

$(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 微波介质陶瓷低温烧结研究

王 京, 李恩竹, 邹蒙莹, 张树人

(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:采用传统固相法对使用 Mg 取代一部分 Zn 形成的六方钛铁矿型无限固溶体 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷进行了低温烧结研究。低熔点玻璃 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZBS) 的加入提高了烧结致密度, 使烧结温度降低到 900 °C 以下, 制得了不含 Zn_2TiO_4 的单一六方 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 相陶瓷, 其微波介电性能优异。加入质量分数为 0.5% 的 ZBS 玻璃时, 在 900 °C 成瓷良好, 介电常数 $\epsilon_r = 20.53$, 品质因数与频率的乘积 $Q \times f = 61\,630\text{ GHz} (f = 7.4\text{ GHz})$ 。

关键词: ZnO-TiO_2 ; 低温共烧陶瓷 (LTCC); 微波介质; $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃; 钛酸锌; 低温烧结

中图分类号: TN384

文献标识码: A

A Study on Low Temperature Sintering of $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ Microwave Dielectric Ceramics

WANG Jing, LI Enzhu, ZOU Mengying, ZHANG Shuren

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

Abstract: The low temperature sintering of $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ was studied by conventional solid-state reaction methods, adopting Mg substitute a part of Zn to form an ilmenite type infinite solid solution $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$. The low melting point glass $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZBS) significantly increased the density of $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ ceramics, and the sintering temperature was lowered to 900 °C. Single $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ phase ceramics was obtained, which had excellent microwave dielectric properties. By adding 0.5% ZBS glass, the ceramics could be well sintered at 900 °C, the microwave dielectric properties were described as follows: $\epsilon_r = 20.53$, $Q \times f = 61\,630\text{ GHz} (f = 7.4\text{ GHz})$.

Key words: ZnO-TiO_2 ; LTCC; microwave dielectrics; $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass; zinc titanates; low temperature sintering

0 引言

近年来,移动通信系统应用范围迅速扩大,对通信设备高速度、小型化、轻量化、多功能化提出了越来越高的要求。微波介质是指在微波频段电路中作为介质材料完成一种或多种功能的材料,常用于制作谐振器、滤波器及介质天线等微波器件^[1-2]。低温共烧陶瓷 (LTCC) 技术作为一种电子元器件和集成封装互联技术已受关注,可用其制造内置银电极的三维陶瓷模块。LTCC 波介质陶瓷通常使用高电导率的 Ag 作为电路配线材料,其介电损耗也比有机材料小,这使低温共烧微波介质陶瓷适用于高速数据通信的微波电路,很好地满足了应用需求^[3]。

ZnO-TiO_2 体系含有六方 ZnTiO_3 、立方 Zn_2TiO_4 和立方 $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ^[4] 3 种相。其中 ZnTiO_3

相微波介电性能优良,加入少量改性剂其品质因数与频率的乘积 ($Q \times f$) 可达 $60\,000 \sim 70\,000\text{ GHz}^{[5]}$, 但纯 ZnTiO_3 相极难合成,往往含有大量的 Zn_2TiO_4 , 且温度高于 945 °C 时, ZnTiO_3 会分解为 Zn_2TiO_4 和金红石 TiO_2 。立方 Zn_2TiO_4 在微波频段 Q 值极低,若该相在陶瓷中所占比重较大,会导致微波介电性能急剧下降^[6]。 $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ 是一种过渡相,温度高于 800 °C 时会转化为 ZnTiO_3 ^[7]。为了增加六方 ZnTiO_3 相的稳定性,使用 Mg 取代一部分 Zn 形成 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$ 无限固溶体, x (摩尔分数) 每增加 0.1, 六方 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{TiO}_3$ 相分解温度提高约 100 °C^[8]。 MgTiO_3 烧结温度为 1 380 °C^[9], 若 Mg 的添加量过多,会导致烧结温度提高,在 900 °C 附近无法烧结成瓷。若取代量过少,则无法

收稿日期: 2014-09-05

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20110185120004); 自然科学基金青年基金资助项目 (51202021)

