

聚苯醚/钙镧钛微波复合基板

姚晓刚, 彭海益, 顾忠元, 何飞, 赵相毓, 林慧兴

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201899)

摘要: 微波复合基板兼具树脂基体的高韧性和陶瓷填料优异的介电和热学性能, 是航空航天、电子对抗、5G 通讯等领域的关键材料。本工作采用螺杆造粒与注塑成型相结合的新技术制备了聚苯醚(简称为 PPO)为基体、钙镧钛($\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$, 简称为 CLT)陶瓷为填料的新型微波复合基板, 并对基板的显微结构、微波介电性能、热学性能和力学性能进行表征。结果表明, 采用这种新技术制备的微波复合基板组成均匀且结构致密。随着 CLT 陶瓷的体积分数从 0 增大至 50%, 基板的介电常数从 2.65 提高到 12.81, 介电损耗从 3.5×10^{-3} 降低至 2.0×10^{-3} (@10 GHz); 同时热膨胀系数从 $7.64 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 显著降低至 $1.49 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 热导率从 $0.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 提高至 $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 此外抗弯强度从 97.9 MPa 提高至 128.7 MPa。填充体积分数 40% CLT 陶瓷的复合基板综合性能优异: $\epsilon_r=10.27$, $\tan\delta=2.0 \times 10^{-3}$ (@10 GHz), $\alpha=2.91 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\lambda=0.47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\sigma_b=128.7 \text{ MPa}$, 在航空航天、电子对抗、5G 通信等领域具有良好的应用前景。

关键词: 注塑成型; 微波复合基板; 介电性能; 聚苯醚

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Polyphenylene Oxide/ $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ Microwave Composite Substrate

YAO Xiaogang, PENG Haiyi, GU Zhongyuan, HE Fei, ZHAO Xiangyu, LIN Huixing

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

Abstract: Microwave composite substrates are the key materials in the fields of aerospace, electronic countermeasure and 5G communication, *etc.*, as they have combined high toughness of resin matrix and excellent dielectric and thermal properties of ceramic filler. Here, a new category of microwave composite substrates with polyphenylene oxide (PPO) as matrix and $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (CLT) ceramic as filler were prepared by a novel technology which combined screw granulating and injection molding. The microstructure, microwave dielectric properties, thermal and mechanical properties of the substrates were characterized. The results show that such microwave composite substrates prepared by this technology maintain homogeneous composition and compact structure. As volume fraction of CLT ceramic increases from 0 to 50%, the dielectric constant of the substrate increases from 2.65 to 12.81 and the dielectric loss decreases from 3.5×10^{-3} to 2.0×10^{-3} (@10 GHz). Meanwhile, coefficient of thermal expansion (CTE) of the substrate significantly decreases from $7.64 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ to $1.49 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ and the thermal conductivity increases from $0.19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Additionally, bending strength of the substrate is improved from 97.9 MPa to

收稿日期: 2021-04-02; 收到修改稿日期: 2021-08-19; 网络出版日期: 2021-10-21

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

Natural Science Foundation of Shanghai (19ZR1421900); Science and Technology Innovation Action of Shanghai (19511107500)

作者简介: 姚晓刚(1985-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: yaoxiaogang@mail.sic.ac.cn

YAO Xiaogang (1985-), male, PhD, associate professor. E-mail: yaoxiaogang@mail.sic.ac.cn

通信作者: 林慧兴, 研究员. E-mail: huixinglin@mail.sic.ac.cn

LIN Huixing, professor. E-mail: huixinglin@mail.sic.ac.cn

128.7 MPa. The PPO/CLT composite substrate filling with 40% CLT (in volume) ceramic exhibits excellent properties: $\epsilon_r=10.27$, $\tan\delta=2.0\times 10^{-3}$ (@10 GHz), $\alpha=2.91\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, $\lambda=0.47\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\sigma_s=128.7\text{ MPa}$, so that it has good application prospects in aerospace, electronic countermeasure, 5G communication and other fields.

