

Influencia del Método de Procesamiento en las Propiedades Dieléctricas de Compuestos Epoxi-BaTiO₃

L. Ramajo, M.M. Reboredo, M.S. Castro

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata) Av. Juan. B. Justo 4302 (B7608FDQ) Mar del Plata, Argentina.
e-mail: lramajo@fi.mdp.edu.ar, mrebored@fi.mdp.edu.ar, mcastro@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

Los cambios en las propiedades dieléctricas de materiales compuestos epoxi-BaTiO₃ procesados a través de las técnicas de *dipping* y colada fueron estudiados analizando la influencia de cada procesamiento sobre los fenómenos de relajación y en los cambios de la constante dieléctrica. Se utilizó BaTiO₃ dopado con Nb₂O₅ y una resina epoxi comercial. El polvo dopado fue molido en un molino planetario, mientras que la resina fue diluida en tetrahidrofurano (THF) para reducir su viscosidad y facilitar el procesamiento. Los porcentajes de THF fueron de 60% p/p para los sistemas preparados por *dipping* y 9% p/p para aquellos conformados por colada. Los compuestos fueron preparados mezclando los componentes mediante un agitador mecánico y depositando una película uniforme por inmersión (*dipping*) sobre un sustrato de vidrio o por colada en moldes de vidrio. Las mediciones dieléctricas se realizaron desde 20 Hz a 1 MHz y desde 20°C a 120°C. Se observaron fenómenos de relajación generados por los dominios de la resina. En los sistemas preparados mediante *dipping* la mayor concentración de THF ayudó a reducir las frecuencias de relajación. Por último, la microestructura fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Los resultados demostraron que la incorporación del cerámico incrementó la cantidad de defectos.

Palabras clave: Propiedades dieléctricas, compuestos polímero-cerámico.

Influence of Processing Technique in the Dielectric Properties of Epoxi-BaTiO₃ Composites

ABSTRACT

Epoxy resin - BaTiO₃ composites were obtained by two different processing techniques: dipping and casting, respectively. Composite dielectric properties were studied in order to analyze the influence of each process on the relaxation phenomena and on the dielectric constant variation. Epoxy and Nb₂O₅-doped BaTiO₃ were chosen because of their good dielectric properties. Epoxy was diluted using tetrahydrofuran (THF) as solvent in order to reduce matrix viscosity and to help during mixing. Ceramic particles were milled using a planetary mill. The percentages of THF were 60% wt for systems prepared by dipping and 9% wt for those conformed by casting. The components were mixed altogether using mechanical stirring. Glass plates, previously sputtered with gold electrodes, were immersed into the composite mixture (*dipping*). Suitable glass molds were used for those composites conformed by the pouring technique. Dielectric measurements were performed from 25 Hz to 1 MHz and from 20°C to 120°C. It was found that the final materials had high permittivities and a strong dependence with filler concentration. Electrical relaxation was generated by resin dominions detected in the composites and it was influenced by temperature. Systems prepared by dipping with high THF concentration had lower relaxation frequencies. The microstructure was observed using scanning electron microscopy (SEM). It showed that higher ceramic concentration increased the defects quantity.

Keywords: Dielectric properties, polymer-ceramic composites.

1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos epoxi-BaTiO₃ se han convertido en materiales muy interesantes para ser empleados en la elaboración de elementos pasivos integrados (EPI). Éstos son esencialmente elementos bidimensionales depositados sobre la superficie del circuito, a diferencia de los capacitores tradicionales que se sueldan sobre la superficie del circuito impreso.

Los primeros EPI aparecieron en el mercado en los años 80 y desde 1995 integran una gran variedad de dispositivos electrónicos relacionados con aplicaciones multimedia tales como: teléfonos celulares y equipos de comunicaciones. Esto se debe en parte a que los componentes tradicionales están restringidos a frecuencias de trabajo inferiores a 0,5GHz por problemas físicos y a que el costo de los EPI es de 4 a 10 centavos inferior, lo que representa una reducción significativa en los costos de producción [1].

