

低介低烧陶瓷材料的 制备工艺、性能及机理

王少洪 周和平 著



東北大學出版社
Northeastern University Press

低介低烧陶瓷材料的 制备工艺、性能及机理

王少洪 周和平 著

东北大学出版社

• 沈 阳 •

© 王少洪 周和平 2009

图书在版编目 (CIP) 数据

低介低烧陶瓷材料的制备工艺、性能及机理 / 王少洪, 周和平著. —沈阳:
东北大学出版社, 2009.3

ISBN 978-7-81102-671-9

I. 低… II. ①王… ②周… III. 低介陶瓷—无机材料 IV. TM281

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 042532 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83680267 (社务室) 83687331 (市场部)

传真: 024—83680265 (办公室) 83687332 (出版部)

网址: <http://www.neupress.com>

E-mail: neuph@neupress.com

印 刷 者: 沈阳中科印刷有限责任公司

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 170mm×240mm

印 张: 10

字 数: 196 千字

出版时间: 2009 年 3 月第 1 版

印刷时间: 2009 年 3 月第 1 次印刷

责任编辑: 牛连功 向荣

责任校对: 王艺霏

封面设计: 唐敬志

责任出版: 杨华宁

ISBN 978-7-81102-671-9

定 价: 30.00 元

前 言

材料是高新技术发展以及现代文明的物质基础。随着 21 世纪电子技术向着更微型化、集成化、表面组装化、多维化和高频化方向发展,信息技术带动下电子通讯设备的空前普及和迅猛发展使得对通讯频段的争夺愈发激烈。手机上网、手提式电脑无线上网、图像和声音无线传输使得手机和电脑中的元器件都必须高频化。生产适合高频、超高频应用的电子元件、集成元件和高密度封装的低介低烧陶瓷已经成为必然。

低介低烧玻璃陶瓷材料具有介电常数低、自谐振频率高的特点,适合高频使用。低介低烧玻璃陶瓷主要具有如下特点:① 低介电常数, $\epsilon \leq 5$; ② 低的损耗角正切,在 1MHz 时 $\tan \delta \leq 0.001$; ③ 高电阻率, $\rho = 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$; ④ 良好的共烧性能,能在 900℃ 下烧结,高温不与电极材料反应。

低介低烧玻璃陶瓷材料必须满足以下基本条件。

(1) 解决与电极材料共烧的问题。这其中又包括两个问题:① 在电极材料不熔化的前提下烧成;② 在高温下不与电极材料发生相互作用。比如,银的熔化温度为 961℃,则介质材料必须能在 900℃ 以下烧成,且不能与银相互渗透。

(2) 解决频率问题。由于自谐振频率(Self Resonant Frequency, SRF)、趋肤效应(Skin Effect)以及涡流效应的限制,很多介质材料本身就不能应用于高频。

(3) 解决磁性能的问题。在用作片感材料时,该条件尤为重要。因为,多层片式电感器的磁性能与电极材料、介质材料及片感的整体设计都有密切关系。

低介低烧陶瓷材料主要用于高频多层片式电感器(MLCIs)和传送高速信号的微电子封装(LTCC)。自谐振频率为 2G~5GHz 的 MLCIs 器件的介质材料基本都是低介低烧玻璃陶瓷材料。片式电感(MLCIs)作为三大无源元件之一,与传统的绕线式电感元件相比,它具有体积小、重量轻、有良好的磁屏蔽效果、漏磁通小、可焊性好、耐热性好、可靠性高、适于高密度组装等优点。多层片式电感器在现代电子信息产业中起着十分重要的作用,许多电子产品都离不开它,如笔记本电脑、移动电话、BP 机和大屏幕彩电机芯等。

目前关于低介低烧玻璃陶瓷应用的报道很少,其应用也集中在电子元器件、集成电路基板等方面,如多层片式电感(MLCI)、多层半导体-过滤器复合器件(MLSF)和多层陶瓷电子基板(CMC)等。

