне частот. Подтверждением этому является использование ПТФЭ в сериях СВЧ ламинатов, выпускаемых компаниями Rogers Inc. и Taconic, являющихся крупнейшими производителями материалов для изготовления СВЧ печатных плат [8–10]. Одним из способов изменения величины ϵ_r является введение керамических порошков с более высокой диэлектрической постоянной в матрицу ПТФЭ, в частности диоксид титана, титанат стронция, диоксид кремния и т. д.

В данной работе проведено исследование свойств композитного материала на основе ПТФЭ с добавками порошков TiO_2 различной кристаллической структуры, а именно рутил и анатаз при различной концентрации. В частности, исследованы диэлектрическая постоянная и уровень диэлектрических потерь на частотах 8–12 ГГц, а также механические свойства композитного материала на основе ПТФЭ. Отмечено различие механических свойств и диэлектрической постоянной в зависимости от кристаллической структуры вводимой добавки.

Изготовление экспериментальных образцов

Неметаллизированные образцы композитного материала для проведения исследований были изготовлены блочным способом по технологии холодного прессования. Для изготовления был использован фторопласт Ф-4Т25 производства АО «ГаллоПолимер Пермь» с размером частиц 25 мкм и порошок оксида титана типа ОСЧ-7-3 различной кристаллической модификации с размером частиц 45–46 мкм.

В процессе транспортировки и хранения исходного материала на поверхности частиц порошка ПТФЭ может конденсироваться влага, поэтому порошок перед смешиванием и прессованием должен быть или термостатирован при температуре не ниже 21 °С в течение 24 ч или высушен в сушильном шкафу. В рамках данной работы при изготовлении образцов компоненты подготавливались в сушильном шкафу АРСМЗ 009.000 при температуре (150±10) °С до достижения уровня влажности не более 0,02 %.

Композицию Ф-4ТМ и оксида титана готовили на лабораторном смесителе из нержавеющей стали. Смеситель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат вместимостью 2 л с трёхъярусной пропеллерной мешалкой верхнеприводного типа. Частота вращения вала 800 об/мин. Компоненты смеси порциями загружали в смеситель при вращающейся мешалке через верхние лючки. Перед смешением необходимые навески фторопласта и наполнителя захлаживали до температуры минус 20 °С. Для снятия статического заряда, возникающего при перемешивании, аппарат заземляли. Время смешивания составляло 20 мин.

Из полученной композиции на холоде прессовали пластину. Для этого навеску композиции массой 55 г пропускали через рыхлитель с сеткой 2Н. Затем равномерно распределяли в пресс-форме с внутренними размерами (130×100×50) мм³ и прессовали при давлении (300±25) кгс/см² с выдержкой 1 минута на гидравлическом прессе ГМС-50. Полученную пластину размерами (130×100×2) мм³ загружали в термопечь с циркуляцией воздуха при температуре 200 °С, затем температуру поднимали со скоростью

1 °С/мин до 360 °С, и выдерживали в течении 6 ч. с последующим медленным охлаждением (не более 1 °С/мин) до 200 °С. После этого пластину выгружали в асбестовое одеяло и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. В рамках работы был изготовлен целый ряд образцов с различным содержанием добавок керамического наполнителя, фотографии которых, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рис. 1).

Исследовались поперечные срезы экспериментальных образцов композитного материала. Структура образцов равномерная, поры отсутствуют. Видно, что с увеличением концентрации диоксида титана начинает проявляться мозаичность структуры, приводящая к ухудшению механических свойств.

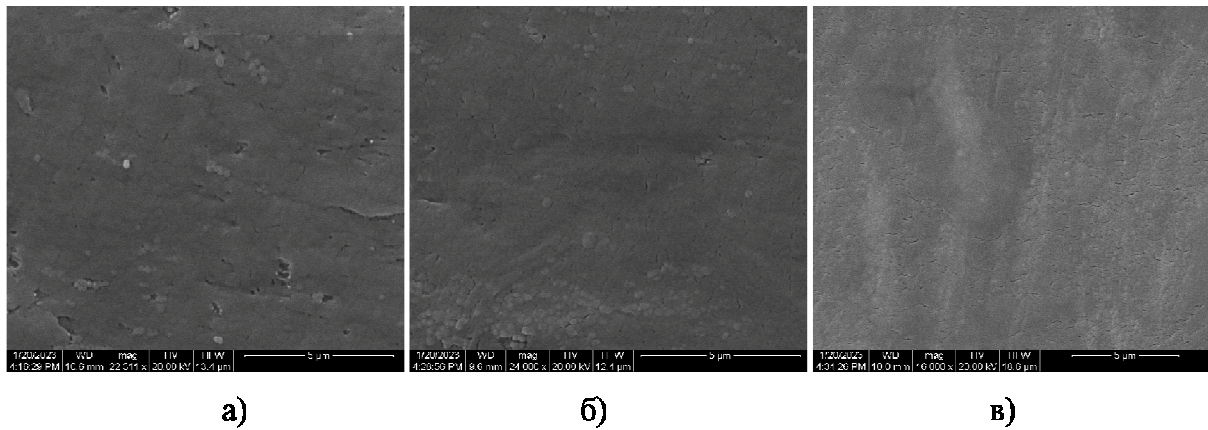


Рис. 1. Структура среза изготовленных экспериментальных образцов с содержанием диоксида титана: а) 5 %; б) 10 %; в) 15 %