作者简介: 王京 (1985-), 男, 四川遂宁人, 硕士生, 主要从事微波介质陶瓷的研究。E-mail: ter8100@gmail.com。通信作者: 李恩竹 (1981-), 女, 四川成都人, 副教授, 主要从事微波介质陶瓷的研究。E-mail: lienzhu@uestc.edu.cn。

稳定六方相,因此选择 $x=0.1$ 。

1 实验步骤

采用传统固相法制备 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷。将分析纯 ZnO 、 MgO 、 TiO_2 按化学计量比配料,以酒精和锆球为球磨介质,行星球磨 4~12 h,经烘干、过筛,在 700~900 °C 下保温 4 h 得到 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷粉。 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (ZBS) 玻璃以分析纯 ZnO 、 B_2O_3 和 SiO_2 为原料, ZnO 、 B_2O_3 、 SiO_2 按摩尔比 50:40:10 进行配料后以去离子水和锆球为球磨介质,行星球磨 3~9 h,经烘干、过筛后放入铂金坩埚中于 1100 °C 熔融,保温 2 h,将熔融的玻璃快速淬火形成玻璃渣,将得到的玻璃渣行星球磨成 ZBS 玻璃粉。

在 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 中加入占总质量分数为 0.0、0.25%、0.5%、1%、3% 的 ZBS 玻璃粉,行星球磨混合,烘干、过筛后加入质量分数为 5% 的丙烯酸溶液作为粘结剂造粒,在 200~300 MPa 的压力下压成直径为 $\varnothing 15$ mm、厚 7 mm 的圆柱,分别在 875 °C、900 °C、925 °C、950 °C 下保温 4 h 后随炉冷却。

采用 X 线衍射仪 (Philips x'pert Pro MPD 型, XRD) 对烧结后的样品进行物相分析。通过扫描电子显微镜 (Jeol JSM-6490LV 型, SEM) 观察样品的微观结构。利用矢量网络分析仪 (HP83752A 型) 和 Hakki-Coleman 介质谐振器法测试陶瓷样品的微波介电性能,样品体积密度使用阿基米德排水法进行测定。

2 结果和讨论

2.1 物相分析

图 1 为 900 °C 烧结,不同 ZBS 玻璃掺杂量的 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷 XRD 图谱。由图可知,在 $w(\text{ZBS})=0.0.5\%,1\%,3\%$ 时,主晶相均为单一六方 ZnTiO_3 相 (JCPDS No. 00-026-1500),其中 $w(\text{ZBS})<1\%$ 时,未出现第二相, $w(\text{ZBS})$ 增至 3% 时出现微量 $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_{13}$ (JCPDS No. 00-021-1469),

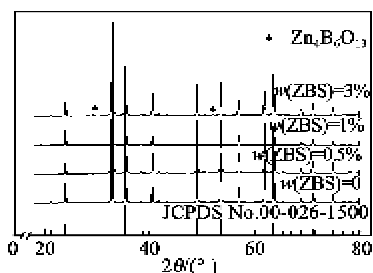


图 1 900 °C 烧结,不同 ZBS 玻璃掺杂量 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷 XRD 图谱

说明此时 ZBS 玻璃掺杂过量导致晶体析出。

图 2 为当 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时,不同烧结温度下的 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷 XRD 图谱。由图可知,烧结温度为 875~950 °C 时,无第二相生成,样品相组成均为单一 ZnTiO_3 相。因此,在 $w(\text{ZBS})=0\sim 3\%$,烧结温度为 875~950 °C 范围内时,ZBS 玻璃掺杂量、烧结温度的不同均不影响陶瓷的主晶相组成,ZBS 玻璃能在降低烧结温度的同时保持六方 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 相的稳定。

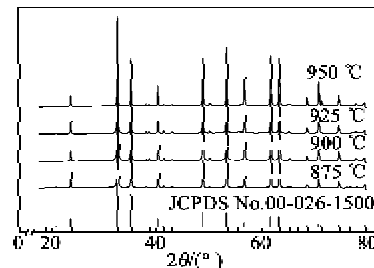


图 2 当 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时,不同烧结温度下 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷 XRD 图谱

