

用在EMI屏蔽硅胶中的镍—石墨导电填料的稳定性

——老化怎样是影响一个衬垫的屏蔽效力的？

Brian W. Callen, B.Sc., PH. D
Claudia E. Johnston
Sulzer Metco (Canada) Inc.
Fort Saskatchewan, Alberta, Canada

用在EMI屏蔽衬垫材料中的镍—石墨导电填料已经替代了传统的银质填料。填充橡胶的屏蔽衬垫制作工艺包括出胶、成型、冲切成片和点胶。镍—石墨填料除了成本优势外，更成为应用在暴露的恶劣工业环境下的首选，大家都知道在这种环境下会腐蚀镀银的填料。银或者镀银填料公认的主要优点是粒间接触电阻低。非贵金属如镍总是有薄的导电的表面氧化层，导致有较大的接触电阻。这种粒间接触的物化化学特性的不同，使得非贵金属对自然蜕变过程更敏感。橡胶中导电填料对老化蜕变过程的敏感程度可以通过在实验室里的热暴露测试来进行评估。普通的热老化测试是将薄片时、成型时或出胶时的导电橡胶暴露在高温下一段不同的时间。由老化造成的

蜕变通常通过测量热老化材料的体积电阻率的增长来评估。一个例子就是对商用的导电橡胶进行150° C下48个小时老化^[1]。一个热老化测试中导电橡胶的体积电阻率的增长一般被用于判定在某种应用中它的稳定性是否合格。商业标准通常指在经过了某种热老化测试的情况下导电橡胶的一个最大体积电阻率的允许值。

体积电阻率是导电橡胶的电特性中一个相对简单和便宜的测量方案，也是一个普通的质量控制的手段。然而，导电橡胶的屏蔽效力的测量被认为是与EMI屏蔽性能最有关的测量。因为普通的屏蔽效力的测量方法比测体积电阻率的方法费用高、复杂和不方便，如MIL-STD-285，不能照搬到屏蔽橡胶测量上。体积电阻率测量法不能解释EMI高频特性基于材料种

类的问题^[2]。以前的镍-石墨填充橡胶的研究表明由于与频率有关，导电填料的填充水平导致体积电阻率的变化与屏蔽效力的变化没有直接关系^[3]。一个容易明白的例子是，Kalinowski用镀银玻璃和镀镍石墨分别作为屏蔽橡胶中导电填料的实验画出了一个EMI屏蔽与材料有关的图^[4]。Kalinowski在10MHz到10GHz频率范围内，比较了银制填料和镍-石墨填充橡胶都至少有80dB的屏蔽效力的情形。这时，银制填料的体积电阻率是1-50mΩ·cm，而镀镍石墨填料的是500-1000mΩ·cm。这个例子证明，虽然镍-石墨的体积电阻率要高20-500倍，但它的屏蔽效力和银的相似。Kalinowski推测“填料中石墨成分的吸收特性增强了镍成分的导电特性，以至获得了出乎意料的高水平的EMI屏蔽效力”。很多类似的有关银制填料和镍-石墨填料的体积电阻率对比的例子可以在导电橡胶规范目录中找到，如文献[1]。

虽然导电橡胶老化的蜕变过程对体积电阻率的影响已经有资料论述了，但对屏蔽效力的影响还难以找到。大家知道体积电阻率本身是不足以估计导电橡胶的EMI屏蔽能力。这篇论文是要提出一些关于镍-石墨填料的导电衬垫的老化、体积电阻率和屏蔽效力之间相互联系的数据。