本书总结了低介低烧陶瓷材料的现状及发展,详细介绍了多个体系低介低烧陶瓷的制备工艺、微观结构和性能及其相互关系。主要内容包括:CaO-B₂O₃-SiO₂系微晶玻璃陶瓷的制备方法和工艺过程、致密化机理以及材料的显微结构对材料性能的影响,以玻璃网络结构理论为基础,分析了Al₂O₃和B₂O₃含量对材料介电性能和微观结构的作用;堇青石微晶玻璃陶瓷材料的制备工艺、烧结体中的相组成、烧结体介电性能以及微观形貌等;高性能“堇青石+钙长石”二元体系低介陶瓷材料的制备,其中两种玻璃相互间对材料致密化以及介电性能的影响;ZnO-Li₂O₃-B₂O₃-SiO₂系低介低烧陶瓷材料的制备工艺、粉体的烧结性能和微观结构,ZnO和Li₂O对材料微观结构和介电性能的影响;溶胶-凝胶法制备高性能的堇青石无定形态粉体工艺及烧结性能,不同催化剂对烧结性能和烧结体介电性能的影响;Bi₂O₃,B₂O₃和P₂O₅添加剂的溶胶-凝胶法制备堇青石低介低烧陶瓷材料的微观形貌、烧结性能和烧结机理;溶胶-凝胶法合成的堇青石无定形态粉体析晶过程中的晶型转化和晶体生长机制,Bi₂O₃,B₂O₃和P₂O₅等添加剂对堇青石晶体生长机制的影响;此外,还介绍了流延法制备低介低烧陶瓷材料的基本工艺、烧结性能和微观结构。

由于作者水平有限,对低介低烧陶瓷领域的相关研究仍有许多了解不深入、总结和介绍不周到不细致的地方;对于书中所引用文献的提炼和总结多有不到位之处,感兴趣的读者可以查阅相关章节后的文献以便深入考究;此外,书中还会有不妥和错误之处。以上种种不足敬请广大读者批评指正,请广大专家学者多多指教。

本书主要改编自王少洪在导师周和平教授指导下的博士论文。感谢陈克新和宁晓山副教授,感谢罗凌虹、乔梁、王寒风以及和平工作室其他同学对本书有关研究工作的帮助和支持!该项工作得益于国家自然科学基金(59995523)资助,特此感谢!

对书中所引用文献资料的所有作者致以诚挚的谢意!

感谢我的爱人以及所有在本书写作和出版过程中给予我关心、帮助的人们!

作者

2009年2月

目 录

前 言

第 1 章 低介低烧陶瓷材料概述	1
1.1 低介低烧陶瓷材料的研究意义	1
1.2 低介低烧陶瓷材料的研究进展	5
1.3 低介低烧陶瓷材料的相关理论	9
1.4 低介低烧陶瓷材料的制备方法	11
1.5 流延工艺	18
1.6 本书主要内容	21
本章参考文献	23
第 2 章 $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系低介低烧陶瓷材料	30
2.1 材料制备工艺	30
2.2 材料的物理性能	31
2.3 材料的介电性能	33
2.4 保温时间和升温速度对材料性能的影响	34
2.5 致密化机理	35
2.6 物相及微观结构	37
2.7 镀银界面分析	42
2.8 Al_2O_3 对钙硼硅系低介低烧陶瓷材料的影响	42
2.9 本章小结	53
本章参考文献	53
第 3 章 低介低烧堇青石玻璃陶瓷材料的制备和性能	54
3.1 材料的制备工艺	54
3.2 材料的物理性能	56
3.3 物相、介电性能和微观结构	57
3.4 本章小结	60
本章参考文献	60

第4章 低介低烧“堇青石+钙长石”二元玻璃陶瓷材料	62
4.1 材料制备工艺	62
4.2 烧结温度对材料性能的影响	62
4.3 CG含量对钙长石析晶的影响	64
4.4 CG对AG致密化的影响	65
4.5 热膨胀系数	66
4.6 介电性能	67
4.7 显微结构分析	68
4.8 本章小结	71
本章参考文献	71
第5章 $\text{ZnO-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系低介陶瓷材料的制备和性能	72
5.1 制备工艺	72
5.2 差热分析	73
5.3 收缩率和密度	74
5.4 相组成	75
5.5 介电性能	75
5.6 微观结构	76
5.7 $\text{ZnO-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系材料的固相法合成	79
5.8 本章小结	82
本章参考文献	82
第6章 低介低烧堇青石粉体的溶胶-凝胶法制备和烧结性能	84
6.1 粉体的制备工艺	84
6.2 粉体的性能	85
6.3 粉体的烧结及析晶性能	89
6.4 烧结体的性能	90
6.5 烧结体的微观形貌	92
6.6 烧结机理	93
6.7 催化剂对堇青石性能的影响	96
6.8 本章小结	101
本章参考文献	102