2.2 表面形貌分析

图 3 为 900 °C 下烧结,不同 ZBS 玻璃掺杂量的 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷表面形貌图。由图可知,当 $w(\text{ZBS})=0$ 时,晶粒未生长且疏松多孔。 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时,气孔减少,陶瓷表面明显致密。 $w(\text{ZBS})=1\%$ 时,陶瓷表面很致密,几乎看不到气孔,晶粒明显长大,一部分玻璃相转移至表面使陶瓷表面晶界轮廓模糊。 $w(\text{ZBS})=3\%$ 时,由于 ZBS 玻璃掺杂量过多,导致晶粒异常长大,出现了很大的晶粒和小晶粒同时存在的情形。

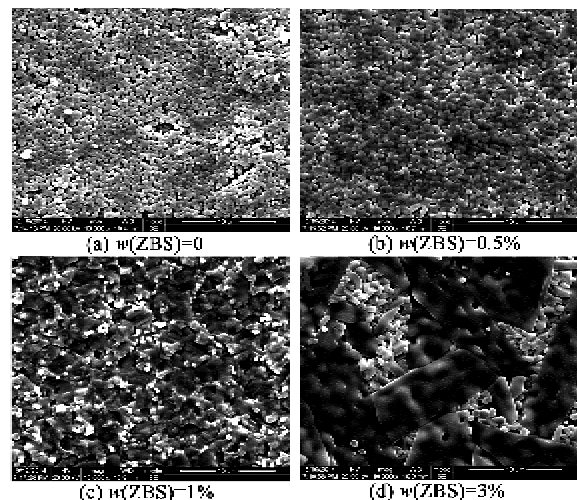


图 3 900 °C 烧结,不同 ZBS 玻璃掺杂量 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷表面 SEM

图 4 为 $w(\text{ZBS})=3\%$ 时,在 925 °C、950 °C 烧结

下 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷表面形貌图。由图可知, 925 °C 时大、小晶粒并存, 950 °C 时小晶粒完全消失, 晶粒全部生长为直径大于 $\varnothing 20\ \mu\text{m}$ 的大晶粒, 且大量液相聚集在表面, 造成表面晶界模糊。



图 4 当 $w(\text{ZBS})=3\%$ 时, 不同烧结温度下 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷表面 SEM 图

图 5 为当 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时, 不同烧结温度下 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷表面形貌图, 由图可知, 随着烧结温度的提高, 陶瓷变得致密, 900 °C 时, 几乎看不到气孔, 随着温度继续提高, 晶粒进一步长大, 陶瓷表面更均匀致密, 由于 ZBS 玻璃掺量不多, 未导致晶粒异常长大。

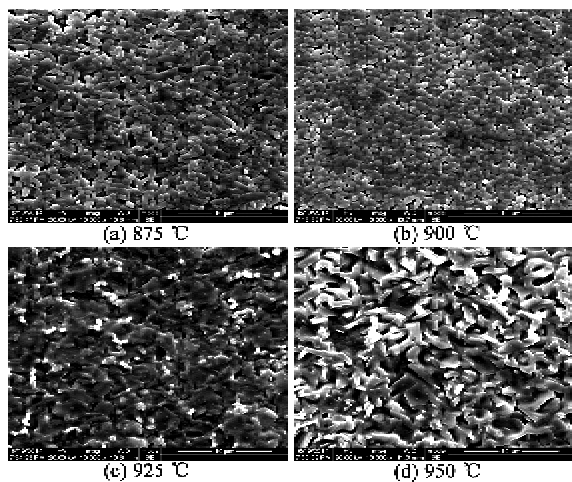


图 5 当 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时, 不同烧结温度下 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷表面 SEM 图

