

微波介质陶瓷/铁氧体复合材料的低温共烧

陈文媛¹, 丁晓鸿², 滕林^{1,2}, 杨邦朝¹

(1. 电子科技大学 微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054; 2. 深圳振华富电子有限公司, 广东 深圳 518109)

摘要: 将 MgTiO₃ 微波介质陶瓷与 Ni-Zn-Cu 铁氧体进行低温共烧实验, 研究了两种材料的低温烧结特性, 结果表明, 添加适量的 Bi₂O₃ 能将复合材料的烧结温度降至 900~920℃, 并且使得烧结更加致密化。实验证明两种材料之间没有发生化学反应, 各自保持了原有的物相, 二者具有良好的化学相容性。该复合材料既具有铁电性又具有铁磁性, 并且能满足低温共烧工艺的要求, 有很好的应用前景。

关键词: 无机非金属材料; 微波介质陶瓷; 铁氧体; 低温共烧; 烧结温度

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2007) 09-0004-03

Low temperature co-firing properties of microwave dielectric ceramic/ferrite composites

CHEN Wen-yuan¹, DING Xiao-hong², TENG Lin^{1,2}, YANG Bang-chao¹

(1. School of Microelectronic and Solid State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Shenzhen Zhen Hua Fu Ferrite and Ceramic Electronics Co., Ltd, Shenzhen 518109, Guangdong Province, China)

Abstract: The composites were prepared by low temperature co-firing MgTiO₃ microwave dielectric ceramic and Ni-Zn-Cu ferrite. The co-firing properties were investigated. It is found that Bi₂O₃ can reduce sintering temperature to 900~920 °C and improve density. The results show that there is no chemical reaction between MgTiO₃ microwave dielectric ceramic and Ni-Zn-Cu ferrite and the two still keep their own phase structures.

Key words: non-metallic inorganic material; microwave dielectric ceramic; ferrite; low temperature co-firing; sintering temperature

目前普遍使用的滤波器是由分立的电感和电容元件组成, 如果能有一种同时具有电感和电容特性的材料, 将电感和电容以叠层的形式一次性烧成独石结构, 将会有效提高滤波器的集成度, 有利于电子产品的便携化及小型化。然而在自然界同时具有铁电性和铁磁性的材料是相当少见的, 为此, 本文将具有铁电性的微波介质陶瓷和具有铁磁性的铁氧体进行复合共烧, 使得复合材料同时具有铁电相和铁磁相。

随着移动通讯与卫星通讯的迅速发展, 尤其是 GPS、汽车电话、寻呼机等采用微波介质陶瓷方案以来, 微波介质陶瓷作为制造微波介质滤波器、谐振器的关键材料受到人们的重视。MgTiO₃ 陶瓷是一种重要的微波介质材料, 并且来源丰富, 成本低廉, 因而受到人们的青睐。在多功能叠层片式元器件制造过程中,

由于制造成本等原因, 要求复合材料能和 Ag、Cu 等金属共烧, 因此, 烧结温度不能过高, 最好在 900℃ 附近 (Ag 的熔点是 961℃, Cu 的熔点是 1038℃)。因此, 要求该复合材料不仅同时具有铁电性与铁磁性, 还必须满足低温共烧工艺, 才能应用于实际生产中, 并充分发挥复合材料的优势。笔者通过对 MgTiO₃ 微波介质陶瓷和 Ni-Zn-Cu 铁氧体复合材料的低温烧结实验研究, 取得了可在 900~920℃ 实现低温共烧的良好结果, 该材料具有实用化前景^[1~6]。

1 实验

1.1 样品制备

以工业级氧化铁、氧化镍、氧化铜和氧化锌为原料, 采用固相烧结法合成了粒径在 1 μm 左右的

Ni-Zn-Cu 铁氧体。具体工艺如下:将原材料按事先计算的摩尔比称量后,进行球磨混合均匀,烘干后经高温锻烧合成预烧粉料 ($\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$)。

由于 MgTiO_3 的 ϵ_r 为 17~17.5,通过引入适量的 CaTiO_3 调节材料的介电常数,按 $r(\text{MgTiO}_3:\text{CaTiO}_3)=0.93:0.07$ 配制,得到 ϵ_r 为 20~22 的微波介质陶瓷粉料。

