

应用于 NFC 的低温烧结 NiCuZn 材料研究

刘卫沪, 颜铄清, 李启凡, 陈中艳, 董丽, 冯则坤

(华中科技大学 光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:采用流延法制备了长×宽为 125 mm×125 mm, 厚最薄为 50 μm 的铁氧体电磁屏蔽片。研究了电磁屏蔽片屏蔽近场噪声源能力与材料磁谱间的关系, 同时研究了材料中的 CuO 含量及助烧剂 Bi₂O₃ 的添加量对材料磁谱的影响。结果表明, 电磁屏蔽片屏蔽近场噪声源的能力与材料在 13.56 MHz 下的磁导率 μ' 及品质因数(Q) 相关。CuO 含量过大, 材料的磁谱特性会变差; Bi₂O₃ 的添加量对材料的高频段磁谱性能影响不大。

关键词:低温烧结铁氧体; 近场通信(NFC); 电磁屏蔽片

中图分类号:TM282; TN384

文献标识码:A

Study on Low Temperature Sintering NiCuZn Material Applied to NFC

LIU Weihu, YAN Shuoqing, LI Qifan, CHEN Zhongyan, DONG Li, FENG Zekun

(School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The ferrite electromagnetic shielding sheet with the size of 125 mm×125 mm and the least thickness of 50 μm were prepared by tape casting process. The magnetic spectrum of the ferrite and the performance of the electromagnetic shielding sheet under the condition of application have been studied. The effects of content of CuO and sintering-aid Bi₂O₃ in the prescription of the material on the magnetic spectrum were also analyzed. The results indicated that the performance of the electromagnetic shielding sheet under the condition of application was related with the magnetic conductivity μ' and the value of Q of the material at 13.56 MHz. The magnetic spectrum would degrade when the content of CuO was too large. The magnetic properties of material at high frequency have little dependence with the additive amount of Bi₂O₃ in the prescription.

Key words: low temperature sintering ferrite; NFC; electromagnetic shielding sheet

0 引言

近场通信(NFC)技术是一种新型的短距离非接触式无线通信技术, 工作在 13.56 MHz 频段, 可覆盖若干厘米距离^[1-10]。NFC 广泛应用于电子支付、信息交互、标签识别及网上应用和下载等领域, 且很多手机厂商以 NFC 的硬件系统为基础开发了无线充电系统。NFC 是通过电磁感应耦合方式传递信息, NFC 系统中的近场噪声源将对系统的稳定性、灵敏度产生很大的不利影响。由金属粉磁性材料和树脂制成的柔性屏蔽片能屏蔽近场噪声源, 作为电磁屏蔽片已在 NFC 系统中获得了应用, 但由于金属粉柔性屏蔽片高频损耗较大, 无法满足 NFC 系统灵敏度的提高。低温烧结 NiCuZn 材料由于其较高的磁导率, 高的电阻率, 小的高频损耗及高的截止频率^[2], 作为 NFC 系统中的电磁屏蔽片已得到广泛的应用^[3-10]。

本文采用传统氧化物陶瓷法制备 NiCuZn 铁氧

体及采用流延工艺制备电磁屏蔽片。研究了电磁屏蔽片磁谱与屏蔽近场噪声源能力间的关系, 研究了电磁屏蔽片中 Cu 含量与 Bi₂O₃ 含量对电磁屏蔽片磁谱的影响。

1 实验

以 Fe₂O₃、NiO、CuO、ZnO(纯度均>99%)为原材料, 选择主配方为 Ni_{0.58(1-x)}Cu_xZn_{0.42(1-x)}Fe_{1.92}O_{3.88}(x(摩尔分数)=0.16, 0.20, 0.24, 分别简记为样品 A、B、C), 按照球:料:水=3:1:1 的比例进行一次球磨 2 h, 在 1150 °C 下进行预烧, 保温 2 h。预烧后的粉料分别按照各种配方要求加入助烧剂 Bi₂O₃, 再进行二次球磨 2 h。球磨、烘干后的粉料再经过制浆、流延成型、切割、排胶烧结制成铁氧体电磁屏蔽片。

使用阿基米德法测试烧结样品密度; 通过捷克 TESCAN VEGA 3 SBU 扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌, 分析晶粒的生长情况; 用 4991A 阻抗