第 7 章 添加剂对堇青石介电性能和微观结构的影响	104
7.1 材料的制备	104
7.2 Bi_2O_3 对堇青石烧结性能的影响及其作用机理	105
7.3 B_2O_3 和 P_2O_5 的作用及其机理	116
7.4 堇青石与金属银低温共烧	120
7.5 本章小结	121
本章参考文献	122
第 8 章 添加剂对堇青石晶体生长机制的影响	123
8.1 堇青石的多晶态	123
8.2 无添加剂情况下堇青石的生长	125
8.3 Bi_2O_3 对堇青石析晶机制的影响	128
8.4 B_2O_3 和 P_2O_5 对堇青石析晶机制的影响	132
8.5 本章小结	136
本章参考文献	137
第 9 章 溶胶-凝胶法制备堇青石粉体的流延	138
9.1 配方及流延助剂选择	138
9.2 流延工艺的确定	142
9.3 流延坯片及其影响因素	143
9.4 本章小结	146
本章参考文献	147
结 论	148

第1章 低介低烧陶瓷材料概述

1.1 低介低烧陶瓷材料的研究意义

材料是划分时代的标志^[1],是高新技术发展以及现代文明的物质基础。随着21世纪电子技术向着更微型化、集成化、表面组装化、多维化和高频化方向发展,信息技术带动下的电子通讯设备空前普及和迅猛发展使得对通讯频段的争夺愈发激烈。手机上网、手提式电脑无线上网、图像和声音无线传输使得手机和电脑中的元器件都必须高频化。生产适合高频、超高频应用的电子元件、集成元件和高密度封装陶瓷基片已经成为必然。

低介低烧陶瓷材料主要用于高频多层片式电感器(MLCIs)和传送高速信号的微电子封装(LTCC)。自谐振频率为2G~5GHz的MLCIs器件的介质材料基本都是低介低烧玻璃陶瓷材料。

片式电感(MLCIs)作为三大无源元件之一,与传统的绕线式电感元件相比,它具有体积小、重量轻、有良好的磁屏蔽效果、漏磁通小、可焊性好与耐热性好、可靠性高、适于高密度组装等优点。多层片式电感器在现代电子信息产业中起着十分重要的作用,许多电子产品都离不开它,如笔记本电脑、移动电话、BP机、大屏幕彩电机芯等。其应用还包括:①与电容合成LC滤波器^[2];②在主动器件(如晶体管)中作为交流阻隔器;③用于匹配电路;④作为抗电磁干扰(EMI)滤波器^[3]。20世纪80年代中、后期以来,移动通讯、音像技术、笔记本电脑和大屏幕彩电机芯等技术的快速发展,对片感构成巨大市场需求,有力地推动了国际上片感技术的研究与开发。近年来,随着计算机辅助设备、移动通讯设备、音像产品的快速发展以及军事国防等领域的需求,片式电感及相关元件在国际市场上的需求急剧上升,产品供不应求。据预测,国际市场对片式元件的年需求量超过100亿只,并以高于30%的年增长率递增。从用量占有率看,日本占全世界的30%,美国占15%,欧洲占10%,其他市场主要在亚洲。因此,目前亚洲已成为片感元件的最大消费市场。片式电感作为一类新型电子元件,其规模化生产和应用的历史较短。然而在急剧增长的市场需求的驱动下,其产品的更新换代和研究开发速度非常快。例如,从产品种类看,几年前TDK片式电感的主流产品为1206(即3216)系列,而目前的主流

产品已是 0603 系列,而更为先进的 0402 系列也已投入市场。在多层片感的研究和工业化方面,日本走在了其他国家前面。早在 1986 年,他们就提出了富有创意的片感设计方案,并在随后的几年里,不断地研究和改进片感技术^[4-6]。美、日一些公司的部分产品已系列化和标准化。日本的 TDK 公司、太阳诱电公司、村田制作所、东光电器,美国的 AEM、RF Magnetic Component 等公司不断推出种类繁多的片式电感。目前,在高频应用领域,日本的 TDK 公司、村田公司、太阳诱电公司和 TOKO 公司都有自谐振频率高于 4GHz 的产品,并占据了大部分国际市场。美国的水平仅次于日本,往后便是韩国和中国台湾,中国大陆相对要落后一些。但近年来,已有部分学者开展了卓有成效的研究^[7,8],并有一些厂家开始实现工业化生产,如南虹公司^[9]。多层片式电感材料的研究在先进国家,如美国、日本等始于 20 世纪 90 年代初。我国片感材料的研究至今仍在初始阶段,特别是高性能多层片感材料的研究仍是空白。目前,高性能低烧铁氧体材料和高性能低介低烧材料的开发和研究是国际上片式电感技术竞争的焦点。我国也认识到高频电子信息应用领域新材料的开发和研究对国民经济的重要性,并加大了这方面的投入。