Otras ventajas de estos componentes incluyen: incremento de la densidad de los circuitos; reducción de soldaduras; mejora de propiedades eléctricas generada por la reducción de las líneas eléctricas, reducción de tiempos de ensamblado e incremento de la calidad [1].

En la actualidad el desarrollo de EPI requiere de dispositivos pasivos integrados a los sustratos epoxi, lográndose a partir de dos procedimientos [1]: la síntesis de un film cerámico para ser depositado sobre el circuito o la deposición de una película de material compuesto cerámico-polímero. Este último combina las altas constantes dieléctricas de los cerámicos con los bajos costos y procesabilidad de los polímeros. Los principales problemas de estos materiales son: las altas pérdidas de las matrices, la complejidad inherente al combinar las propiedades del cerámico con las de los polímeros, la dependencia de las capacitancias con el espesor de las películas y la cantidad, distribución y tamaño de la fase cerámica. Esto indica que la técnica de procesamiento del compuesto es una etapa crítica que requiere de matrices termorrígidas de baja viscosidad inicial [2].

Por otra parte, la cantidad de partículas requerida para obtener permitividades importantes es muy alta (superior al 30% en volumen). Sin embargo un aumento de partículas cerámicas genera problemas de procesamiento por un aumento en la porosidad de los compuestos. Este efecto se debe al incremento de la viscosidad del sistema por el agregado de partículas que ocasiona serios problemas de mezclado y posteriores complicaciones en la etapa de curado, por restringir la eliminación del aire atrapado durante la mezcla. Una solución a este problema es la incorporación de un solvente que reduzca la viscosidad empleando técnicas de procesamiento que permitan obtener películas homogéneas. No obstante, el solvente afecta los procesos de relajación del polímero y genera defectos en la etapa de curado [3].

El objetivo del presente trabajo es analizar los cambios en las propiedades dieléctricas (frecuencias de relajación y constantes dieléctricas) de materiales compuestos epoxi-BaTiO₃ empleados en circuitos integrados utilizando dos diferentes técnicas de procesamiento (*dipping* y colada).

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con la adición de 0,60% mol de Nb₂O₅ (Fluka A.G.) de grado analítico, a fin de modificar el comportamiento dieléctrico. Las materias primas fueron mezcladas en isopropanol mediante agitación a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el alcohol en estufa a 65°C hasta lograr peso constante del volumen de mezcla. Posteriormente, el polvo fue tratado térmicamente a 1350°C durante 3 horas, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/minuto. El material resultante fue molido en un molino planetario con bolas de circonia (Fritsch, Pulverisette 7) durante 1:30 horas, a fin de modificar la granulometría de partículas introducidas en los compuestos.

El análisis calorimétrico de la matriz epoxi D.E.R. 325 (Dow Chemical), agente de curado D.E.H. 24 (Dow Chemical) y solvente tetrahidrofurano (THF) en 9 y 60% p/p (THF con respecto a la resina), con diferentes fracciones de las partículas, se realizó utilizando un analizador térmico (DSC) (Shimadzu DSC-50) bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 200°C.

Los compuestos se obtuvieron a través de las técnicas de *dipping* y colada. Los procedimientos de fabricación se observan las Figuras 1 y 2. Primero, se mezcló en un agitador mecánico a 2000 rpm, durante 3 a 5 minutos la suspensión con partículas de BaTiO₃ (fracciones de 20 a 50 %v/v), solvente (9 y 60 %p/p), resina y agente de curado. Posteriormente, las mezclas con 60% de THF fueron procesadas por *dipping* (Figura 1) sobre un sustrato de vidrio metalizado con oro. El sistema con 9% p/p de THF fue colado en moldes de vidrio especialmente acondicionados (Figura 2).