收稿日期:2013-09-16

基金项目:广东省江门市 2013 重大科技专项基金资助项目

作者简介:刘卫沪(1986-), 男, 江办东台人, 硕士生, 主要从事抗电磁干扰材料与器件的研究。冯则坤, E-mail: fengzekun@hust.edu.cn。

分析仪测量样品在 1~100 MHz 频率范围内的磁导率 μ' 、 μ'' ；使用读卡器测试样品对应的感应距离 d ，并以 d 值作为表征样品屏蔽近场噪声源的能力。样品所对应的 d 是样品处在标签卡片与金属片之间，且读卡器能读取卡片中信息是标签与读卡器间的最大距离。测试示意图如图 1 所示，测试时使用的铁氧体样品厚为 $(260 \pm 10) \mu\text{m}$ 。

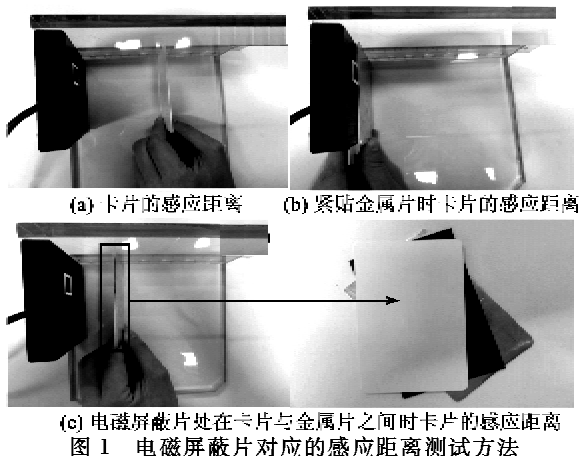


图 1 电磁屏蔽片对应的感应距离测试方法

表 1 样品所对应的 d 与样品磁参数

参 数	IC 卡	IC 卡+金属片	IC 卡+磁性片+金属片			
			样品 A	样品 B	样品 C	样品 A + $[x(\text{Bi}_2\text{O}_3)=2\%]$
d/mm	80	0	42	48	29	42
$\mu'(13.56 \text{ MHz})$	/	/	78.7	74.5	64.9	47.9
$\mu''(13.56 \text{ MHz})$	/	/	2.10	2.38	5.25	1.17
$Q(13.56 \text{ MHz})$	/	/	37.48	31.30	12.36	40.94

图 3 为 d 与 μ' 及品质因数 (Q) 的关系。从原理上分析，材料磁导率越高，束缚磁通越多， Q 值越大，对信号的损耗越小其 d 越大。由图可知，在这组实验中 d 与 μ' 及 Q 值的关系均不明显， μ' 及 Q 值越大越有利于提高 d 。对于 $0.16\text{Cu}+2\%\text{Bi}_2\text{O}_3$ 样品，其磁导率最低，但由于其具有较高的 Q 值，其 d 比 $x(\text{Cu})=0.24$ (样品 C) 要大，与 $x(\text{Cu})=0.16$ (样品 A) 相当。 $x(\text{Cu})=0.16$ (样品 A) 比 $x(\text{Cu})=0.20$ (样品 B) 的 μ' 及 Q 值均要高，但 d 反而小于后者，有可能是制作样品尺寸的误差引入的异常。在

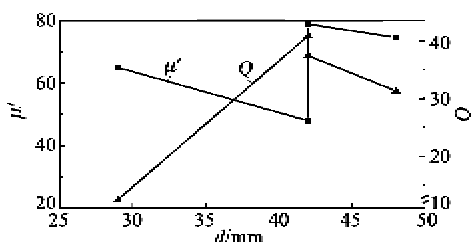
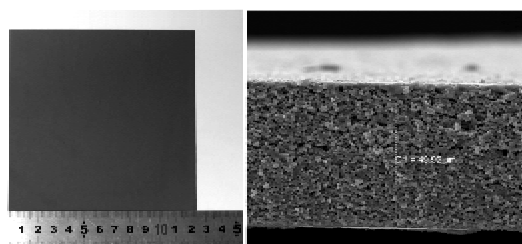