封装材料是微电子技术发展的关键,多层基板是一种电路布于多层之间的大规模电子元件的集成电路板。其主要作用有分配电源、传输信号、散热和包装保护。选用低介低烧玻璃陶瓷材料作为封装材料,能减少高速信号传输的延迟和与低电阻率金属共烧。对于多层封装陶瓷材料的研究,日本、美国始于 20 世纪 80 年代。直到 20 世纪 90 年代,以美国的 IBM、日本的富士通公司为首的大公司将微电子封装材料的研究视为全球 5000 亿美元的微电子产业发展的关键,先后投巨资研究这类材料,并不断推出新产品来占领市场。单就 IC 封装业而言,其产量在 1999 年达到 620 亿,产值约合 35 亿美元,此后几年产量一直以 10% 左右的年均增长率增长。微电子封装的基本类型约每 15 年变更一次。2005 年主要的封装技术有 DIP, SOP, QFP, BGA, CSP 等几种。BGA 技术和 CSP 技术是目前最先进的封装技术^[10]。

集成电路封装总产量和几类主要封装技术的年增长率估测如表 1-1 所列。集成电路每 4 年会出现一次销售危机,其在 2001 年或 2002 年的增长速率有较大的下降,虽然总产量仍有 7% 左右的增长,但比起 2000 年 15% 的增长率几乎下降了一半以上。封装产量最多的是 SOP,但增长速率最快的是 BGA 和 CSP,它们的年平均增长率分别达到约 35% 和 68%^[11]。

在封装基板中,电脑用 MPU、晶片组、闪存、图像类的 LSI 半导体封装等增长趋势更显著。1997 年,芯片组和图像类 LSI 采用有机封装基板的数量为 1.2 亿块,而到 1998 年剧增了 5 倍。1999 年仍保持倍增的发展势头。

在 1997 年时 P-BGA 用基板主要是以日本企业供给为主。但自 1998 年我

国(台湾地区)和韩国开始生产封装基板,使亚洲的封装基板的市场供应厂家形成“三足鼎立”的局面。

表 1-1 集成电路各种封装技术主要封装量的年增长率 %

年 份	1998	1999	2000	2001	2002	2003	平均值
总产量	-1.5	+6	+15	+11	+7	+10	+7.9
DIP	-18	-18	-2	-7	-8	-8	-10.2
SOP	-1	+7	+13	+10	+5	+8	+7.0
QFP	+6	+13	+8	+4	+10	+9.5	+8.4
BGA	+50	+48	+52	+25	+17	+16	+34.7
CSP	+80	+70	+110	+60	+45	+45	+68.3

根据美国半导体工业协会(SIA)1999年提出的发展规划^[12],在半导体工艺规程方面,1999年达到 $0.18\mu\text{m}$,2005年达到 $0.10\mu\text{m}$,2011年实现 $0.05\mu\text{m}$ 。在半导体封装方面,1/O凸点(焊点)数今后将不断增加,达到1680,3280,8440个。芯片引脚节距将急速地微小化。因而所搭载半导体器件的封装基板将会出现更高密度的布线。从电脑用CPU在技术上的进展可以看出,塑料封装产品必须不断地向着工作频率高速化、小型化方向发展。

市场经济环境下,电子产业注重成本竞争的倾向,正在日益增强。这一趋势也表现在封装器件的技术发展之中。降低封装基板的价格是降低总成本的重要一环,这要求基板生产厂将封装基板的售价降到原来售价的一半左右。它促使基板生产厂积极开展以降低成本为前提的新工艺的开发工作。另一方面,基板材料方面也发生了很大转变,1997年以来,基板使用的陶瓷材料和塑料材料(即有机树脂)在数量比例上发生了逆转^[13]。

我国的集成电路产业起步于1965年,经过40多年的发展,先后经历了自主创业、引进提高、重点建设三个阶段,现已初步形成了由7个芯片生产骨干企业,10多个封装厂,20多家主要设计公司(中心),专用材料及设备制造厂组成的包括设计、制造、封装工业的产业结构。近年,我国电子电信工业的增长速度达到20%以上,这大大推动了我国IC(集成电路)工业的发展。1996年,IC产品的市场需求是68亿块(约合人民币216亿元);1999年上升到166亿块(约合人民币548亿元)^[14];2000年,这个数字达到232亿块(约合人民币975亿元)。两年中分别增长了40%和78%。从世界整体看,中国IC产品1996年只占世界市场份额的2.3%,到2000年增加到6.9%。但是,市场销售额在世界市场仍然占着很低的比重,1995年仅为0.41%,2000年增加到0.99%。总之,我国目前对集成电路的市场需求仍在不断增加,其近年的市场需求和产量预测如表1-2所列。从2000年我国IC封装产品的销售额来看,总量超过120亿元,其中大约14个封装厂家的销售额超过1亿元人民币。2000