Key words: injection molding; microwave composite substrate; dielectric properties; polyphenylene oxide

进入 21 世纪以来, 我国的微波通信技术得到了迅猛发展。日益增长的通信需求和铺天盖地的数据传输亟需更高的通信频率和更宽的通信频带, 新一代微波通信已步入超高频阶段(3~30 GHz)。与此同时, 小型化、轻量化、高性能、高可靠性是新一代微波器件、系统、装备的重要发展趋势, 对高介电、低损耗的微波基板提出了迫切的需求^[1]。

以低损耗树脂为基体, 介质陶瓷、玻纤(布)、熔融石英等无机功能组分为填料组成的微波复合基板兼具树脂的高韧性、低密度、可加工性和无机填料优异的介电、热学性能等优点, 是微波通信领域的关键材料^[2-4]。目前, 高性能的高介电常数($\epsilon_r>10.0$)微波复合基板主要被美国的 Rogers 公司垄断, 其典型产品有 RO3010、RT6010 和 AD1000。近二十年来, 我国不断从 Rogers 公司进口这几类高性能板材, 用于航空、航天、导航、电子对抗等军用领域。在美国对我国进行技术封锁和产品禁运的背景下, 研制在超高频下(~10 GHz)具有高介电常数的国产化高性能微波复合基板对我国发展新一代微波通信技术和保障国防建设意义重大。

国内外的多个研究团队报道了高介电常数微波复合基板的研究工作。Ratheesh 等^[5]将质量分数 67% 的金红石 TiO_2 填入 PTFE 基体中, 制备的复合基板在 X 波段(8~12 GHz)具有优异的介电性能: $\epsilon_r=10.2$, $\tan\delta=2.2\times 10^{-3}$ 。Hu 等^[6]和 Jin 等^[7]分别采用 CaTiO_3 和 SrTiO_3 作为填料, 制备的 PTFE 基复合材料介电常数分别为 13.0 和 12.2, 但是介电损耗均在 4.0×10^{-3} 以上, 其主要原因是未能有效解决化学稳定性极高的 PTFE 基体和陶瓷填料之间的有机/无机界面结合问题。Zhang 等^[9]通过采用十三氟辛基三乙氧基硅烷对陶瓷粉体改性, 有效解决了 PTFE 和陶瓷的界面结合问题; 制备的 PTFE/ $\text{Na}_{1/2}\text{Nd}_{1/2}\text{TiO}_3$ ^[8] 和 PTFE/ $\text{Na}_{1/2}\text{Sm}_{1/2}\text{TiO}_3$ 复合材料具有优异的介电性能, 分别为 $\epsilon_r=9.45$, $\tan\delta=2.40\times 10^{-3}$ 和 $\epsilon_r=4.95$, $\tan\delta=1.47\times 10^{-3}$ 。

从以上报道中可以看到, 已有的高介电常数微波复合材料的树脂基体均为 PTFE, 因为 PTFE 具有极低的高频介电损耗($\tan\delta=2.0\times 10^{-4}$, 10 GHz)^[10]。然而, PTFE 也存在以下不足: 1) 介电常数低($\epsilon_r=2.1$)、密度大($\rho=2.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 不利于提高基板的介电常数

并实现轻量化的器件设计; 2) 热膨胀系数大($\alpha=1.16\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$)^[11], 通常需加入介电常数低、介电损耗更高的玻纤布, 以降低其热膨胀系数, 但不利于制备高性能的高介微波复合基板。因此, 寻找一种具有相同优异高频介电性能, 兼具密度低、热膨胀系数小等优点的聚合物基体, 是研制国产化的新型高介电常数微波复合基板的关键。

聚苯醚(PPO)是一种能够满足以上条件的重要工程塑料, 不仅密度低($\rho=1.06\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、热膨胀系数较 PTFE 更低($\alpha=7.64\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$), 而且在 10 GHz 下具有优异的介电性能($\epsilon_r=2.65$, $\tan\delta=3.8\times 10^{-3}$)^[12-16]。此外, PPO 树脂的玻璃化转变温度较低($T_g=210\text{ }^\circ\text{C}$), 更有利于成型, 是一种理想的制备高介微波复合基板的树脂基体。