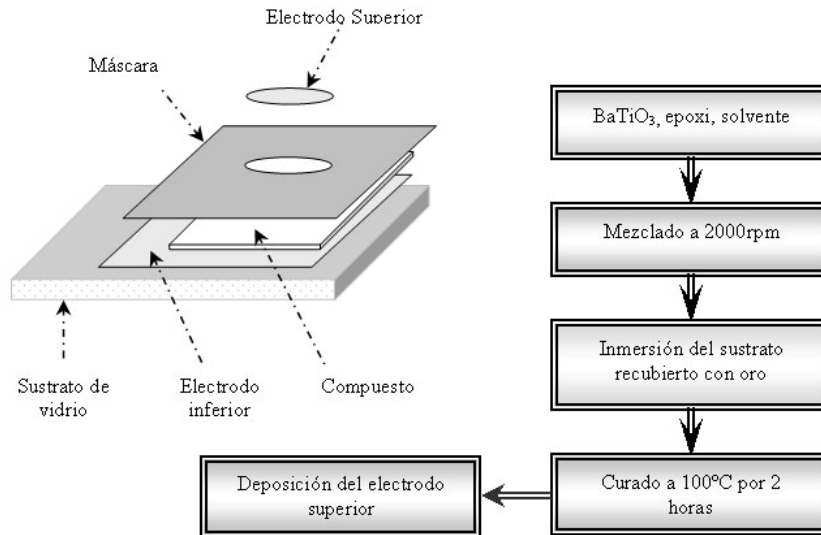


Figura 1: Procedimiento de fabricación de los compuestos epoxi-BaTiO₃ mediante dipping.

Los compuestos obtenidos por colada permanecieron 5 horas a temperatura ambiente para evaporar la mayor cantidad de solvente posible antes del curado a 100°C. Finalmente las placas fueron maquinadas en probetas de 1cm x 1cm x 0,3 cm. Sólo pudieron ser conformados especímenes de hasta 50% en volumen de BaTiO₃.

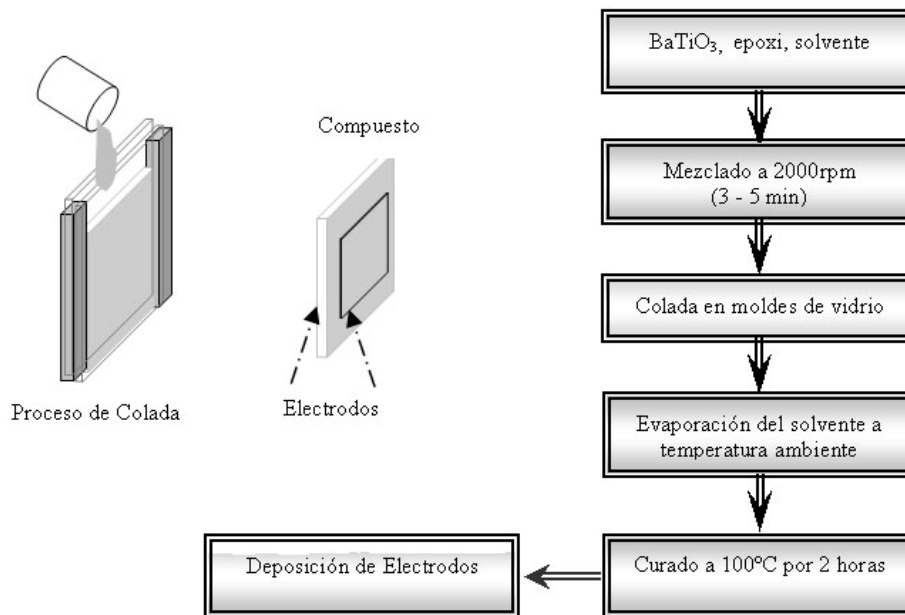


Figura 2: Procedimiento de fabricación de los compuestos epoxi-BaTiO₃ mediante colada.