年我国总芯片封装量为 45 亿块, 其中 5 个公司的出口超过了 5 亿块。其中一些厂家的出口量和销售额如表 1-3 所列。由表 1-2 和表 1-3 的数据不难看出, 与巨大的国内外封装市场需求相比较, 我国大陆的封装技术和封装工业的发展远远落后于发达国家, 甚至落后于我国台湾及韩国等地区和国家。尤其是在高性能、高频、低损耗封装的前沿领域, 我国大陆在世界市场的占有率不超过 1%! 这直接影响了我国国民经济和国防技术的快速发展。我国的电子元器件行业面临巨大挑战, 从目前我国的市场和应用来看, 大多数产品满足不了国内陶瓷封装和高频电子元器件的需求, 特别是应用于 1GHz 以上的封装和电子元器件用陶瓷基本依赖于进口。因而, 发展高性能低介低烧材料是解决我国信息和电子技术高频化、微型化的关键和基础。

表 1-2 1998—2010 年集成电路市场需求和产量预测

年份	需求 /亿块	总价值 /亿元	产量 /亿块	销售额 /亿元	占全球 IC 产量比例/%	占国内 IC 市场比例/%
1998	120	370	23—27	60—80	0.6—0.8	19—23
2000	180	525	33	113	0.9	18
2005	360	1000	100	400	2	28
2010	800	3000	800	3200	5	

表 1-3 我国一些厂家封装产品的出口数和销售额

厂 家	出口数量/万片	销售额/万元
天津 MOTOROLA	23379	187134
Mitsubishi Stone	12236	110969
南通富士通	50204	68148
江苏长电	50697	41025
深圳 STS	80641	35723
无锡华芝	3428	26639
上海熊猫	5673	21252
上海 Alphatec	48436	20264
National Yongjiang	17096	10493
上海 Huixu	5283	4056

微晶玻璃陶瓷具有低介电常数、低介电损耗、热膨胀系数和二氧化硅相近、和金属的结合性良好、能够减少高频信号的弛豫等特点, 适于作为高频电子元器件、电子封装的基本材料, 是目前国内外研究的热点。微晶玻璃陶瓷中含有大量晶相, 其余为玻璃相填充, 晶粒尺寸小, 均匀致密, 是一种宏观各向同性的多晶体。玻璃陶瓷的制造过程, 首先是玻璃的制备, 然后将其进行一个有控制的热处理过程, 从而促使各相的成核与晶化, 以便最终成为多晶陶瓷。这种制造陶瓷材料的方法区别传统陶瓷的制造工艺, 并提供一系列的优异物理

性能。玻璃陶瓷的科学和工艺在过去的几十年中取得了很大的进展,但是还有很多方面的基本过程需要更清楚地了解。从节约能源和原材料的现代认识出发,更强调以新的、更有效的方式利用材料的客观需要。微晶玻璃陶瓷以其组成和性能的灵活性,在未来材料的发展中将占有重要的位置。此外,对它们的性质和所涉及的制造方法,其基础科学的理解仍很肤浅。如:对成核晶体生长起决定作用的详细机理仍有争议^[15]。

1.2 低介低烧陶瓷材料的研究进展

1.2.1 低介低烧陶瓷材料特点和要求

低介低烧玻璃陶瓷材料具有介电常数低、自谐振频率高的特点,适合高频使用。低介低烧玻璃陶瓷主要具有如下特点:① 低介电常数, $\epsilon \leq 5$; ② 低的损耗角正切,在 1MHz 时 $\tan \delta \leq 0.001$; ③ 高电阻率, $\rho = 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$; ④ 良好的共烧性能,能在 900℃ 下烧结,高温下不与电极材料反应^[16]。

低介低烧玻璃陶瓷材料必须满足以下基本条件:(1) 解决与电极材料共烧的问题。这其中又包括两个问题,分别是:① 在电极材料不熔化的前提下烧成;② 在高温下不与电极材料发生相互作用。比如,银的熔化温度为 961℃,则介质材料必须能在 900℃ 以下烧成,且不能与银相互渗透^[17]。(2) 解决频率问题。由于自谐振频率(Self Resonant Frequency, SRF)、趋肤效应(Skin Effect)以及涡流效应的限制,很多介质材料本身就不能应用于高频。(3) 解决磁性能的问题。在用作片感材料时,该条件尤为重要。因为,多层片式电感器的磁性能与电极材料、介质材料及片感的整体设计都有密切关系。