本工作以 PPO 树脂为基体、高介电常数 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (CLT)陶瓷为填料, 采用螺杆造粒与注塑成型相结合的新技术, 制备不同体积分数的 CLT 陶瓷填充的 PPO 基微波复合基板; 系统研究 CLT 陶瓷填充比例的变化对 PPO/CLT 微波复合基板的显微结构、微波介电性能、热学和力学性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (CLT)陶瓷粉体制备

以 CaCO_3 、 La_2O_3 和 TiO_2 为原料, 通过固相反应法制备 CLT 陶瓷粉体。按化学计量比称取各原料, 经球磨混合、烘干后, 在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 得到 CLT 煅烧粉体。将质量分数 6% 的 PVA 水溶液加入 CLT 煅烧粉体中造粒, 然后将造粒粉体在 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 4 h, 得到 CLT 陶瓷粉体。采用行星球磨控制 CLT 陶瓷粉体的粒径。CLT 陶瓷粉体的粒径分布曲线如图 1 所示, 主要物理性能见表 1, 其中介电性能测试频率约为 3 GHz, 热膨胀系数的测试温度范围为 $30\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 热导率的测试温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 PPO/CLT 微波复合基板制备

采用偶联剂 KH550 对 CLT 陶瓷粉体表面改性, 用量为陶瓷粉体质量的 1.0%。将一定重量的 PPO 树脂和改性后的 CLT 陶瓷粉体按表 2 中的组成加入

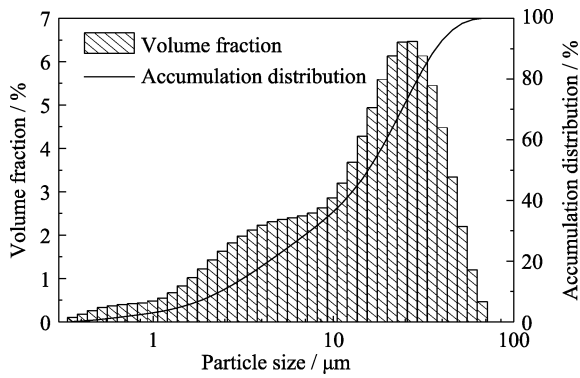


图 1 CLT 陶瓷粉体的粒径分布曲线
Fig. 1 Particle size distribution curve of CLT ceramic powders

表 1 CLT 陶瓷的主要物理性能

Table 1 Key physical properties of CLT ceramic

$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	ϵ_r	$\tan\delta$	$\alpha/(\times 10^{-5}, \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
4.38	125.0	7.4×10^{-4}	10.44	2.95

表 2 PPO/CLT 微波复合基板的组成

Table 2 Compositions of PPO/CLT microwave composite substrates

No.	PPO/(in mass)	CLT/(in mass)	CLT/(in volume)
1#	59.7	40.3	15.0
2#	36.6	63.4	30.0
3#	26.1	73.9	40.0
4#	19.5	80.5	50.0

双螺杆挤出机中造粒, 然后在 210 °C 注塑成型、脱模冷却后得到 PPO/CLT 微波复合基板样品。

1.3 表征测试

采用激光粒度仪(Malvern 3000)分析 CLT 陶瓷粉体的粒径分布。采用阿基米德法测定 CLT 陶瓷和 PPO/CLT 基板的密度。同时采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi TM3030)观察基板断面的显微形貌; 采用网络分析仪(Agilent E8362B)测定 CLT 陶瓷和基板的介电性能: 其中采用 Hakki-Coleman 法测定陶瓷的介电性能, 样品为 $\phi 12\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 的圆柱体, 测试频率约为 3 GHz; 采用分离谐振腔(Split Post Dielectric Resonator, SPDR)测定基板的介电性能, 样品为 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的方片, 测试频率为 10 GHz。采用热膨胀仪(Netzsch DIL402C)和激光导热仪(LFA 467)分别测定陶瓷和基板的热膨胀系数和热导率。