La caracterización microestructural de las muestras se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio JEOL 6460LV. Las densidades de las placas coladas fueron determinadas por el método de Arquímedes, mientras que el contenido de partículas fue obtenido mediante termogravimetría para aquellos especímenes procesados por *dipping*. El análisis dieléctrico fue llevado a cabo mediante la utilización de un impedancímetro Hewlett Packard 4284A en el intervalo de frecuencias de 20Hz a 1MHz y en el intervalo de temperaturas de 20 a 120°C.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Microestructural

En la Tabla I se observan los valores de densidad teórica y experimental de los compuestos colados para diferentes cantidades de BaTiO₃. Obviamente la densidad de los compuestos aumenta al aumentar el porcentaje de BaTiO₃ agregado. Si bien la diferencia entre las densidades teóricas y experimentales se debe a la presencia de poros, los cuales provienen de las burbujas de aire generadas durante el proceso de mezclado y que quedan atrapadas al no poder escapar del sistema por la alta viscosidad [3], la porosidad se mantiene en valores bajos para todos los compuestos. Además se encontraron trazas del solvente utilizado para bajar la viscosidad inicial.

Tabla I: Valores de densidad de los compuestos obtenidos mediante la técnica de colada para diferentes concentraciones de BaTiO₃.

Fracción Volumétrica (% v/v)	Densidad Teórica* (g/cm ³)	Densidad Experimental (g/cm ³)	Porosidad (%)	Espesor de los compuestos (μm)
21	2,12	1,97	7,61	3000±200
32	2,67	2,55	4,71	3000±200
41	3,06	2,87	6,62	3000±200
50	3,54	3,27	8,26	3000±200

*Calculado por regla de las mezclas. El porcentaje de THF retenido fue menor al 2% p/p

En el caso de los compuestos obtenidos por dipping fue imposible determinar la densidad experimental debido a la adhesión a los sustratos, a la imposibilidad de obtener muestras suficientemente grandes y a los pequeños espesores de los films. En la Tabla II se observa el contenido de THF retenido en las muestras procesadas por dipping. Los compuestos con mayores fracciones de cerámico retuvieron mayor cantidad de solvente, porque los mayores porcentajes de BaTiO₃ dificultaron la liberación del THF [4]. En la misma tabla, se aprecian los valores iniciales de BaTiO₃ frente a las fracciones retenidas luego del curado y los espesores típicos de las películas. Las muestras con mayores fracciones volumétricas de partículas (58%) se mantuvieron prácticamente en su concentración inicial, aunque tuvieron mayor espesor debido al incremento de la viscosidad provocado por el cerámico lo que impidió un escurrimiento apropiado luego de su inmersión en la mezcla.

Tabla II: Contenidos de BaTiO₃ y THF retenido para compuestos con diferentes concentraciones de carga obtenidos mediante la técnica de dipping (^x determinada mediante TGA; [§] determinada mediante DSC).

BaTiO ₃ Inicial (% v/v)	BaTiO ₃ Real ^x (% v/v)	THF Retenido [§] (%)	Espesor (μm)
25	18	16	48±2
35	27	26	59±3
45	38	30	112±6
58	55	35	300±15

En la Figura 3 se observan las micrografías obtenidas mediante MEB. Las muestras (a), (b) y (c) son de compuestos obtenidos por dipping con fracciones de 27, 38 y 55 %v/v, mientras que (d), (e) y (f) son de compuestos con 32, 41 y 50 %v/v obtenidos por colada. Las figuras (a), (b) y (c) presentan regiones sin partículas con pequeñas zonas de microporosidad y con algunas aglomeraciones, no obstante se observa una distribución relativamente homogénea de partículas. La falta de material cerámico en los sistemas con mayores concentraciones de BaTiO₃ indica que no se ha alcanzado el límite de percolación y que es posible incrementar aún más el contenido de partículas. Por otra parte, las figuras (d), (e) y (f) presentan rastros de microporosidad, aglomeraciones y en algunos sistemas macroporos, lo que es coherente con las mediciones de densidad.

