

超低温烧结 ZTT 陶瓷微结构及介电性能研究

陈琳玲, 陈宏伟, 张继华, 赵强, 杨传仁

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要: 采用传统固相反应法制备 $Zn_2Te_3O_8$ -30% $TiTe_3O_8$ (ZTT, 质量分数) 粉体, 在低于 600 °C 的管式气氛炉中烧结, 利用 XRD、SEM 及微波网络分析仪等手段对不同热处理后的样品进行分析, 并测试介电性能。实验表明, ZTT 能在超低温下烧结成瓷, 且介电性能良好 (低频测试下介电常数 $\epsilon_r = 19 \sim 27$, 损耗低于 3%, 高频下品质因数与频率之积 $Q \times f = 56\ 191$ GHz, 频率温度系数 $\tau_f = 1.66 \mu\text{C}^{-1}$), 为制作低成本薄膜电容提供可能。

关键词: 微波介质陶瓷; 超低温烧结; 介电性能; $Zn_2Te_3O_8$ -30% $TiTe_3O_8$ (ZTT)

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Microstructure and Dielectric Property of Ultra-Low-Fire ZTT Ceramics

CHEN Linling, CHEN Hongwei, ZHANG Jihua, ZHAO Qiang, YANG Chuanren

(State Key Lab. of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The $Zn_2Te_3O_8$ -30% $TiTe_3O_8$ (ZTT) powder was prepared using the solid-state reaction technique, and sintered at temperature low than 600 °C in atmosphere furnace. Then the samples were analyzed by XRD, SEM and microwave network analyzer. The result showed that ZTT could be sintered in ultra-low temperature with pretty good dielectric properties (at 1 MHz measured frequency, the dielectric constant and the dielectric loss were 19~27 and low than 3%, respectively, at high frequency, the $Q \times f$ and τ_f of ZTT ceramics were 56 191 GHz and $1.66 \mu\text{C}^{-1}$, respectively). Thus it was possible to produce low cost thin film capacitance.

Key words: microwave dielectric ceramic; ultra-low-fire; dielectric property; $Zn_2Te_3O_8$ -30% $TiTe_3O_8$

0 引言

微波介质陶瓷以低微波损耗 $\tan \delta$ 、高介电常数 ϵ_r 和小频率温度系数 τ_f 等特点, 广泛运用于微波和移动通信领域。随着卫星通信向高频方向的发展, 高品质因数 Q 值材料将是微波材料发展的一个重要趋势。同时, 微波器件的小型化, 片式化和集成化也是发展方向之一。然而, 目前高 Q 值微波材料主要集中在复合钙钛矿结构体系的研究^[1-3], 该体系 $Q > 10\ 000$, 但其烧结温度高于 1 500 °C。为降低成本, 同时又满足微波电路高集成化小型化的要求, 开发烧结温度低于 950 °C 并能与金、银等电极共烧的新材料已成为国内外研发的热点。低温共烧陶瓷 (LTCC) 采用厚膜技术, 根据预先设计的电路结构, 将电极材料、基板、电子器件一次性烧成, 是一种易于集成的集成电路封装技术。硝酸盐陶瓷以其低的烧结温度引起很多学者的关注, 目前对硝酸盐的研究主要集中在硝酸钡^[4]、硝酸铍^[5]、硝酸钛^[6]、硝酸钙^[7]、硝酸锌^[8]和硝酸铋^[9]。

本研究采用固相烧结法制备出 $Zn_2Te_3O_8$ -30% $TiTe_3O_8$ (ZTT, 质量分数) 粉体, 在管式炉中进行不同的热处理后测试并研究其介电性能, 以用于 LTCC 及薄膜工艺。