2 结果与讨论

图 2 是 PPO/CLT 基板的密度与 CLT 陶瓷填充比例的关系曲线。基板的理论密度根据式(1)^[17]求得。

$$D = D_f v_f + D_m (1 - v_f) \quad (1)$$

其中 D, D_f, D_m 分别表示基板、陶瓷和树脂的密度, v_f 是陶瓷的体积分数。从图中可以看到, 随着密度更高的 CLT 陶瓷体积分数从 15% 增加至 50%, 基板的实验密度从 $1.55\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 显著提高至 $2.56\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。值得注意的是, 当 CLT 陶瓷的体积分数不超过 40% 时, 基板的实验密度接近理论密度, 相对密度均达到 98% 以上, 表明采用这种新技术制备的 PPO/CLT 复合基板具有高致密的结构。当 CLT 陶瓷的体积分数达到 50% 时, 基板的相对密度骤降, 这是因为陶瓷填充比例过高导致粉体发生团聚, 同时形成大量的有机/无机界面, 产生较多的气孔和空隙^[18]。

图 3 是 PPO/CLT 基板的断面显微形貌照片。从图 3(a~c)中可以观察到 PPO/CLT 基板均具有致密的显微结构, 且 CLT 陶瓷粉体均匀地分布在 PPO 基体中。原因包括两个方面: 一是通过螺杆造粒能够实现树脂和陶瓷之间微米级的均匀混合; 二是采用

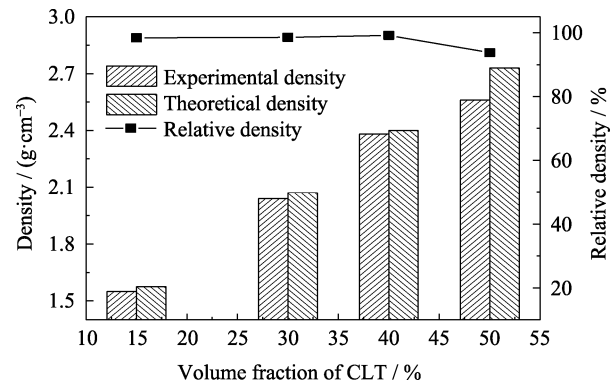


图 2 PPO/CLT 基板的密度与 CLT 陶瓷体积分数的关系曲线
Fig. 2 Relationship of the densities of PPO/CLT substrates and the volume fraction of CLT ceramic

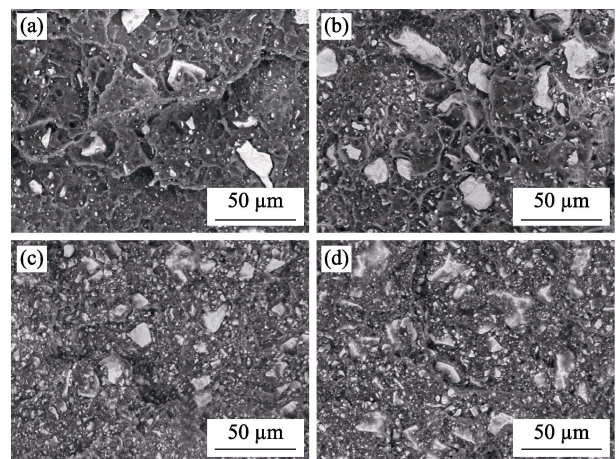


图 3 填充不同体积分数 CLT 陶瓷的 PPO/CLT 基板的断面显微形貌照片

Fig. 3 Sectional SEM images of PPO/CLT substrates filling with different volume fractions of CLT ceramic (a) 15%; (b) 30%; (c) 40%; (d) 50%

KH550 对 CLT 陶瓷粉体改性后,在陶瓷和树脂之间产生了化学键作用,增强了界面结合,通过对陶瓷粉体的表面包覆,有效阻止粉体之间的团聚,使粉体在树脂基体中的分散更均匀。当陶瓷粉体填充比例过高时,粒径较小的粉体之间不可避免地产生团聚现象,形成气孔或空隙,如图 3(d)所示,该现象正好解释了基板的相对密度在 CLT 填充比例达到 50% 时发生骤降的原因。