图 3 d 与 μ' 及 Q 值的关系

2 结果与分析

2.1 烧结样品尺寸

图 2 为烧结样品照片。由图 2(a) 可知，烧结后样品为黑色、平整薄片，尺寸为 $125 \text{ mm} \times 125 \text{ mm}$ 。图 2(b) 为使用捷克 TESCAN VEGA 3 SBU 扫描电镜 (SEM) 测试的样品厚度，样品的厚度最薄。由图 2(b) 可知样品厚为 $49.92 \mu\text{m}$ 。



(a) 烧结样品的长和宽 (b) 烧结样品的厚度

图 2 烧结样品照片

2.2 样品 d 与材料磁参数之间的关系

样品 d 与材料磁参数测试结果如表 1 所示。

今后的研究中需研究薄片尺寸参数对测试的影响，使测试更精确。

2.3 样品磁谱与 Cu 含量之间的关系

图 4 为不同 Cu 含量样品的磁谱，由图可知，随着 Cu 含量的增加，在 $f=13.56 \text{ MHz}$ 附近，样品的 μ' 下降、 μ'' 上升， Q 值下降。由于 Q 值越高的样品的 d 越大，所以 Cu 含量的增加不利于样品性能提高，这与表 1 中的实验结果相吻合。

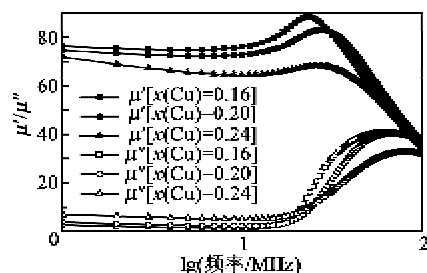


图 4 样品的磁谱随 Cu 含量的变化

表 2 为使用阿基米德排水法测试的不同 Cu 含量样品密度。由表可知，所有样品密度均未超过

5.2 g/cm³, 样品可能存在一定的气孔。且随着 Cu 含量的增加, 样品的密度先下降后增加。

表 2 不同 Cu 含量样品的密度

X	样品 A	样品 B	样品 C
密度/(g/cm ³)	5.10	4.85	4.99

图 5 为不同 Cu 含量样品的微观形貌。由图可知, 所有样品均存在一定的气孔, 该结果与样品的密度测试数据一致。随着 Cu 含量的增加, 样品的晶粒尺寸逐渐增加。

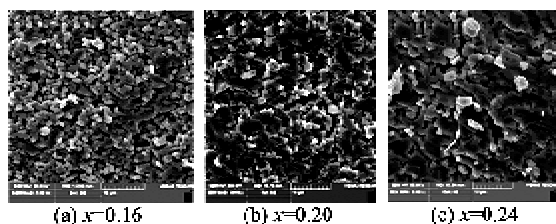


图 5 不同 Cu 含量的样品的 SEM 照片

综合不同 Cu 含量的样品密度与微观形貌的测试结果可得随着 Cu 含量的增加, 样品密度总体上呈下降趋势, 致密度的下降导致样品的 μ' 下降; 随着 Cu 含量的增加, 样品的晶粒尺寸逐渐上升, 从而导致低频时样品的 μ'' 上升^[11-14]。所以, Cu 含量的增加会导致样品磁谱的劣化。

2.4 样品磁谱与 Bi₂O₃ 添加量之间的关系

图 6 为添加 Bi₂O₃ 样品与未添加 Bi₂O₃ 样品的磁谱对比图。由图可知, 随着 Bi₂O₃ 的添加, 样品的 μ' 、 μ'' 均下降。图 7 为添加 Bi₂O₃ 样品与未添加