1 实验

1.1 陶瓷制备

以分析纯的 ZnO_2 、 TiO_2 、 TeO_2 为原料, 在 $w(Zn) : w(Te) = 2 : 3$, $w(Ti) : w(Te) = 1 : 3$ 的比例附近微调配料, 分别球磨 24 h, 烘干后将 ZnO_2 - TeO_2 生粉分别在 500 °C 和 560 °C、保温 3 h 下预烧合成 $Zn_2Te_3O_8$, 将 TiO_2 - TeO_2 生粉分别在 500 °C、570 °C、640 °C 下保温 3 h 以预烧合成 $TiTe_3O_8$ 粉体。再将两种粉料按质量比 $w(Zn_2Te_3O_8) : w(TiTe_3O_8) = 1 : 0.3$ 混合进行第二次球磨 (24 h), 烘干后加 4% PVA (质量分数) 造粒, 再在 18 MPa 压力下压成直径 $\varnothing 15$ mm, 厚约 2 mm 的薄片及厚为 7.5 mm 的圆柱, 然后分别在 560 °C、580 °C、600 °C 下烧结。

收稿日期: 2012-11-03

作者简介: 陈琳玲 (1989-), 女, 浙江东阳人, 硕士生, 主要从事微波介质陶瓷的研究。E-mail: chenll312@163.com. 通信作者: 陈宏伟, Email: hwchen@uestc.edu.cn.

1.2 测试与表征

采用阿基米德法测样片密度;在 1 MHz 下,用 Agilent 4284A 型 LCR 仪测试圆片样品的介电常数和介电损耗;用荷兰 X'Pert prompd 型 X 线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析;用荷兰 INSPECT F50 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测喷金后样品表面微观形貌;用安捷伦 E5071C 矢量网络分析仪使用平行谐振法^[10]在 TE₀₁₁ 模式 (8.5 GHz) 下测量样品的 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 及 τ_f 。

2 实验结果及分析

2.1 物相及形貌分析

图 1 为在不同烧结温度下的样品密度变化曲线。由图可知,样品密度随温度的升高而升高,在 600 °C 达最大值 (5.378 g/cm³, 约为理论密度的 92%), 可认为该系最佳致密温度为 600 °C (650 °C 烧结时样品熔化), 致密区间较窄。

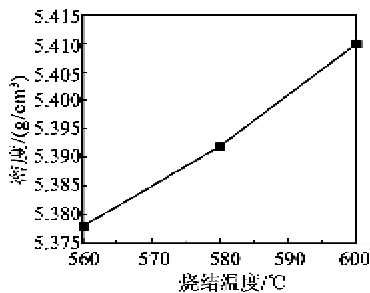


图 1 样品密度随烧结温度的变化曲线

图 2 为 ZTT 陶瓷分别在不同预烧温度及烧结温度处理后的 XRD 图谱。图中 $zt(x)tt(y)-(z)$ 表示 $Zn_2Te_3O_8$ 的预烧温度为 x , $TiTe_3O_8$ 的预烧温度为 y , 两者复合后所制样品烧结温度为 z 。由图可看出, 在 560~600 °C 之间烧结的样品衍射主峰在相同位置峰强基本相同, 且峰型尖锐, 表明样品结晶完整。分别与 $Zn_2Te_3O_8$ 和 $TiTe_3O_8$ 的标准卡片进行对照, 无其他杂相生成, 可知两种化合物之间不发生反应。

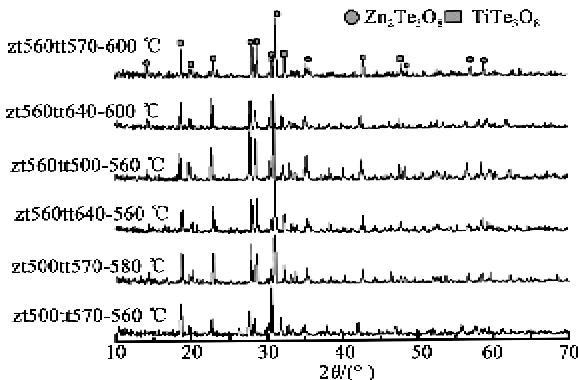


图 2 不同温度处理后样品的 XRD 图谱

图 3 为 600 °C 烧结、自然降温样品的 SEM 图。图 4 为 600 °C 烧结 24 h 控制降温的样品 SEM 图。比较图 4 与图 3(c) 可知, 图 4 中的晶粒进一步长大, 气孔减少, 表面更致密, 表明降温速率也影响样品相貌。