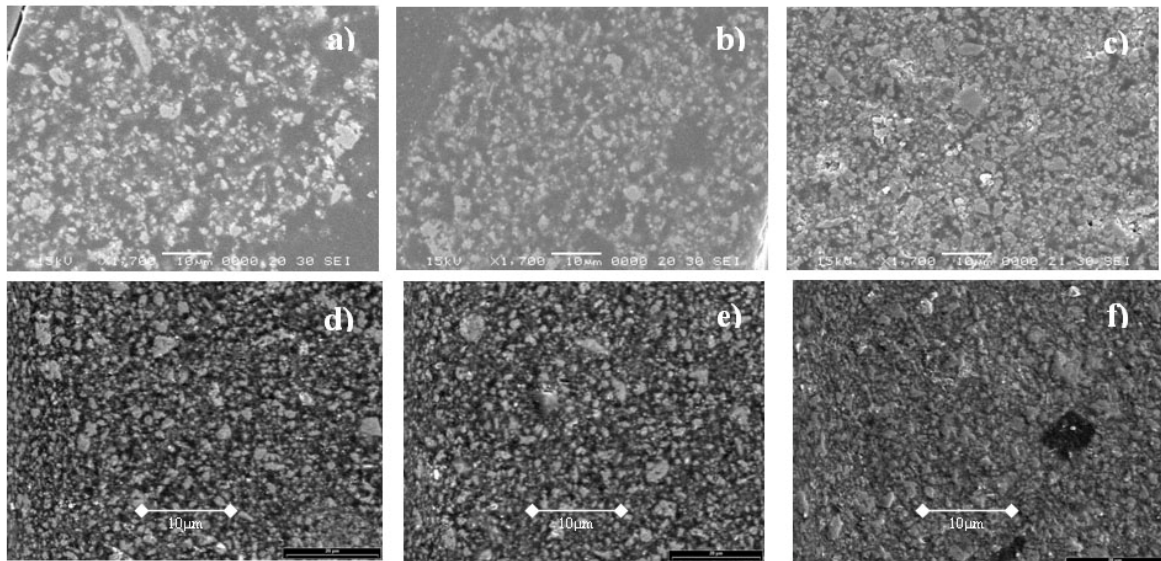


Figura 3: Micrográficas de Compuesto procesados por *dipping* con 27(a), 38(b) y 55(c) %v/v de BaTiO₃ y de muestras obtenidas por colada con 32(d), 41(e) y 50(f) %v/v de BaTiO₃.

3.2 Comportamiento Dieléctrico

En la Figura 4 se aprecian los valores de permitividad real y tangente de pérdidas en función de la frecuencia a 30°C para ambos sistemas. Tanto la permitividad como la tangente de pérdida fueron influenciadas por el contenido de partículas cerámicas y la frecuencia. Constantes dieléctricas tan altas como $42\epsilon_0$ a 1000 Hz, fueron obtenidas en los compuestos procesados por *dipping* con 55% v/v de partículas, aunque sólo se alcanzaron valores máximos de $38\epsilon_0$ en las muestras coladas. A bajas frecuencias la tangente de pérdida de los compuestos colados con alto contenido de partículas fue superior a aquella de los compuestos obtenidos por *dipping*. No obstante, el efecto se invirtió a mayores frecuencias debido a la influencia del THF en los procesos de relajación [3].

Los fenómenos de relajación fueron analizados a través del estudio de los espectros de módulo eléctrico (ecuación 1). En la Figura 5 se observan los valores de módulo real (M') y módulo imaginario (M'') para compuestos con $\approx 50\%$ v/v de BaTiO₃. Se aprecia que M' se incrementa con la frecuencia hasta alcanzar un valor constante y que incrementos en la temperatura producen una disminución del módulo real a bajas frecuencias. A su vez en el mismo intervalo de frecuencia, se desarrolla un pico en M'' que indica la presencia de procesos de relajación. Estos picos corresponden a relajaciones α que se forman a altas temperaturas ($\approx T_g$ de la resina), cuando la movilidad de las moléculas de polímero es suficientemente alta [5].