目前关于低介低烧玻璃陶瓷应用的报道很少,其应用也集中在电子元器件、集成电路基板等方面,如多层片式电感(MLCI)、多层半导体-过滤器复合器件(MLSF)^[18]、多层陶瓷电子基板(CMC)等。

1.2.2 国内外研究现状

从目前的研究和工业化现状来看,常用低介低烧陶瓷介质材料基本限于三类。第一类是应用于 300MHz 以下频率的软磁性铁氧体介质(ferrite);第二类是应用于 300M~2GHz 频率范围的铁氧体和低介瓷复合的介质材料;第三类是应用于高频范围几个 GHz 的低介电常数($\epsilon < 5.0$, $\tan \delta < 0.001$; 1MHz)的介质材料^[9],主要是低温共烧低介电常数的陶瓷材料,简称低介瓷。

软磁铁氧体的特点是磁导率高,电阻率高,涡流损耗低,使用频率较高,可以从 350MHz 到 500MHz。目前陶瓷性的铁氧体多用于电感器,容易使用费

用较低廉的陶瓷工艺制造,并且可以机械加工。而另一方面,其磁性对材料微结构很敏感,因此,在铁氧体工艺研究方面,主要问题是如何获得高密度并且是均匀、可控制的微结构。铁氧体有三种常用晶型,分别为多晶尖晶石型、多晶石榴石型和六角晶系。

(1) 多晶尖晶石型铁氧体。尖晶石铁氧体是用于微波的第一种铁氧体。尖晶石铁氧体的优点是其磁化强度比石榴石高(石榴石的磁化强度限制在 155 kA/m),可达 475kA/m。在多晶尖晶石型铁氧体中, NiZn 铁氧体得到了最广泛的研究和应用。其他体系,比如 Li 系铁氧体、MgZn 铁氧体、NiZn 铁氧体也受到学者的重视和研究^[19]。NiZnCu 铁氧体是目前工业中应用最广泛的一种介质材料,它是由 Cu 替代了 NiZn 铁氧体中的部分 Ni 和 Zn 而形成的,尖晶石的晶型并没有改变。较常见的分子式如 $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuO 是作为一种低温金属氧化物而加入其中的,目的是降低铁氧体的烧结温度。从 NiZn 铁氧体到 NiZnCu 铁氧体,烧结温度从 1250℃ 下降到 1050℃。然后,通过别的办法,再把温度降低一些,从而实现在 900℃ 以下烧结。实际上,为了降低 NiZnCu 的烧结温度,学者和生产厂家实验了各种办法。主要的实验可以归纳为两类:① 通过添加一些助熔剂来降低烧结温度——如添加 Bi_2O_3 或 Pb 玻璃^[20-23];② 通过制备超细粉末的办法来降低烧结温度——如预烧后重新粉化,或者采用溶胶-凝胶的化学方法制备原料^[24,25]。有的学者实验了干凝胶自燃烧的方法制备铁氧体的超细粉末,获得了比较好的结果^[26]。对于 Cu 在其中所起到的作用,也有很多学者作了相应的研究。其中以日本学者 Fujimoto 的研究最为引人注目^[27-30]。NiZnCu 铁氧体作为介质材料的优点在于它的磁导率比较大,能到几百至几千。由于这些材料体系本身结构所限,只适用于中、高频段,在更高(高于 500MHz)或甚高频段,由于损耗过大而不再适用。

(2) 多晶石榴石型铁氧体。磁性石榴石是由 Grenoble 大学的 Bertaut 和 Forrat 于 1956 年发现的。此后, Bell 实验室的 Geller 设计并研究了各种类型的变换后,石榴石在微波领域应用中的重要性不断加强。其磁化强度 M_s 在 25~150kA/m 之间,线宽小,以钇铁石榴石(YIG)为典型代表^[31]。

(3) 六角晶系铁氧体。微波频率下使用的铁氧体,除了石榴石和尖晶石结构外,还有六角晶系结构的铁氧体。六角晶系铁氧体有一个对称轴——c 轴,磁晶各向异性很大。六角晶系铁氧体在压制期间采用磁场对晶粒进行定向,以使所有晶粒的 c 轴都在同一方向取向,其 H_a 值很高,可达 2780kA/m。因此,在没有恒磁场或恒磁场很低的情况下,会在毫米波段发生共振,故共振很容易控制,这是此种材料的主要优点。主要的六角晶系铁氧体有 Z 型($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$)铁氧体,其频率特性优异,然而其结构与组织的复杂性限制了它的生产和