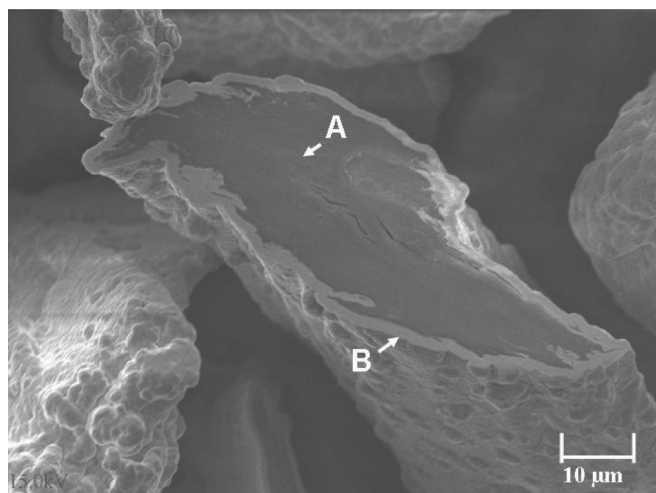


图1 在这项研究中用的镍石墨薄片状颗粒，平均大小为120微米。电子显微镜下显示了一个颗粒的横截面，“A”处是石墨的核心，“B”处是周围的镍覆盖层。

实验

在这里用的导电填料是镀镍石墨粉末，按重量由65%的镍和35%的石墨组成。颗粒的大小从75到190微米，平均120微米。镍石墨粉末的真实粒密度和表观密度分别是4.3g/cm³和1.39g/cm³。图1是薄片状颗粒的显微照片。在这里用的硅胶是一种商用的热固化的甲基乙烯聚硅醚树脂基胶，它是一种在工业上常用于生产EMI屏蔽衬垫的材料。在没有导电填料的情况下，橡胶的硬度计显示肖氏A硬度在固化时是30和烘烤后是46以及具有1.1g/cm³的密度。导电填料先与硅树脂在双辊轧机载重63.5%下混合，然后在液热压机中固化成15cm宽、1.7mm厚的正方形薄片。接下来，用异丙基酒精清洗每块成型的导电橡胶薄片后在一个热风循环的烤箱里烘烤。两块同样的薄片被分割成48个用于体积电阻率测量的盘片和6个用于同轴屏蔽效力测量的圆环，接着在测量前将它们用异丙醇洗净并晾干。切下来的盘片（直径14mm、厚1.7mm）的体积电阻率是用一个吉时利（Kiethely™）580型四探针的微欧表测量的，它是符合美军规范MIL-G-83528B的压力探针法。与以前研究的做法一样[3]，同轴屏蔽效力的测量是用一个斯派尔（Spira™）ZT-1000型测试钳夹连到安捷伦（Agilent™）8560-E型频谱分析仪上进行的。测试钳夹的工作范围是20MHz到1000MHz。样品环的直径是6.35cm，横截面积约2.5mm²。圆环的厚度被测试钳夹的黄铜触点凸缘压扁了20%。按照美国机动工程师协会航天推荐准则（SAE ARP）1705程序^[5]，在样品的正确位置防置测试钳夹，屏蔽值就被定义成测试钳夹输入点信号电压和输出点信号电压之差（以dB表示）。因为屏蔽的测试结果与样品环的周长有关，所以这些值归一化到1米。归一化了的屏蔽效力是这样计算的：

$$\text{屏蔽效力(dB)} = \text{样品测试钳夹输入点的信号(dBm)} - \text{样品测试钳夹输出点的信号(dBm)} + 20\log(100/\pi d) \text{ (dB)} \quad (1)$$

其中d是用厘米表示的样品的中值直径。

最初的体积电阻率和屏蔽测试（4个盘片和1个

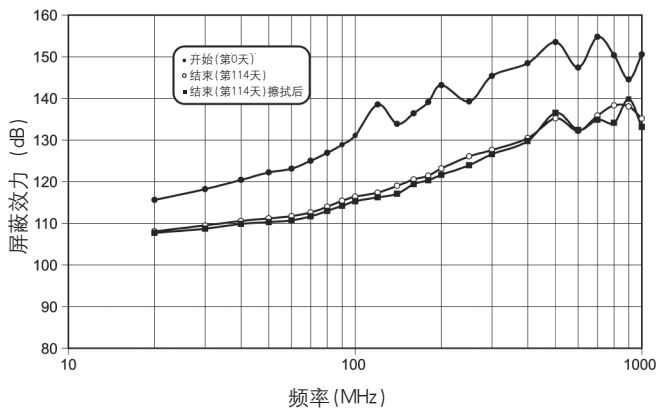


图2 用同轴测试钳夹进行频率扫描, 测试镍石墨填充的硅胶衬垫在刚开始、150°C114天老化以及150°C114天老化后用酒精擦拭后的屏蔽效力。

圆环)是在烘烤和清洗后进行的。剩下的盘片和圆环被放到一个设置成150°C和环境湿度的热风循环烤箱里。在每个时间点,从烤箱中取出4个盘片和1个圆环进行测试。测试时间点取1、2、7、14、28、41、55、71和114天。圆环在测量后立即放回烤箱为随后时间点的测量使用。盘片只能作为一个时间点测量使用,而圆环在处理前可以作为连续两个时间点测量使用。