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + j.M'' \quad (1)$$

En las figuras 5 (b) y (d) se visualiza que el módulo imaginario se encuentra desplazado a menores frecuencias en las muestras procesadas por *dipping*. Este cambio se debe a los efectos del solvente, dado que el mismo incrementa la movilidad bipolar reduciendo la frecuencia de relajación [4].

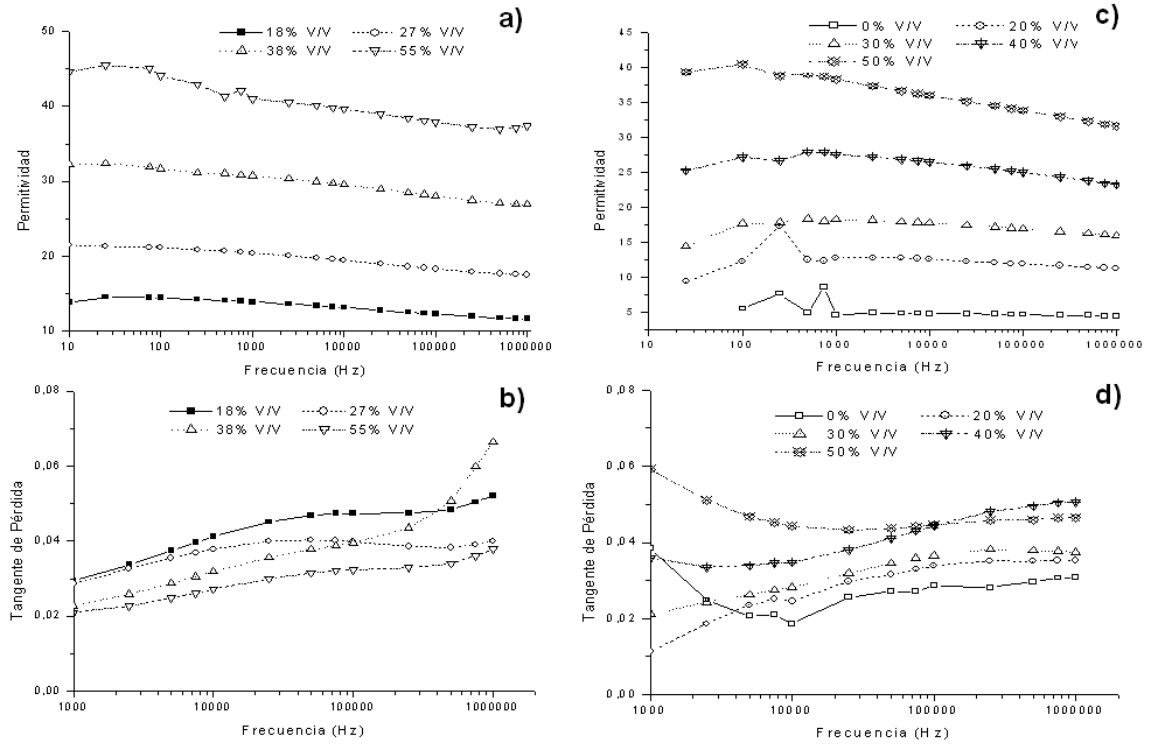


Figura 4. Curvas de permitividad (a) y (c); tangente de pérdidas (b), (d) para compuestos procesados por dipping (a, b) y colada (c, d) en función de la frecuencia y porcentaje de partículas cerámica a 30°C.