Методика измерений

Исследование электрофизических параметров материалов осуществлялось при помощи метода Николсона–Росса–Вейра [11, 12]. Этот метод предполагает измерение S-параметров волноводной линии передачи, включающей исследуемый материал. С помощью пересчета S-параметров была получена диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Измеренные параметры рассеяния линии передачи могут быть записаны как функция коэффициента отражения (Γ), который содержит импеданс неизвестной среды, и как функция коэффициента передачи (T), содержащий постоянную распространения неизвестной среды:

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2\Gamma^2}, S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{1-\Gamma^2\Gamma^2} \quad (1)$$

Коэффициент отражения может быть выражен следующим выражением:

$$\Gamma = K \pm \sqrt{K^2 - 1}, \quad (2)$$

где параметр $K = (S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1) / 2S_{11}$ – является функцией S-параметров. Стоит отметить, что знак в формуле (2) характеризуется неоднозначностью знака и определяется из значения модуля коэффициента отражения $|\Gamma| \leq 1$. Если необходимо оценить только диэлектрическую и магнитную проницаемость, то выбор знака неважен, поскольку эти параметры являются произведением импеданса среды, а также ее постоянной распространения, и правильный знак всегда восстанавливается [13].

Коэффициент передачи вычисляется исходя из следующего выражения:

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} - S_{21})\Gamma} \quad (3)$$

Магнитная проницаемость вычисляется, согласно выражению:

$$\mu_r = \frac{1 + \Gamma}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}} \quad (4)$$

где λ_0 – длина волны в свободном пространстве, λ_c – критическая длина волны в волноводе, Λ – постоянная распространения, которая может быть получена путем применения натурального логарифма к комплексной переменной коэффициента передачи T .

$$\frac{1}{\Lambda^2} = \left(\frac{\mu_r \epsilon_r}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right) = - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2, \quad (5)$$

где L – длина исследуемого образца, ϵ_r – диэлектрическая проницаемость исследуемого материала.

Выражение для диэлектрической проницаемости принимает вид:

$$\epsilon_r = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 \right). \quad (6)$$

Алгоритм расчета комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости был реализован в среде MatLab.

Измерительный стенд на основе ВАЦ Планар Кобальт С4420 использовался для определения электрофизических параметров материалов в рабочем диапазоне волновода стандарта WR90 с поперечным размером $22,90 \times 10,16$ мм². В состав макета входит пара коаксиально-волноводных переходов и измерительная ячейка, представляющая собой отрезок волновода четверть длины волны, в которую помещается исследуемый образец.

Анализ результатов

В природе диоксид титана встречается в трех различных кристаллических модификациях, соответствующих трем разным кристаллическим структурам, стабильным при обычных температурах: рутил, анатаз (или октаэдрит) и брукит. Данные модификации отличаются между собой такими параметрами как плотность, коэффициент преломления, диэлектрическая постоянная и т. д. В связи с этим целесообразно провести исследования свойств композитных материалов, изготовленных с использованием различных кристаллических модификаций. Был изготовлен ряд экспериментальных образцов с 5 %, 15 % и 20 % содержанием диоксида титана с кристаллической структурой рутил и анатаз. Результаты измерения диэлектрической постоянной данных образцов приведены на рис. 2. Экспериментальные исследования показывают, что величина диэлектрической постоянной у композита на основе ПТФЭ и анатаза значительно выше, чем у композита, изготовленного с рутилом.

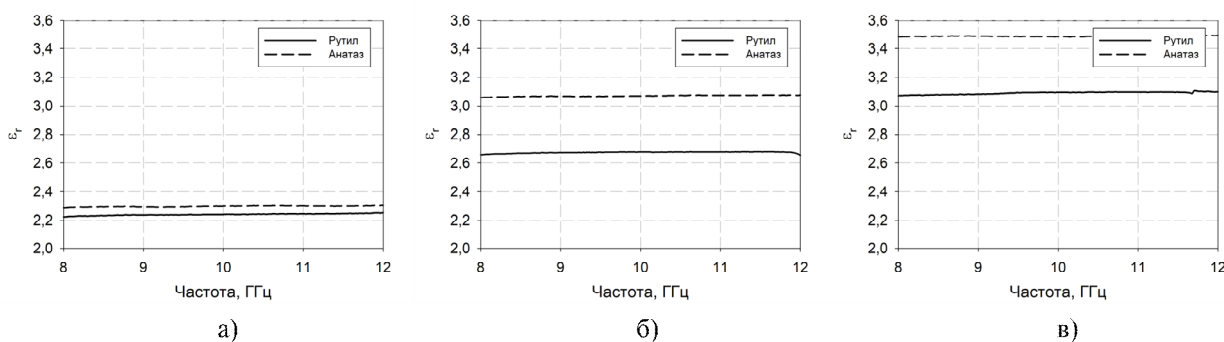


Рис. 2. Частотные зависимости величины диэлектрической постоянной образцов композитного материала с 5 % (рис. а), 15 % (рис. б) и 20 % (рис. в) с содержанием диоксида титана с различной кристаллической фазой