图 4 是 PPO/CLT 基板的介电性能随 CLT 陶瓷填充比例的变化曲线。从图 4(a)中可以看到,当 CLT 陶瓷的填充比例从 0 增加至 50%,基板的介电常数从 2.65 显著提高至 12.81。为了更详细地讨论基板介电常数的变化规律,引入几个常用的计算复合材料介电常数的模型。

Lichtenecker 模型^[6]:

$$\ln \varepsilon_r = (1 - v_f) \ln \varepsilon_m + v_f \ln \varepsilon_f \quad (2)$$

Maxwell-Wagner 模型^[19]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m \frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_f + 2v_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f - v_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)} \quad (3)$$

有效介质理论(Effective medium theory, EMT)模型^[20]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_m \left[1 + \frac{v_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{\varepsilon_m + n(1 - v_f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m)} \right] \quad (4)$$

其中, ε_r 、 ε_m 和 ε_f 分别是复合材料、树脂基体和陶瓷填料的介电常数, v_f 是填料的体积分数; n 是填料的形状因子,根据实验结果拟合得到,在本工作中 $n=0.21$ 。通过对比采用不同模型计算得到的介电常数变化曲线可以发现,当陶瓷填充比例不超过 15% 时,各模型均具有高匹配度。进一步提高陶瓷的体积分数, Lichtenecker 模型由于未考虑界面对基板介电常数的影响,计算结果与实验结果出现偏差; Maxwell-Wagner 模型仅适用于两相介电性能相似的系,而 CLT 与 PPO 介电常数相差悬殊,无法得到准确的计算结果^[11]。EMT 模型中使用了形状因子 n ,增加了模型的普适性,拟合得到的介电常数与实验值匹配较好,可以用来设计这类树脂基复合材料的介电常数。

图 4(b)是 PPO/CLT 复合基板在 10 GHz 下的介电损耗随 CLT 陶瓷体积分数的变化曲线,可以看到, PPO 在 10 GHz 下的介电损耗约为 3.5×10^{-3} ;随着 CLT 陶瓷的填充比例提高至 40%,基板的介电损耗显著降低至 2.0×10^{-3} ;进一步提高陶瓷的填充比例至 50% 时,基板的介电损耗又略微上升至 2.2×10^{-3} 。复合材料的介电损耗受本征因素和非本征因素影

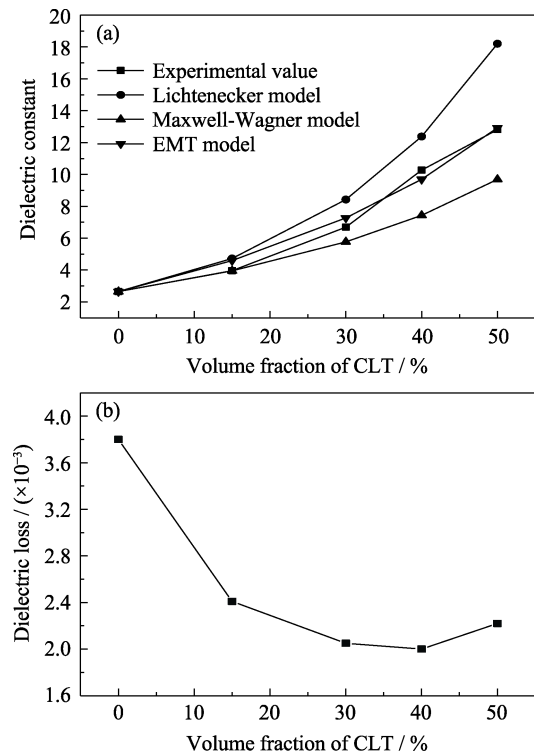


图 4 PPO/CLT 基板的介电性能随 CLT 陶瓷体积分数的变化曲线

Fig. 4 Curves of the dielectric properties of PPO/CLT substrate changed with increasing volume fraction of CLT ceramic (a) Experimental and theoretical dielectric constants; (b) Dielectric loss curves of the PPO/CLT substrates