应用^[32]。

在低介瓷的研究中,台湾学者许正源(Jen-Yan Hsu)以低介瓷制备了三组样品进行实验,获得了2.4G~5.3GHz高频。但他并没有明确指出所采用的低介瓷的体系,只是列出了几个条件:低的介质电常数($\epsilon=4\sim5$),低的损耗角正切(在1MHz, $\tan\delta\leq 0.001$)以及低的烧结温度(低于900℃)。这给我们留下了一个悬念。从工业生产中看,实际上很多厂家已经在使用低介瓷作为介质材料,只是技术没有公开。低介瓷的缺点在于它是抗磁性材料,其磁导率大约为 10^{-5}H/m ,其器件的电感量仅为几十纳亨。

在300M~1GHz频率范围,通常采用铁氧体和低介瓷“复合”的材料为介质,这样既可以有一定高的电感量,又有较高的截止频率。“复合”有两种:复合介质材料和介质材料复合。复合介质材料的例子是将NiZnCu铁氧体和堇青石微晶玻璃(MAS)均匀“混合”,具有复相显微结构特征,即:将NiCuZn铁氧体纳米粉与MAS凝胶玻璃复合,烧结后得到铁氧体和堇青石微晶相共存的复合材料,低温烧结过程中两相相熔,不发生化学反应,NiCuZn铁氧体纳米晶的存在不改变MAS凝胶的析晶过程。NiCuZn铁氧体纳米粉与堇青石微晶玻璃复合后,其截止频率明显提高,同时介电常数和磁导率均降低,获得起始磁导率高于3、介电常数低于6、截止频率高于2GHz的NiCuZn铁氧体复合材料。另外,有的学者实验过在硼玻璃中析出NiZn铁氧体的微晶。介质材料的例子如复相多层片式电感,其显微结构特征是不同的层不同的相,即一层为铁氧体一层为低介瓷,像三明治一样的构造,这种思路很有启发性。

解决低介瓷的低烧问题是多层片式电感制备技术的关键,也是近年来片式电感元器件材料研究与开发的热点。如美国的IBM公司、摩托罗拉公司(MOTO);日本的Fujitsu公司、NEC电器公司等,都在这方面开展了很多有价值的研究。这些公司在20世纪80—90年代先后投巨资来研究此类材料并研制出器件——主要集中在陶瓷封装、多层电路基板和片式电感制造上。

低介低烧陶瓷材料的研究开展时间比较短,且涉及技术的保密性,故相关的资料报道不多。目前公开报道的资料有:台湾新竹材料研究所的许正源等人制备出介电常数为4%~5%(1MHz)、介电损耗小于0.001(1MHz)的陶瓷材料,其烧成温度为900℃。同时利用该材料制造出三种MLCIs器件,截止频率分别为5.3G, 3.0G和2.4GHz,但是对陶瓷材料体系和相关的工艺并没有报道^[17]。清华材料系的岳振星等人采用sol-gel方法制备高频MLCI介质材料^[33],烧结温度较低,为880℃。该材料的介电常数较低,为5.5(1MHz),但是损耗较大,为0.0065(1MHz),不适宜应用于1GHz以上的高频领域。

村田公司发明了专利^[34]:绝缘陶瓷组合物及使用该组合物的陶瓷电感器。专利的配方组成为:氧化钡(质量分数为4%~22%)、氧化铝(质量分数为

0.5%~2.5%)、氧化铬(质量分数为0~0.8%)、氧化钙(质量分数为0.2%~0.8%)、氧化硼(质量分数为8%~18%)和氧化钾(质量分数为0~2.5%)。所制备材料的烧成温度为850~900℃,介电常数为6.5~5.0(1kHz),介电损耗为0.003~0.008(1kHz)。

TDK公司研发的陶瓷多层器件的材料采用非磁性陶瓷为介质^[35],该材料的介电常数为4.0~5.0(1MHz),介电损耗约为0.001~0.005(1MHz),烧结温度为830~900℃。