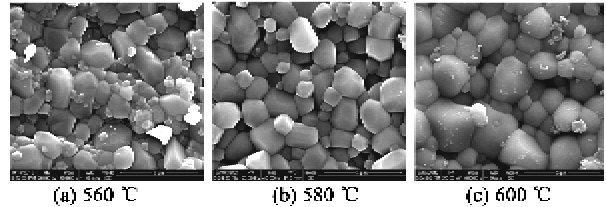


图 3 不同烧结温度下样品的 SEM 照片

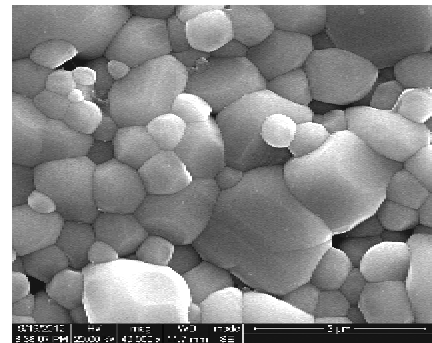


图 4 600 °C 烧结, 24 h 降温样品的 SEM 照片

2.2 介电性能

表 1 为样品的编号说明。按照表 1 所示对这几个样品进行不同的热处理, 被银 (采用低温银浆) 后在低频 (1 MHz) 下测试结果如图 5 所示。其中样品 4 的 ϵ_r 最高 (为 23.6); 同时, 这 4 个样品的 $\tan \delta$ 皆低于 3%, 最低可达 0.3%。

表 1 不同预烧温度及烧结温度样品编号说明

样品编号	$Zn_2Te_3O_8$ 预烧温度 / °C	$TiTe_3O_8$ 预烧温度 / °C	烧结温度 / °C
1	500	500	560
2		640	560
3	500	500	600
4	640	640	600

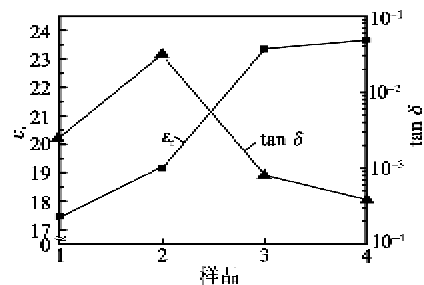


图 5 样品 1 MHz 测试的 ϵ_r 及 $\tan \delta$

图 6 为不同烧结温度的样品用微波矢量网络分析仪所测得的 ϵ_r 及 $\tan \delta$ (测试频率约为 8.5 GHz)。

由图可以看出,该系陶瓷随着烧结温度的升高, ϵ_r 随之增加,在600℃烧结时 ϵ_r 达到最大值(为25.6),品质因数与频率之积 $Q \times f$ 值也随着烧结温度的增加而增加,600℃烧结, $Q \times f$ 最高可达56 191 GHz,两者具有相同的变化趋势。 $\tan \delta$ 随烧结温度的升高而降低,皆在 10^{-4} 量级。所以600℃烧结时样品介电性能最优,再测定室温25℃及85℃下样品的谐振频率,并用 $\tau_f = \frac{f_T - f_{25}}{f_{25}(T - 25)}$ (其中 f_{25} 为室温25℃的频率, f_T 为测定温度下的频率)计算,可得其 $\tau_f = 1.66 \mu\text{C}^{-1}$,接近0,温度稳定性好。