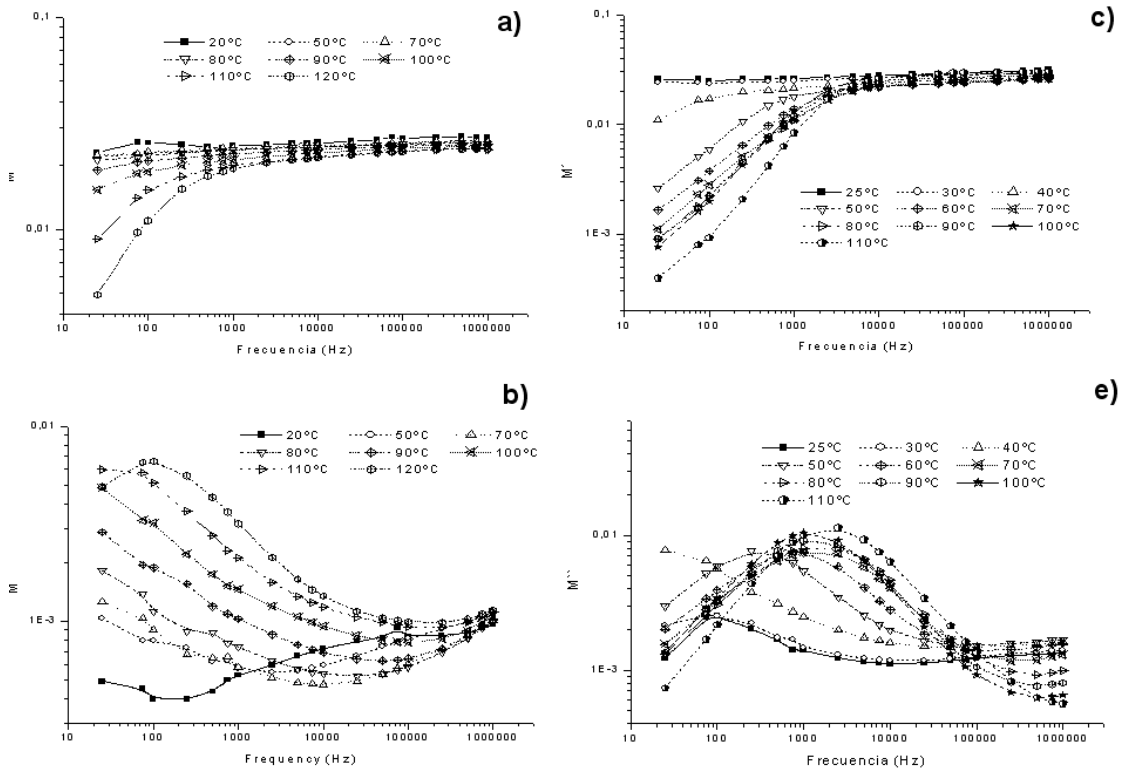


Figura 5: Módulo eléctrico real M' (a) y (c); Módulo eléctrico imaginario M'' (b), (d) para compuestos procesados por dipping (a, b) y colada (c, d) en función de la frecuencia y temperatura.

El comportamiento de la parte imaginaria del módulo eléctrico con respecto a la frecuencia y la concentración del cerámico, puede ser apreciado en la Figura 6 para una temperatura de 120°C. Los valores máximos del módulo disminuyeron con el aumento de concentración de BaTiO₃. En las muestras coladas los picos de relajación fueron desplazados a mayores frecuencias al aumentar el porcentaje de carga, debido a procesos de relajación interfacial por polarización tipo Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) [4]. En los sistemas procesados por *dipping* este comportamiento fue observado levemente en los compuestos con contenidos de BaTiO₃ superiores al 27%. En las muestras procesadas por *dipping* es necesario considerar la aparición de distintos efectos contrapuestos: la posible modificación de las características químicas de la matriz debido a la presencia de un mayor contenido de THF retenido, la restricción del movimiento de dominios en la matriz por el mayor contenido de partículas y la aparición del proceso de polarización interfacial MWS. Estos distintos procesos hacen que la frecuencia de relajación no tenga un comportamiento sencillo como en el caso de las muestras procesadas por la técnica de colada.