在第114天测量的圆环和盘片样品测量后用棉纸沾异丙醇擦拭表面,再重新测量。用酒精擦拭的目的是确定老化而蜕变是否与可去掉的表面层或疏松材料有关。

结果

图2给出了用同轴屏蔽测试钳夹测试的第0天(最初)和第114天(最后)老化后屏蔽效力与频率(从20MHz到100MHz)的关系。仪器的噪声容限是155dB。这些图用频率平滑后可以看出屏蔽效力是随老化而下降。经测量,屏蔽效力在20MHz下降了8dB,在100MHz以上下降了大约15dB。用酒精擦拭过的第114天样品的屏蔽效力下降了大约1dB(图3b),这个数量几乎可以忽略。这么小的差异(观察几乎整个频率范围)表明用沾酒精的棉纸擦拭表面对屏蔽效力并没有显著影响。

在20MHz和100MHz频率时体积电阻率和屏蔽效力与老化天数的关系画出如图3a。屏蔽效力在最

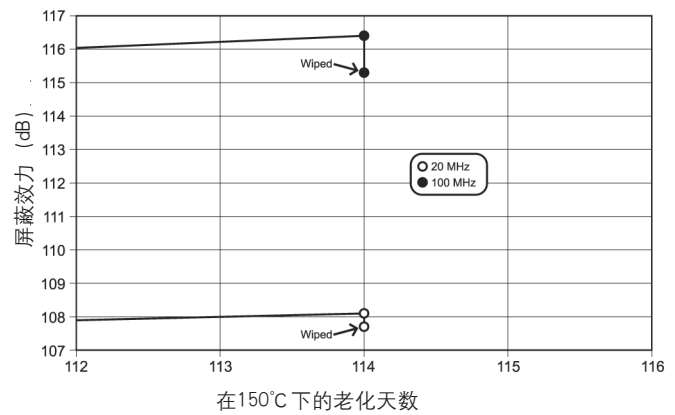
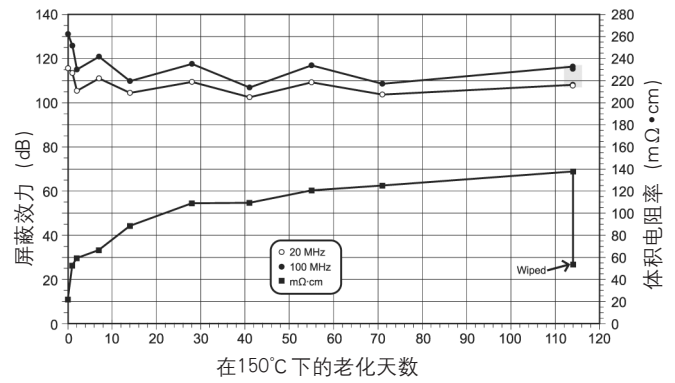


图3 (a)用同轴测试钳夹测试镍石墨填充硅胶的体积电阻率和屏蔽效力的关系
(b)放大了尺度的第114天用沾酒精的棉纸擦拭的后对屏蔽效力的影响

开始的两天里下降得最为明显。在100MHz,屏蔽效力在114天的测试时间里从131dB下降到116dB。屏蔽效力数据显示有大约10dB的数值是与固有的基于时间的变化或噪声有关。在20MHz时可以观察到类似的趋势,只是它与100MHz的图大约有8dB的偏移。基于时间的变化是因为每次测试钳夹压扁衬垫的微小差异。

体积电阻率从第0天(22mΩ·cm)到第1天(52mΩ·cm)增加得最快,增加了30mΩ·cm(图3)。到第20天,体积电阻率开始以一个大约每天0.33mΩ·cm恒定的速率增加。到114天测试结束,体积电阻率已经上升到138mΩ·cm。这种初始时快速增加和在同一时期屏蔽效力迅速降低是相关的。第114天的盘片样品在用沾了酒精的棉纸擦拭后重新测试,结果它的体积电阻率从138mΩ·cm掉到了54mΩ·cm,这个数值非常接近于第1天的测量结果。