响^[21-22],前者主要与复合材料中包含的各物相的组成和结构有关,后者则与填料的形貌和粒径、材料内部的气孔、两相界面等因素有关。CLT 陶瓷具有较低的介电损耗(7.40×10^{-4}),通过 KH550 改性后增强了陶瓷与树脂的界面结合,因此在合适的填充比例下,能显著降低基板的介电损耗。但是当陶瓷的填充比例达到 50% 时,基板内部产生的气孔和团聚的陶瓷粉体均会导致介电损耗的增加。

图 5 是 PPO/CLT 基板的热学性能随 CLT 陶瓷填充比例的变化曲线。从图 5(a)中可以看到,复合基板的实测 CTE 值比理论计算值低得多,且随着陶瓷填充比例从 0 增加至 50%,实测 CTE 值从 $7.64 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 大幅降低至 $1.49 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。原因包括两个方面:一方面,由 PPO 树脂、CLT 陶瓷组成的双组分复合材料的理论 CTE 可由下式计算^[23]:

$$\alpha_c = v_f \alpha_f + (1 - v_f) \alpha_m \quad (5)$$

式中, α_c 、 α_m 和 α_f 分别为基板、树脂基体和陶瓷填料的 CTE, v_f 是填料的体积分数,考虑到 CLT 陶瓷的 CTE 仅为 $1.04 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$,加入后必然会大幅降低基板的 CTE;另一方面,在大多数树脂基复合材料中,陶瓷填料被松弛结合和紧密结合的两种分子链包裹,

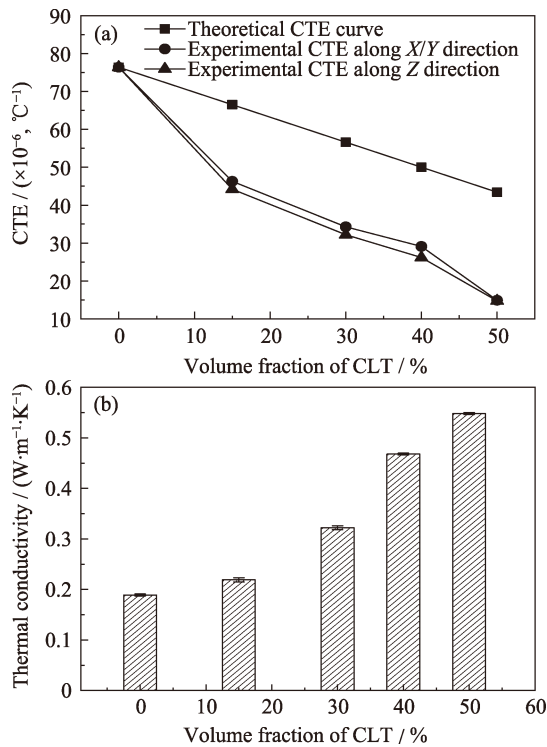


图 5 PPO/CLT 基板的热学性能随 CLT 陶瓷体积分数的变化规律

Fig. 5 Variations of thermal properties of the PPO/CLT substrates with increasing volume fraction of CLT ceramic (a) Theoretical and experimental CTE; (b) Thermal conductivity

随着填料体积分数增加, 填料的平均间距减小, 使大部分松弛结合的分子链转变成紧密结合的分子链^[9], 限制复合基板的膨胀, 从而降低了其 CTE。此外, 采用螺杆造粒结合注塑成型制备的这类“0-3”型复合基板组成均匀^[24], 使基板在 X/Y 方向和 Z 方向的热膨胀系数差异很小。