将两种粉料按质量比 1:1 混合,并加入适量的 Bi_2O_3 [添加量(质量分数)分别为 0, 1%, 2%, 2.5% 和 3%], 烧成瓷。具体工艺如下:将复合粉料及添加剂按要求配制,采用行星式球磨机球磨 6 h 混合均匀,烘干、过筛,加 PVA 造粒,压片,在空气中烧成圆片、圆环。烧成完毕后随炉自然冷却^[7~12]。

1.2 样品测试

用 SETARAM LABSYS 热分析仪测试粉料在加热过程中的差热曲线及热重曲线。采用阿基米德比重法测试烧后圆片的体积密度。用丹东方圆仪器厂生产的 X 衍射仪测试烧后磁体的物相组成。采用 Agilent E4991A 测试粉料的 ϵ_r 。采用 TH2828 precision LCR meter 测试粉料的初始磁导率。

2 结果与讨论

2.1 Bi_2O_3 对烧结性能的影响

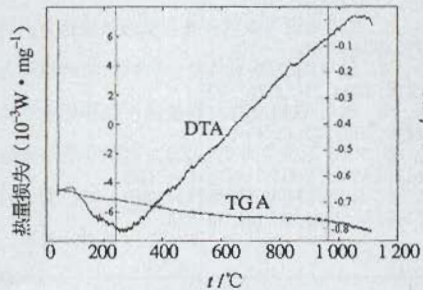


图1 未添加 Bi_2O_3 助烧剂的复合粉料的 DTA/TGA 曲线
Fig.1 DTA/TGA curves of composites without Bi_2O_3

时复合材料处于吸热状态,之后复合材料一直处于匀速放热状态,在 1160 °C 附近达到最大值,此时的温度对应烧结的最佳温度。在 400 °C 之前,由于水分及杂质的挥发,复合材料失重较大,约 0.05%。之后的失重很小。故 1160 °C 是复合材料的最佳烧结温度,在此温度下烧结可获得致密的复合材料。

很明显,单纯的复合材料的烧结温度远远高于 Ag 的熔点 (961 °C),需要添加助烧剂来降低复合材料的烧结温度。在粉料中添加适量的低熔点氧化物进行液相烧结可以有效降低烧结温度。液相烧结的原理是:当烧结温度到达低熔点氧化物熔点时,氧化物呈液态。在液相的润滑作用及毛细管力的拉紧作用下,固体颗

粒调整原有的相互接触状态,重新进行排列,填充并排除部分气孔,使得瓷体更加致密。特别对于多晶相结构的陶瓷,液相将向晶粒间隙逐步渗透。当渗入到一定深度时,多晶颗粒解体,分裂成多个更细小的颗粒。这种渗入分解将带来两个后果:一是颗粒将出现再次重排;二是分裂形成更小颗粒,活性特别大,更易于溶入液相中,加速了融入-析出过程。当有液相出现且这种液相又能使固态颗粒充分润湿时,将使整个烧结过程大幅度缩短。

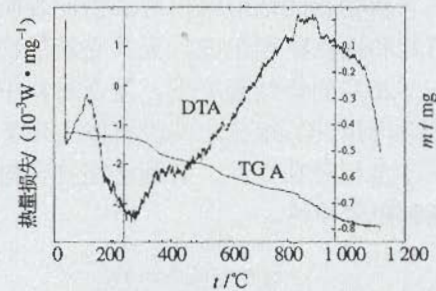


图2 添加 2% Bi_2O_3 的复合粉料的 DTA/TGA 曲线
Fig.2 DTA/TGA curves of composites with Bi_2O_3

粒调整原有的相互接触状态,重新进行排列,填充并排除部分气孔,使得瓷体更加致密。特别对于多晶相结构的陶瓷,液相将向晶粒间隙逐步渗透。当渗入到一定深度时,多晶颗粒解体,分裂成多个更细小的颗粒。这种渗入分解将带来两个后果:一是颗粒将出现再次重排;二是分裂形成更小颗粒,活性特别大,更易于溶入液相中,加速了融入-析出过程。当有液相出现且这种液相又能使固态颗粒充分润湿时,将使整个烧结过程大幅度缩短。