2.3 密度分析

图 6 为在不同 ZBS 玻璃掺量和烧结温度下的 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷密度变化图。由图可知, 温度超过 900 °C 后, 除 $w(\text{ZBS})=0.25\%$ 的样品外, 其余样品密度趋于饱和。对比 $w(\text{ZBS})=0$ 的样品密度和其他掺杂量的样品密度可知, ZBS 玻璃的加入提高了陶瓷致密度。除 $w(\text{ZBS})=0.25\%$ 的样品在 875 °C、900 °C 烧结外, 掺杂量越高, 密度越小, 这是由于 ZBS 玻璃的密度较小, 加入量越多, 陶瓷的整体密度越小。当 $w(\text{ZBS})=0.25\%$ 时, 在 875 °C

和 900 °C 烧结的情况下, 密度小于其他掺杂量, 这是由于液相少且在较低的温度下液相活性低, 致密化行为发生不充分所导致, 在 925 °C 和 950 °C 时, 液相活性提高, 致密化充分发生, 密度高于其他掺杂量的密度。

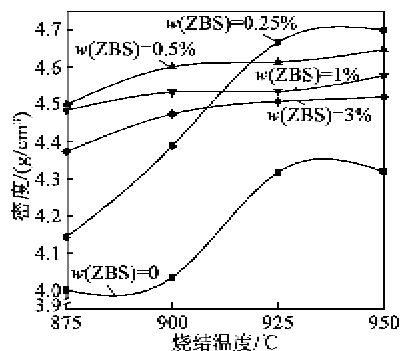


图 6 不同烧结温度和 ZBS 掺杂量对 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷密度的影响

2.4 微波介电性能分析

图 7 为在不同烧结温度和 ZBS 掺杂量时, $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷的相对介电常数 (ϵ_r) 变化趋势图。由图可知, ϵ_r 的变化趋势与图 6 中密度变化趋势一致, 在相同掺杂量的情况下, 随着温度的升高, ϵ_r 也随之增加, 除 $w(\text{ZBS})=0.25\%$ 在 875 °C、900 °C 烧结的样品外, 掺杂量越少, ϵ_r 越大, 这是由于 ZBS 玻璃的 ϵ_r 小, 掺杂量越多, 所以 ϵ_r 越小。而 $w(\text{ZBS})=0$ 时, 由于没有 ZBS 液相的帮助, 缺乏有效的传质和致密化机制, 晶粒未生长, ϵ_r 远低于其他掺杂量的样品。

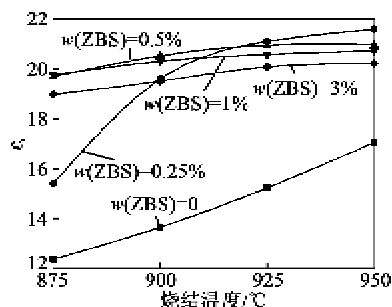


图 7 不同烧结温度和 ZBS 掺杂量时, $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷的 ϵ_r

图 8 为不同烧结温度和 ZBS 掺杂量时, $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷的 $Q \times f$ 值变化趋势, 由图可知, 与其他掺杂量相比, $w(\text{ZBS})=0$ 时样品的 $Q \times f$ 值极低, 这是由于缺乏液相的帮助, 晶粒未生长, 致密化行为未发生所致。当 $w(\text{ZBS})=0.25\%$ 时, 随着烧结温度的增加, $Q \times f$ 值急剧增大, 这是由于温度

升高,ZBS的活性增强,且掺杂量少,液相不会阻碍晶粒生长,也不会导致晶粒异常长大,因此得到了很高的 $Q \times f$ 值(见表1中样品2)。表中样品1~6的主晶相均为 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 。 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时样品的 $Q \times f$ 值在900℃后变化不大,这是由于液相的增加,晶粒生长受到抑制,因此温度升高对于 $Q \times f$ 影响不大。对于 $w(\text{ZBS})=1\%、3\%$ 的样品, $Q \times f$ 值在900℃时达到最大值,之后随温度升高而明显减小,这是由于液相过多,导致晶粒异常长大,从而微波介电性能恶化。