图 5(b)是 PPO/CLT 基板的热导率随 CLT 陶瓷填充比例的变化曲线。大部分树脂是热的不良导体, 热导率普遍低于 $0.30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, PPO 的热导率约为 $0.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。提高复合基板热导率的有效途径是使热导率更高的陶瓷在基板内部形成导热网络。当陶瓷的填充比例不超过 15% 时, 陶瓷颗粒之间的距离较远, 难以形成有效的导热网络, 因此基板的热导率提升不明显; 随着陶瓷填充比例提高至 30% 以上, 陶瓷颗粒之间的距离减小甚至直接接触, 较大程度地构建起导热网络, 从而使基板的热导率提高至 $0.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比纯树脂的热导率提高了约 2 倍。

图 6 是 PPO/CLT 基板的抗弯强度随 CLT 陶瓷填充比例的变化曲线, 可以看到, 纯树脂的抗弯强度约为 97.9 MPa; 随着陶瓷粉填充比例逐渐增大, 基板的抗弯强度先显著提升再骤降, 最高达到 128.7 MPa。这是因为 PPO 纯树脂为热塑性材料, 在外力作用下因发生变形而失效, 导致测试结果仅为

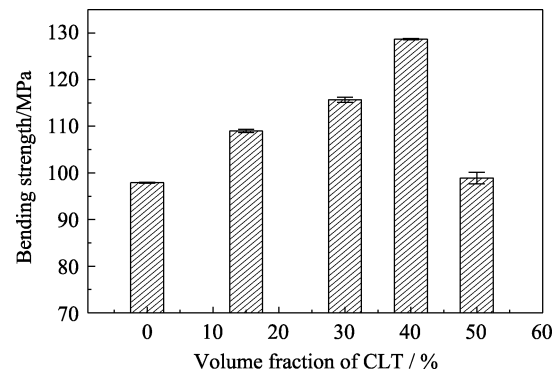


图 6 不同体积分数 CLT 陶瓷填充的 PPO/CLT 基板的抗弯强度柱状图

Fig. 6 Histogram of the bending strength of PPO/CLT substrates filling with different volume fraction of CLT ceramic

97.9 MPa; 随着陶瓷粉含量增大, 粒径小且分布均匀的陶瓷粉起到了弥散增强的作用, 从而显著提升了基板的抗弯强度, 最高可达 128.7 MPa。当陶瓷比例达到 50% 时, 基板内部出现了较多的缺陷, 为应力传输提供了通道, 导致基板强度骤降。

3 结论

采用螺杆造粒与注塑成型相结合的新技术制备了组成均匀、结构致密的 PPO/CLT 微波复合基板。随着 CLT 陶瓷填充比例增大, PPO/CLT 基板的介电常数和热导率显著提升, 介电损耗和热膨胀系数明显降低。填充 40% CLT 陶瓷的 PPO/CLT 微波复合基板综合性能优异: $\epsilon_r=10.27$, $\tan\delta=2.0\times 10^{-3}$ (@10 GHz), $\alpha=2.91\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$, $\lambda=0.47 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $\sigma_s=128.7 \text{ MPa}$, 在航空航天、电子对抗、5G 通信等领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] DONALD S F, ANDREW M S, MARK D P. Manufacturing experience with high performance mixed dielectric circuit boards. *IEEE. Trans. Adv. Pack.*, 1999, **22**(2): 153–159.
- [2] YANG C H, XING C F, ZHAO L, *et al.* Effect of Co-substitution on the sintering characteristics and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ ceramics. *Ceram. Int.*, 2018, **44**(6): 7286–7290.
- [3] BIAN J J, ZHANG X H. Structural evolution, grain growth kinetics and microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{Ti}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**(2): 599–604.
- [4] LI C, XIANG H, XU M, *et al.* Li_2AGeO_4 (A = Zn, Mg): two novel low-permittivity microwave dielectric ceramics with olivine structure. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, **38**(4): 1524–1528.
- [5] RAJESH S, MURALI K P, JANTUNEN H, *et al.* The effect of filler on the temperature coefficient of the relative permittivity of PTFE/ceramic composites. *Phys. B*, 2011, **406**(22): 4312–4316.
- [6] HU Y, ZHANG Y, LIU H, *et al.* Microwave dielectric properties of PTFE/ CaTiO_3 polymer ceramic composites. *Ceram. Int.*, 2001,