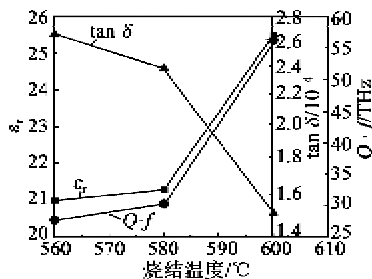


图6 微波网络分析仪测试下样品介电性能

3 结论

制备了 $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ -30% TiTe_3O_8 陶瓷,研究了此ZTT陶瓷的微结构和介电性能,实验结果如下:

1) 制备的ZTT陶瓷在管式炉中烧结温度低至600℃,且介电性能良好,利于降低工业生产成本。

2) 根据XRD图谱可知, $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ 与 TiTe_3O_8 在烧结过程中不互相反应。晶粒大小为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

3) 600℃烧结时,ZTT陶瓷介电性能最优, $\epsilon_r = 25.5$, $Q \times f = 56 191 \text{ GHz}$, $\tau_f = 1.66 \mu\text{C}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] ANTONIO F D, SINCLAIR C, REANEY L M, et al.

BaTiO₃-based ceramic for tunable microwave application[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(6): 1082-1087.

[2] MATSUMOTO H, TAMURA H, WAKINO K, et al. Ba(Mg, Ta)O₃-BaSnO₃ high-Q dielectric resonator[J]. Jpn J Appl Phys, 1991, 30(9B): 2347-2349.

[3] NOMURA S. Ceramic for microwave dielectric resonator[J]. Ferroelectrics, 1983, 49(1): 61-70.

[4] DO-KYUM K, MICHAEL T L, THOMS R S. Microwave dielectric properties and low temperature co-firing BaTe₄O₉ with aluminum metal electrode[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(12): 3419-3422.

[5] MARKO U, MATJAZ V, DANILO S. Phase formation and dielectric characterization of the Bi₂O₃-TeO₂ system prepared in an oxygen atmosphere[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(6): 591-597.

[6] MARKO U, MATJAZ V, DANILO S. Dielectric characterization of ceramics from the TiO₂-TeO₂ system[J]. J Euro Ceram Soc, 2004, 21(10/11): 1735-1738.

[7] VALANT M, SUVOROV D. Glass-free low-temperature co-fired ceramics: calcium germanates, silicates and tellurates[J]. J Euro Ceram Soc, 2004, 24(6): 1715-1719.

[8] WANG S F, HSU Y F, WANG Y R, et al. Ultra-low-fire Zn₂Te₃O₈-TiTe₃O₈ ceramic composites[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(3): 812-814.

[9] WANG S F. Effects of CaTiO₃ and SrTiO₃ additions on the microstructure and microwave dielectric properties of ultra-low-fire TeO₂ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(10): 3272-3277.

[10] 唐宗熙. 介质谐振器介电参数频响特性及频率温度系数的测量[J]. 计量学报, 2002, 23(1): 57-61.

TANG Zongxi. Measurement of dielectric parameter frequency-response property and frequency-temperature coefficient of dielectric resonator[J]. Acta Metrological Sinica, 2002, 23(1): 57-61.

(上接第723页)

[22] CHEN Shuting, LI Xue, YAO Kui, et al. Self-polarized ferroelectric PVDF homopolymer ultra-thin films derived from Langmuire Blodgett deposition[J]. Polymer, 2012, 53(6): 1404-1408.

[23] MA Wenzhong, ZHANG Jun, WANG Xiaolin. Crystallization and surface morphology of poly(vinylidene fluoride)/poly(methylmethacrylate) films by solution casting on different substrates[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(10): 2947-2954.

[24] ZHAO Xuejuan, CHEN Shuangjun, ZHANG Jun, et al. Crystallization of PVDF in the PVDF/PMMA blends precipitated from their non-solvents; special "orientation" behavior, morphology, and thermal properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 328(1): 74-80.

[25] YU Shansheng, ZHENG Weitao, YU Wenxue, et al. Formation mechanism of β -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method[J]. Macromolecules, 2009, 42(22): 8870-8874.