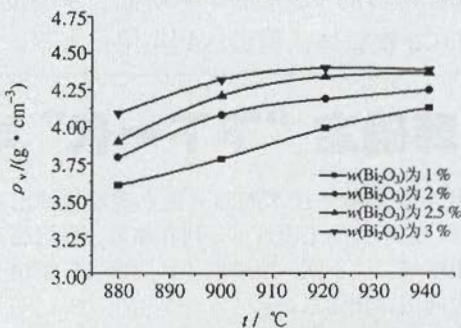


图3 不同 Bi_2O_3 含量下复合材料的体积密度与烧结温度之间的关系
Fig.3 Relationship between buck density and sintering temperature

粒调整原有的相互接触状态,重新进行排列,填充并排除部分气孔,使得瓷体更加致密。特别对于多晶相结构的陶瓷,液相将向晶粒间隙逐步渗透。当渗入到一定深度时,多晶颗粒解体,分裂成多个更细小的颗粒。这种渗入分解将带来两个后果:一是颗粒将出现再次重排;二是分裂形成更小颗粒,活性特别大,更易于溶入液相中,加速了融入-析出过程。当有液相出现且这种液相又能使固态颗粒充分润湿时,将使整个烧结过程大幅度缩短。

图2所示为添加质量分数 2% Bi_2O_3 的复合材料的 DTA/TGA 曲线。由图2可以看出,在 200 °C 附近 DTA 曲线出现了一个明显的吸热峰,此时复合材料处于吸

热状态,之后复合材料一直处于放热状态,在 920 °C 附近达到最大值,此时的温度对应烧结最佳温度。之后,复合材料不再放出热量,系统能量最低。在 400 °C 之前,由于水分及杂质的挥发,复合材料失重较大,约 0.05%。在 820~1000 °C 阶段,失重较大,约 0.05%,对比图1可知,此时的失重是由 Bi_2O_3 引起的。由上述分析可知 920 °C 是添加 2% Bi_2O_3 后复合材料的最佳烧结温度,此时可获得致密的复合材料。可见,添加适量的 Bi_2O_3 确实起到了降低烧结温度的效果。

图3所示的是不同 Bi_2O_3 含量下复合材料的体积密度与烧结温度之间的关系曲线。可见,圆片的体积密度随着烧结温度的升高而增大,且随着 Bi_2O_3 含量的增加而增大。在 920 °C 附近,体积密度达到最大,烧结温度过高时,体积密度反而有所下降。烧结温度随 Bi_2O_3 含量的增加迅速下降。由图3可以看出,添加 3% Bi_2O_3 的复合材料在 910~920 °C 达到了体积密度最大化。由此看来,用 SETARAM LABSYS 热分析仪得到的 DTA/TG 曲线与通过阿基米德比重法测试烧后圆片的体积密度来判

断复合材料烧结温度得到的结论是一致的。添加适量的 Bi_2O_3 不仅能起到降低烧结温度的作用还能使瓷体更加致密化。

2.2 Bi_2O_3 对相组成的影响

图 4 所示为分别添加 1%, 2%, 2.5% 和 3% Bi_2O_3 的复合材料在 920 °C 下烧结后的 XRD 谱。从物相上看, 复合材料已得到结晶完好的相结构, 不同 Bi_2O_3 含量复合材料的主相基本相同。对比标准谱线发现, 复合材料的谱线兼有尖晶石相结构与钙钛矿相结构, 除此之外, 没有其它新物相的衍射峰出现, 由此表明复合材料由尖晶石相和钙钛矿相组成, 无其它新的物相形成。这说明在 920 °C 的烧结温度下, 复合材料中的 Ni-Zn-Cu 铁氧体和 MgTiO_3 组分之间没有发生化学反应, 并且保持了各自相对独立性, 有利于在复合材料中同时发挥电感和电容特性。