综合有关文献资料可知,目前国内外对低介低烧陶瓷的研究集中在三种体系:“玻璃陶瓷”体系^[36-38]、“玻璃+陶瓷”体系^[39-47]和非晶玻璃体系,如表1-4所列。同一个体系中所选用材料的组成又可以不同。为了达到低介和低烧的要求,一般选用低介陶瓷为材料组成,其中常见低介陶瓷材料及其介电常数、抗弯强度和密度的数值见表1-5。“玻璃陶瓷”体系中,利用玻璃陶瓷的析晶温度较低,且析出的微晶介电常数较低。玻璃陶瓷的生产首先是玻璃的制备,然后将其进行一个有控制的热处理过程,从而促使各相的成核与晶化,以便最终成为多晶陶瓷。“玻璃+陶瓷”体系中,基体是一种具有低熔点、低介电常数和低介电损耗特征的玻璃。陶瓷是一种低介电常数、可提高烧结体物理性能的晶相物质。利用玻璃低熔点、低介电常数以及陶瓷良好的物理性能等特点,按一定比例和工艺将玻璃和陶瓷形成复相结合。表1-6所列是目前国外各主要高频电子元器件制造商所采用低介低烧陶瓷材料的化学组成、烧结工艺条件及其性能等。

表 1-4 主要低介低烧陶瓷材料体系及其性能

类别	材料系列	烧成温度 /℃	ϵ (在1MHz)	$\tan\delta$ (在1MHz)	绝缘电阻 /Ω
微晶 玻璃	堇青石系	900~1050	4.9~5.6	0.0013	5×10^{15}
	锂辉石系	850~1050	5.65		
玻 璃 复 合 系	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃 + Al_2O_3	1000	5.6		
	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 玻璃 + Al_2O_3	900	7.5	0.003	2.9×10^{14}
	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃 + Al_2O_3	880	7.7		$> 10^{14}$
	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃 + Al_2O_3	850~900	4.25~5		
	玻璃 + Al_2O_3 + CaZrO_3	850	7.9		$> 10^{12}$
非 晶 玻 璃	$\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃 + Al_2O_3 + $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	850~900	6.5	0.0009	$> 10^{14}$
	$\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$ 系	950~1000	8.5	0.0008	$> 10^{13}$
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系		6.7	0.001	$> 10^{14}$
	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 系	850~1000	6.1		$> 10^{14}$

表 1-5 常见的低介陶瓷材料一览表^[48]

陶瓷材料	介电常数(在 1MHz)	抗弯强度/MPa	密度/(g/cm ³)
滑石(MgO·SiO ₂)	5.7	170	2.7
镁橄榄石(2MgO·SiO ₂)	6.2	170	2.9
堇青石(2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂)	4.5	70	2.5
莫来石(3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	6.8	140	3.1
SiO ₂ 玻璃	3.8	50	2.2
硼硅玻璃	3.7	50	2.1
BeO	6.8	170	2.9
α -SiO ₂	4.1	140	2.6
SiC	40.0	450	3.2
AlN	10.0	300	3.2
BN	4.1	110	2.2
C	5.5	140	3.5
空气	1.0	0	0

表 1-6 国外采用的低介低烧陶瓷及其化学组成、烧结工艺条件和性能^[49-62]

制造商	基 体	填 料	烧结温度 /℃	气 氛	ϵ (在 1MHz)	$\tan\delta$ (在 1MHz)
Asahi Glass	钡铝硼硅酸盐	镁橄榄石	850~900	空气	5.0~6.0	0.08~0.2
杜邦	铝硼硅酸盐	Proprietary	850	空气	7.8	0.2
富士通	硼硅酸盐	Al ₂ O ₃	900	还原	5.6	
日立	钡铝硼硅酸盐	Al ₂ O ₃ , CaZrO ₃	850	空气	9~12	0.1~0.3
IBM	堇青石	无	925~1050	空气	5.3~5.7	
	锂辉石	无	850~990	中性	5.0~6.5	
Matsushita	镁铝钙硼硅酸盐	Al ₂ O ₃	1000	还原	7.1	0.25
Murata	钡钙铝硼硅酸盐	无	950~1000	还原	6.1	0.07
Narumi	钙铝硼硅酸盐	Al ₂ O ₃	880	空气	7.7	0.03
NEC	Pb-硼硅酸盐	Al ₂ O ₃	900	空气	7.8	0.3
		堇青石	900		5.0	0.5
		SiO ₂	900		3.9	0.3
NGK	Al ₂ O ₃ -堇青石	无	900~1000	空气	5.2~5.5	0.1
Taiyo Yuden	钙铝镁硼硅酸盐	无	900~1000	还原	6.7	0.1
东芝	钡锡钛硼酸盐	无	850~1050	空气	7~13	0.05~0.08

1.3 低介低烧陶瓷材料的相关理论

1.3.1 低介低烧陶瓷材料设计原理

随着频率的增加,当材料的介电损耗达到极大值(对于弛豫型共振,此时