- 37(5): 1609–1613.
- [7] JIN S Q, WANG L X, WANG Z F, *et al.* Dielectric properties of modified SrTiO₃/PTFE composites for microwave RF antenna applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2015, **26(10)**: 7431–7437.
- [8] YAO M H, YUAN Y, LI E Z, *et al.* Effects of (Na_{1/2}Nd_{1/2})TiO₃ on the microstructure and microwave dielectric properties of PTFE/ceramic composites. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2018, **29(24)**: 20680–20687.
- [9] LUO F C, TANG B, YUAN Y, *et al.* Microstructure and microwave dielectric properties of Na_{1/2}Sm_{1/2}TiO₃ filled PTFE, an environmental friendly composites. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **436(1)**: 900–906.
- [10] PENG H Y, REN H S, DANG M Z, *et al.* The dimensional effect of MgTiO₃ ceramic filler on the microwave dielectric properties of PTFE/MgTiO₃ composite with ultra-low dielectric loss. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2019, **30**: 6680–6687.
- [11] REN J Q, YANG P, PENG Z J, *et al.* Novel Al₂Mo₃O₁₂-PTFE composites for microwave dielectric substrates. *Ceram. Int.*, 2021, **47(15)**: 20867–20874.
- [12] YANG K, XIN C, HUANG Y, *et al.* Effects of extensional flow on properties of polyamide-66/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blends: a study of morphology, mechanical properties, and rheology. *Sci. Polym. Eng.*, 2017, **57(10)**: 1090–1098.
- [13] IKARI S, KASHIWADE H, MATSUOKA T, *et al.* Improvement of copper plating adhesion of PPE printed wiring board by plasma treatment. *Surf. Coat. Technol.*, 2008 **202(22)**: 5583–5585.
- [14] HWANG H J, HSU S W, WANG C S. Synthesis and physical properties of low-molecular-weight redistributed poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110(3)**: 1880–1890.
- [15] GAO R, GU A, LIANG G, *et al.* Properties and origins of high-performance poly(phenylene oxide)/cyanate ester resins for high-frequency copper-clad laminates. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **121(3)**: 1675–1684.
- [16] LOMBADI M, FINO P, MONTANARO L. Influence of ceramic particle features on the thermal behavior of PPO-matrix composites. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 2014, **21(1)**: 23–28.
- [17] RAMAJO L, CASTRO M S, REBOREDO M M. Dielectric response and relaxation phenomena in composites of epoxy resin with BaTiO₃ particles. *Compos. Part A – Appl. Sci.*, 2005, **36(9)**: 1267–1274.
- [18] LUO F, TANG B, YUAN Y, *et al.* Microstructure and microwave dielectric properties of Na_{1/2}Sm_{1/2}TiO₃ filled PTFE, an environmental friendly composites. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **436(1)**: 900–906.
- [19] SUN Y Y, ZHANG Z Q, WONG C P. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer*, 2005, **46(7)**: 2297–2305.
- [20] RAO Y, QU J M, MARINIS T, *et al.* A precise numerical prediction of effective dielectric constant for polymer–ceramic composite based on effective-medium theory. *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, 2000, **23(4)**: 680–683.
- [21] IM D H, JEON C J, KIM E S. MgTiO₃/polystyrene composites with low dielectric loss. *Ceram. Int.*, 2012, **38(1)**: S191–S195.
- [22] LI B W, SHEN Y, YUE Z X, *et al.* Influence of particle size on electromagnetic behavior and microwave absorption properties of Z-type Ba-ferrite/polymer composites. *J. Magn. Mater.*, 2007, **313(2)**: 322–328.
- [23] GEORGE S, ANJANA P S, SEBASTIAN M T. Dielectric, mechanical, and thermal properties of low-permittivity polymer–ceramic composites for microelectronic applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, **7(4)**: 461–474.
- [24] SEBASTIAN M T. Polymer-ceramic composites of 0-3 connectivity for circuits in electronics: a review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, **7(4)**: 415–434.