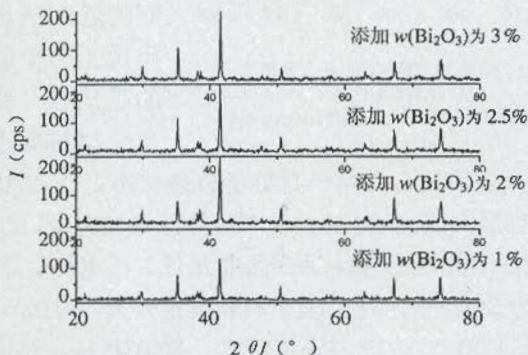


图 4 不同 Bi_2O_3 含量的复合材料在 920 °C 烧结后的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of composites

采用 Agilent E4991A 测试圆片, TH2828 precision LCR meter 测试圆环, 分别得到复合粉料的 ϵ_r 及初始磁导率。虽然复合粉料的 ϵ_r 及磁导率均低于单独的 MgTiO_3 及 Ni-Zn-Cu 铁氧体, 但已达到实用化水平。

3 结论

(1) 由 MgTiO_3 微波介质陶瓷和 Ni-Zn-Cu 铁氧体组成的复合材料, 在添加适量 Bi_2O_3 后, 可以将烧结温度由 1 160 °C 降至 920 °C 附近。并且 Bi_2O_3 还能使烧结更加致密化。

(2) 该复合材料在烧结后, Ni-Zn-Cu 铁氧体和 MgTiO_3 仍然保持各自的物相, 两者之间没有发生化学反应, 没有新物相产生, 两者具有良好的化学相容性。

(3) 复合材料圆片在 920 °C 烧结, 没有明显的翘曲、开裂现象, 瓷体致密, 结合良好。该复合材料既具有铁电性又具有铁磁性, 并且能满足低温共烧工艺的要求, 有很好的应用前景, 可以在该复合材料的实用化方面进行更深入的研究。

参考文献:

- [1] 周济, 吴海燕, 桂治轮, 等. Bi 掺杂对 Ni-Zn-Cu 铁氧体的烧结与磁性性能的影响 [J]. 功能材料, 1997, 28(1): 22-25.
- [2] Sung H M, Chen C J, Wang L J, *et al.* The characteristics of low temperature co-fired multilayer chip LC filters [J]. IEEE 1998, 34(4): 1363.
- [3] 何新华, 熊茂仁, 凌志远, 等. 多层片式电感器用 NiZnCu 铁氧体的低温烧结 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 71-77.
- [4] 何新华, 熊茂仁, 李剑华, 等. 预烧温度对 NiZnCu 铁氧体陶瓷材料烧结和显微结构的影响 [J]. 中国陶瓷, 2000, 3: 1-4.
- [5] 陶锋焯, 葛迪云, 张火柴. MgTiO_3 微波介质材料介电性能的改善研究 [J]. 电子元件与材料, 2003, 22(2): 28-30.
- [6] 周海涛, 张怀武. 多层片式抗 EMI 滤波器工艺研究 [J]. 磁性材料及器件, 1999, 30(4): 12-14.
- [7] Zhang H W, Zhong H, Liu B Y, *et al.* Electromagnetic properties of a new ferrite-ceramic low-temperature co-calcined (LTCC) composite materials. IEEE, 2005, 41(10): 3454-3456.
- [8] 高峰, 张昌松, 刘向春, 等. 铁电陶瓷与铁氧体叠层低温共烧行为的研究 [J]. 电子元件与材料, 2004, 23(8): 7-10.
- [9] 高峰, 杨祖培, 刘向春, 等. 铁电陶瓷/铁氧体复合材料的相结构与介电性能 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 22-27.
- [10] 齐西伟, 周济, 岳振星, 等. 铁电/铁磁复合材料的磁性能和介电性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2003, 22(4): 3-5.
- [11] 高峰, 屈绍波, 杨祖培, 等. PNN 基铁电陶瓷/NiZnCu 铁氧体叠层低温共烧行为研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 114-120.
- [12] 崔学民, 周济, 王悦辉, 等. 异质材料共烧匹配性调制在 LTCC 领域的研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2005, 24(10): 50-55.