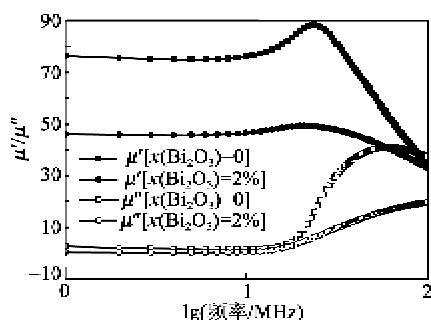


图 6 样品的频谱随 Bi₂O₃ 含量的变化

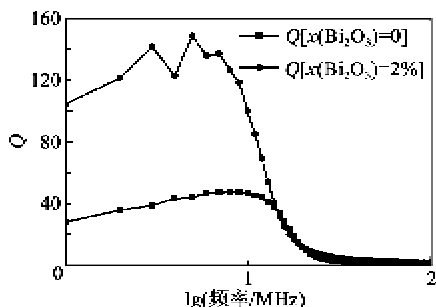


图 7 样品的 Q 值随 Bi₂O₃ 含量的变化

Bi₂O₃ 样品的 Q 值随频率的变化对比图。由图可知, 随着 Bi₂O₃ 的添加, 样品的 Q 值在低频下出现较大幅度的上升, 而在高频段, 二者几乎无区别。由于样品的应用频率在 13.56 MHz 附近, 所以, Bi₂O₃ 的添加对样品的 Q 值影响较小。

表 3 为使用阿基米德排水法测试的添加 Bi₂O₃ 样品与未添加 Bi₂O₃ 样品密度的对比, 由表可知, 样品密度均未超过 5.2 g/cm³。样品中添加 Bi₂O₃ 后, 密度为 4.78 g/cm³, 可能是由于样品烧结温度偏低所导致。

表 3 添加 Bi₂O₃ 样品与未添加 Bi₂O₃ 样品密度的对比

样品	$x(\text{Bi}_2\text{O}_3)=0$	$x(\text{Bi}_2\text{O}_3)=2\%$
密度/(g/cm ³)	5.10	4.78

图 8 为添加 Bi₂O₃ 样品与未添加 Bi₂O₃ 样品的微观形貌。由图可知, 所有样品均存在一定的气孔, 该结果与样品的密度测试数据一致。随着 Bi₂O₃ 的添加, 样品晶粒平均尺寸变化不大, 但晶粒尺寸的一致性有小幅上升。

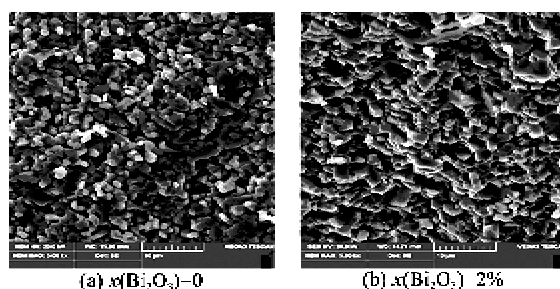


图 8 添加 Bi₂O₃ 样品与没有添加 Bi₂O₃ 样品的 SEM 照片

综合添加 Bi₂O₃ 样品与未添加 Bi₂O₃ 样品密度与微观形貌的测试结果可得随着 Bi₂O₃ 的添加, 样品的密度下降, 从而导致样品的 μ' 下降; 因为 Bi₂O₃ 的添加, 样品的晶粒尺寸的一致性上升, 使样品的 μ'' 较低^[15-19], Q 提高。

无线充电的应用越来越普遍, 充电时加在天线上的信号相对于 NFC 大很多, 且可能有直流偏置存在。在大磁场作用下, 材料磁导率会下降, 影响到能量的传递效率^[18-20], 所以这种材料在今后的研究中必须同时考虑到其耐电流冲击和直流偏置能力, 要提高其抗冲击和偏置能力, 引入晶界非磁性相是目前较有效的手段, Bi₂O₃ 不失为一个很好的选择。

3 结论

1) 样品中适量的添加 CuO 可提高样品致密度降低烧结温度, 但过量的添加会使材料磁谱劣化, 屏

蔽片屏蔽近场噪声源的能力变差。

2) 样品中 Bi_2O_3 含量对屏蔽片的频谱性能影响较小, 从而对屏蔽片屏蔽近场噪声源的能力影响也较小。

参考文献:

- [1] 陆凯, 孟旭东. NFC 移动通信终端的研究与应用[J]. 西安邮电学院学报, 2007, 12(5): 38-41.
 - [2] JAILL J, YOUNG H H. Effects of Bi_2O_3 addition on the microstructure and electromagnetic properties of NiCuZn ferrites[J]. Journal of Materials Science: Materials in electronics, 2004, 15(5): 303-306.
 - [3] 曾忆, 颜钵清, 李启凡, 等. 应用于近场通信(NFC)系统中的软磁屏蔽材料[J]. 磁性材料及器件, 2012, 43(6): 65-70.
 - [4] 杨军. NFC 技术的应用、标准进展及测试[J]. 现代电信科技, 2009, 39(10): 1-5.
 - [5] 吴芝新. 基于 NFC 移动支付的运营模式探究[J]. 齐齐哈尔师范高等专科学校学报, 2011, 21(6): 89-91.
 - [6] 刘姗姗. 近距离通信安全研究[J]. 中国新通信, 2010, 12(9): 30-31.
 - [7] 陈文珏, 韦绍明. 图书馆引入 NFC 技术探讨[J]. 公共图书馆, 2013, 34(1): 52-56.
 - [8] 李维佳, 梁迪飞, 谢建良, 等. 吸波材料在 NFC 天线领域的应用[J]. 安全与电磁兼容, 2012, 23(5): 73-78.
 - [9] 李力. NFC 天线研究与设计[D]. 北京: 北京邮电大学, 2012.
 - [10] 李小朋. 基于 NFC 技术的电子钱包系统设计与安全性研究[D]. 北京: 北京邮电大学, 2007.
 - [11] SU Hua, TANG Xiaoli, ZHANG Huaiwu, et al. Influences of Fe-deficiency on electromagnetic properties of low-temperature-fired NiCuZn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, 322(13): 1779-1783.
 - [12] SU Hua, ZHANG Huaiwu, TANG Xiaoli, et al. Effects of microstructure on permeability and power loss characteristics of the NiZn ferrites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008, 320(3/4): 483-485.
 - [13] AHMED T T, RAHMANL Z, RAHMAN M A. Study on the properties of the copper substituted NiZn ferrites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153/154: 797-803.
 - [14] 颜钵清. CuZnTi 系列低居里温度热敏铁氧体材料研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
 - [15] SU Hua, ZHANG Huaiwu, TANG Xiaoli. Effects of Bi_2O_3 - WO_3 additives on sintering behaviors and magnetic properties of NiCuZn ferrites[J]. Material Science and Engineering, 2005, 117(3): 231-234.
 - [16] ROY, KUMAR P. Influence of substitutions and sintering aids on structural and electromagnetic properties of NiCuZn ferrite[D]. N I T Rourkela; Department of Ceramic engineering, 2009.
 - [17] JEAN J H, LEE C H. Low-fire NiO-CuO-ZnO ferrite with Bi_2O_3 [J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38(6A): 3508-3512.
 - [18] WANG S F. Densification and properties of fluxed sintered NiCuZn ferrites[J]. J Magn and Magn Mater, 2000, 217(1/3): 35-43.
 - [19] 董丽, 颜钵清, 冯则坤. 助烧剂对 NiCuZn 铁氧体直流叠加特性的影响[J]. 磁性材料与器件, 2012, 143(3): 45-48.
 - [20] 肖志坚, 韩震宇, 李绍卓. 关于便携式电子设备新型无线充电系统的研究[J]. 自动化技术与应用, 2007, 26(12): 114-116.
-
- (上接第 88 页)
- [5] 《超声波探伤》编写组编著. 超声波探伤[M]. 电力工业出版社, 1984.
 - [6] 李全义, 董琦, 黄曦, 等. 凹球面双频聚焦超声声场的线性声学分析[J]. 压电与声光, 2009, 31(4): 604-607.
LI Quanyi, DONG Qi, HUANG Xi, et al. Linear acoustic analysis of concave sphere dual-frequency focused ultrasonic field[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 2009, 31(4): 604-607.
 - [7] 林建, 马建敏, 庄子听. 换能器组阵对声场指向性的影响[J]. 噪声与振动控制, 2010, 1(3): 55-59.
LIN Jian, MA Jianmin, ZHANG Ziting. Influence of transducer array on directivity of acoustic fields[J]. Noise and Vibration Control, 2010, 1(3): 55-59.
 - [8] KHANNA V, GAO R X. Design of ultrasonic transducers with controlled radiation patterns[C]//Ottawa, Ont, Canada; IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, Sensing, Networking, 1997, 2: 1466-1471.
 - [9] ZHU Yiping, REN Tianling, YANG Yi, et al. Directivity analysis of novel piezoelectric based ultrasonic microspeaker array [C]//Zhuhai, China; IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE, 2006, 1: 316-319.
 - [10] 施克仁, 郭寓岷. 相控阵超声成像检测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
 - [11] 施克仁. 无损检测新技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2007.