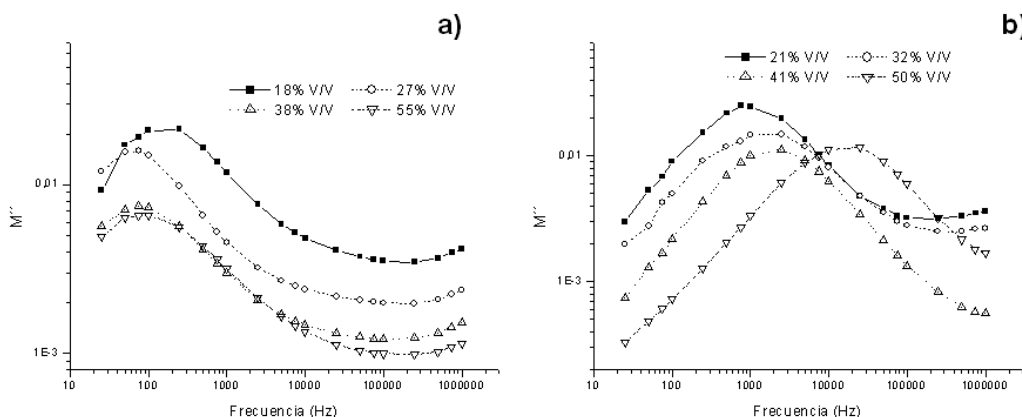


Figura 6: Módulo eléctrico imaginario (M'') para compuestos procesados por *dipping* (a) y colada (b) a diferentes fracciones en volumen de BaTiO₃ en función de la frecuencia.

4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos es posible concluir lo siguiente:

- Los compuestos procesados mediante la técnica de colada con altos contenidos de partículas presentaron un notable aumento en la porosidad, y generaron un aumento en las pérdidas dieléctricas. De igual forma, las muestras procesadas por *dipping* con altas concentraciones de BaTiO₃ retuvieron mayor cantidad de solvente lo que produjo un incremento en las pérdidas a mayores frecuencias.
- A altas temperaturas fueron notorios los aumentos en los valores de M'' por efectos de relajación de los dominios de la matriz. Estos procesos fueron influenciados por la porosidad de los compuestos, el contenido de THF retenido y la fracción de carga cerámica. Siendo esta última la causante de mecanismos de polarización interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar provocados por la acumulación de cargas alrededor de BaTiO₃.
- En general, el procesamiento por *dipping* produjo muestras más homogéneas, con menores espesores y con constantes dieléctricas levemente superiores a las obtenidas por colada permitiendo.

5 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y a ANPCyT/FONCyT PICT 14738 (BID 1201/OC-AR). Se agradece la donación de material por parte de Dow Chemical gracias a las gestiones de Ariadna Spinelli y Alfredo Fahnle.

6 REFERENCIAS

- [1] JACKSON, M., PECHT, M., BOK LEE, S., SANDBORN, P., *Integral, Embedded, and Buried Passive Technologies*, 2004, www.calce.umd.edu. Consultado Noviembre de 2004.
- [2] NEWNHAM, R., TROILER-MCKINSTRY, S., “Ceramic Dielectrics: Composition, Processing and Properties”, *Ceramic Transactions*, Ohio, v. 8, pp. 235-252, 1990.
- [3] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M.S., “Dielectric Response and Relaxation Phenomena in Composites of Epoxy Resin with BaTiO₃ Particles”, *Composites Part A*, en prensa, marzo 2005.
- [4] RAMAJO, L., REBOREDO, M.M., CASTRO, M.S., “Dielectric response of BaTiO₃-filled epoxy resin processed by dipping”, 3 ed., Brazil MRS Meeting, October 10-13, 2004.
- [5] TSANGARIS, G., PSARRAS, G., “The Dielectric Response of a Polymeric Three-Component Composite”, *Journal of Materials Science*, v. 34, pp. 2151-2157, 1999.
- [6] PSARRAS, G., MANOLAKAKI, E., TSANGARIS, G., “Electrical Relaxation in Polymeric Particulate Composite of Epoxy Resin and Metal Particles”, *Composites Part A*, v. 33, pp. 375-384, 2002.