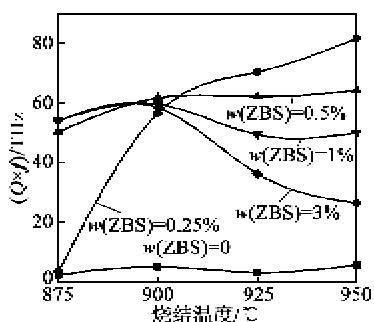


图8 不同烧结温度和ZBS掺杂量,
 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷 $Q \times f$ 值

表1 不同掺杂量、烧结温度下样品性能

样品	$w(\text{ZBS})/\%$	烧结 温度/℃	ϵ_r	$(Q \times f)/$ GHz
1	0	950	17.05	5 537
2	0.25	950	21.60	81 568
3	0.50	950	20.98	64 164
4	1.00	900	20.31	59 484
5	3.00	900	19.52	58 353
6	3.00	950	20.22	26 290

在 $w(\text{ZBS})=0.5\%、3\%$,950℃烧结的情况下, $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷均为单一 ZnTiO_3 相,相组成一致,但 $Q \times f$ 值相差却很大(见表1中样品3,6),结合图3(d)和图4可知,当 $w(\text{ZBS})=0.5\%$ 时样品晶粒大小约为5 μm ,表面均匀致密,而 $w(\text{ZBS})=3\%$ 时样品晶粒异常长大很严重,在图4(b)中,小晶粒消失,所有晶粒全部生长为20~50 μm 的大晶粒,通过对比可知,这种大晶粒的微观结构导致了 $Q \times f$ 值急剧下降。

3 结论

通过对试验结果的分析与讨论可得以下几点结论:

1) 使用Mg取代一部分Zn形成 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 无限固溶体,稳定了六方 ZnTiO_3 相,并制得

了不含 Zn_2TiO_4 的单相 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷。

2) ZBS玻璃的加入促进了烧结致密化过程,使烧结温度降低至900℃,微波介电性能提升,且不会造成 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 相分解。

3) $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷的微波介电性能由相组成和微观形貌共同决定,当加入ZBS玻璃过多且烧结温度过高导致晶粒异常长大后, $Q \times f$ 值急剧下降。为了得到高 $Q \times f$ 值的 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 陶瓷,不但要保证相组成为单一六方 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{TiO}_3$ 相,还需要陶瓷样品具有合适微观结构,尤其需要避免晶粒异常长大。

参考文献:

- [1] 方亮,杨卫明,鄢俊兵,等.微波介质陶瓷的研究现状与发展趋势[J].武汉理工大学学报,2002,24(2):12-15.
FANG Liang, YANG Weiming, YAN Junbiao, et al. Present status and prospect of microwave dielectric ceramics[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 24(2): 12-15.
- [2] 干福禧.信息材料[M].天津:天津大学出版社,2000:200-222.
- [3] 今中佳彦.多层低温共烧陶瓷技术[M].詹欣祥,周济,译.北京:科学出版社,2010:1-12.
- [4] YAMAGUCHI O, MORIMI M, KAWABATA H, et al. Formation and transformation of ZnTiO_3 [J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(5): 97-98.
- [5] KIM H T, KIM S H, NAHM S, et al. Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of zinc metatitanate-rutile mixtures using boron[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(11): 3043-3048.
- [6] GOLOVCHANSKY A, KIM H T, KIM Y. Zinc titanates dielectric ceramics prepared by Sol-Gel process [J]. Journal of the Korean Physical Society, 1998, 32(2): 1167-1169.
- [7] YANG J, SWISHER J H. The phase stability of $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ [J]. Materials Characterization, 1996, 37(2/3): 153-159.
- [8] KIM H T, NAHM S, BYUN J D. Low-fired $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{TiO}_3$ microwave dielectrics[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3476-3480.
- [9] 吴坚强,刘维良,曹文卫,等.钛酸镁粉末与合成工艺的研究[J].中国陶瓷,2001,37(3):13-16.
WU Jianqiang, LIU Weiliang, CAO Wenwei, et al. The study of the properties and technology synthesizing magnesium titanate powder[J]. China Ceramics, 2001, 37(3): 13-16.