Результаты исследования механических свойств исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства исследуемых материалов

Кристаллическая структура TiO_2	Процентное содержание TiO_2 в композите, %	Плотность, г/см ³	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
Рутил	5	2,129	21,4	287
Анатаз	5	2,2	31,3	337
Рутил	15	2,087	19,3	273
Анатаз	15	2,273	25,5	307
Рутил	20	2,065	18,2	280
Анатаз	20	2,293	21,8	300

Анализ экспериментальных результатов показывает, что использование керамической добавки диоксида титана модификации анатаз позволило достичь больших значений диэлектрической постоянной без существенного ухудшения механических свойств.

Заключение

В ходе работы были изготовлены экспериментальные образцы диэлектрического композитного материала на основе ПТФЭ с добавлением диоксида титана различной кристаллической структуры. Методом Николсона-Росса-Вейра было проведено экспериментальное исследование электрофизических параметров изготовленных образцов, а именно диэлектрической постоянной и величин тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот 8–12 ГГц. Помимо этого, было исследовано влияние добавок диоксида титана на механические свойства композитного материала. Показано, что при одинаковых процентных содержаниях, добавление TiO_2 с кристаллической структурой анатаз ведет к большему увеличению значения диэлектрической проницаемости композитного материала по сравнению с использованием добавки диоксида титана с кристаллической структурой рутил. Отмечено, что при малом процентном содержании добавки диоксида титана (5–10 %) наблюдается отличие в механических свойствах композитного материала в зависимости от кристаллической структуры добавки. При большем увеличении (до 20 %) разница в механических свойствах исследованных образцов была минимальна.

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-01438-22-07 от 28 октября 2022 года (FSEE-2022-0019).

Библиография

1. Zou K. et al. Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage // *Materials Research Bulletin*. 2019. V. 113. P. 190–201.
2. Shi R. et al. Flexible and transparent capacitive pressure sensor with patterned microstructured composite rubber dielectric for wearable touch keyboard application // *Science China Materials*. 2018. V. 61, N 12. P. 1587-1595.
3. Xie J. et al. Research progress of high dielectric constant zirconia-based materials for gate dielectric application // *Coatings*. 2020. V. 10, N 7. P. 698.
4. Belous A. et al. Microwave composite dielectrics based on magnesium titanates // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. V. 27, N 8-9. P. 2963–2966.
5. Castles F. et al. Microwave dielectric characterisation of 3D-printed BaTiO₃/ABS polymer composites // *Scientific reports*. 2016. V. 6, N 1. P. 1–8.
6. Peng R. et al. High-performance microwave dielectric composite ceramics sintered at low temperature without sintering-aids // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. V. 831. P. 154878.
7. Nikitin A.A. et al. Electromagnonic crystals based on ferrite–ferroelectric–ferrite multilayers // *IET Microwaves, Antennas & Propagation*. 2020. V. 14, N 12. P. 1304–1309.
8. Paillard M. et al. Multilayer RF PCB for space applications: technological and interconnections trade-off // *2005 European Microwave Conference. IEEE*. 2005. V. 3. P.1642.
9. Ye Y., Guo T. L. Hole metallisation technology for microwave printed circuit board // *Transactions of the IMF*. 2009. V. 87, N 4. P. 217–220.
10. Fuscaldo W. et al. Broadband Dielectric Characterization of High-Permittivity Rogers Substrates via Terahertz Time-Domain Spectroscopy in Reflection Mode // *Applied Sciences*. 2022. V. 12, N 16. P. 8259.
11. Luukkonen O., Maslovski S.I., Tretyakov S.A. A stepwise Nicolson–Ross–Weir-based material parameter extraction method // *IEEE antennas and wireless propagation letters*. 2011. V. 10. P. 1295–1298.
12. Rothwell E.J. et al. Analysis of the Nicolson-Ross-Weir method for characterizing the electromagnetic properties of engineered materials // *Progress In Electromagnetics Research*. 2016. V. 157. P. 31–47.
13. Arslanagić S. et al. A Review of the Scattering-Parameter Extraction Method with Clarification of Ambiguity Issues in Relation to Metamaterial Homogenization. *IEEE Antennas Propag. Mag.* 2013. V. 55. P. 91–106.