

Study on Cofiring Behavior of ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅ Ceramic with B₂O₃ and CuO Addition

Xiu-li Chen, Huan-fu Zhou, Liang Fang, Dong-jin Chu

School of Minerals Science & Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

Email: cxlnwpu@163.com

Abstract: The addition of B₂O₃ and CuO can reduce the sintering temperature of ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅ (ZTN) ceramics to below 900°C and the ceramics have a good microwave dielectric properties. The study on Compatibility between Ag electrode and the dielectric shows that B₂O₃ and CuO added ZTN ceramics can cofire with Ag electrode. These results indicate that this material can be applied in LTCC technology.

Keywords: ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅ ceramic; LTCC; microwave dielectric properties; Compatibility

B₂O₃ 与 CuO 掺杂的 ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅ 陶瓷与银电极的共烧行为研究

陈秀丽, 周焕福, 方亮, 褚冬进

桂林理工大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004

Email: cxlnwpu@163.com

摘要: 采用 B₂O₃ 与 CuO 作为烧结助剂, 成功地将 ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅ (ZTN) 陶瓷的烧结温度降至 900°C, 并且降温后的样品仍然保持良好的微波介电性能。系统研究了降温后的材料与 Ag 电极的共烧兼容性情况后发现, 降温后的介质能与 Ag 电极很好地兼容, 表明该材料是一种极具应用前景的 LTCC 备选材料。

关键词: ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅; 低温共烧陶瓷; 微波介电性能; 兼容性

1 引言

随着电子信息技术不断向高频化和数字化方向发展, 对元器件的小型化, 集成化以至模块化的要求也越来越迫切。低温共烧陶瓷 LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) 以其优异的电学、机械、热学及工艺特性, 已经成为电子器件模块化的主要技术之一。低温共烧陶瓷系统 (LTCC) 的烧结温度低, 可用电阻率低的金属作为多层布线的导体材料, 可以提高组装密度、信号传输速度, 并且可内埋于多层基板一次烧成的各种层式微波电子器件, 因此广泛用在高速高密度互连多元陶瓷组件 (MCM) 之中。LTCC 共烧技术具有组装密度高, 介电损耗低, 可用于高微波频段, 独石结构高可靠性与 IC 热匹配好等特点, 因此有着极广的应用前景。对于 LTCC 技术而言, 要求其烧结温度低 (≤900°C), 以便能采用高电导率的金属电极 Ag 作为内电极, 从而大大降低成本。大多数商用的微波介质材料虽然具

有优异的微波介电性能, 但是其烧结温度很高 (一般 ≥1300°C), 因此为了与 LTCC 工艺相兼容, 必须降低材料的烧结温度。

ZnO-2TiO₂-Nb₂O₅ (ZTN) 陶瓷具有较为优异的微波介电性能 ($\epsilon \sim 58$, $Q \times f \sim 16,300$ GHz, $\tau_f \sim 10$ ppm/°C), 但是其烧结温度高于 1100°C, 故无法用于 LTCC 工艺之中。B₂O₃ 与 CuO 掺杂可以有效地降低材料的烧结温度, 如 3Li₂O-Nb₂O₅-3TiO₂, ZnO-TiO₂, Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 以及 BaTi₄O₉ 等^[1-4], 因此, 本研究选择 B₂O₃ 与 CuO 作为烧结助剂以降低 ZTN 陶瓷的烧结温度, 为了进一步验证降温后的材料能否用在 LTCC 工艺中, 本研究系统地研究了降温后的材料与 Ag 电极的共烧兼容性情况。

2.1 样品制备

以纯度 ≥99% 的 ZnO、TiO₂ 和 Nb₂O₅ 为主要原料, 将不同的原料按配比称量, 按物质的量比 ZnO: TiO₂: Nb₂O₅=1: 2: 1 称料, 按照主粉体与酒精的重量比为 1: 1 向主粉体中加入酒精, 采用湿磨法混合 4~8 小

时,取出后在 120~140℃下烘干、压制成块状,然后以 5℃/min 的升温速率将压块置于马弗炉中升至 850℃保温 4h 进行煅烧,将煅烧好的主粉体粉碎,加入一定量的 B₂O₃ (≥99%) 和 CuO (≥99%),以酒精为介质,ZrO₂球为磨球,球磨 4 h,经干燥后加入 5% (质量分数)PVA 水溶液作粘结剂,造粒过筛干压成 Φ12 mm×6 mm 的圆柱,在电阻炉中 900℃烧结 2 h 成瓷。对于降温后的材料与 Ag 电极的共烧兼容性情况,我们主要从以下两方面进行研究,一是将掺杂烧结助剂的材料与 20wt%的银粉混合后于 900℃下共烧 2h;二是将掺杂烧结助剂的材料配置成流延浆料,通过流延、裁剪、印刷电极、等静压后在 850℃下共烧 2h。

2.2 样品的性能及表征

用 Archimedes 排水法测量陶瓷的体积密度;用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, Rigaku D/MAX-2400, Japan) (Cu 靶, K_{α1}=1.54056 nm 射线)分析其相组成;用扫描电镜(JEOL JSM-6460LV, Japan)观察表面形貌;采用美国 Agilent 公司生产的 N5230A 网络分析仪,用介质谐振法测量样品的介电常数 ε_r 及品质因数 Qf 值,谐振模式为 TE₀₁₈。在 25~85℃温度范围内采用空腔法测量谐振频率温度系数 τ_f,并用 25℃时的谐振频率 f(25)为标准频率,其计算公式为

$$\tau_f = \frac{f_T - f_0}{f_0(T - T_0)}$$

式中 f_T, f₀ 分别是测试温度为 T and T₀ (25℃) 时的谐振频率。

3 结果与讨论

表 1 为不同量 B₂O₃ 和 CuO 掺杂的 ZTN 陶瓷的微波介电性能。可以看出, B₂O₃ 和 CuO 加入, ZTN 陶瓷能在 900℃烧结致密,样品具有优异的微波介电性能,其中 3wt%B₂O₃ 和 1wt%CuO 掺杂的样品具有较为优异的综合微波介电性能: ε_r=41.8, Q×f=24150GHz, τ_f=24.3ppm/℃。

掺杂 3wt%B₂O₃ 和 1wt%CuO 的 ZTN 样品具有较为优异的综合微波介电性能,为了验证降温后的材料能否应用到 LTCC 工艺中,需进一步研究降温后的材料与 Ag 电极的共烧兼容性情况。我们首先将该材料粉体与 20wt%的 Ag 粉混合后在 900℃下保温 2h,以研究降温后的材料与 Ag 粉颗粒的兼容性情况,图 1 为共烧后的 XRD 衍射图谱,可以看出, Ag 粉的衍射

峰独立存在,表明降温后的材料不与 Ag 粉发生反应。这一点可以从图 2 的背散射及能谱分析得到验证,从图 2 可以看出, Ag 颗粒清晰可见,并无扩散发生。由上面的分析可知,掺杂 3wt%B₂O₃ 和 1wt%CuO 的 ZTN 陶瓷能与 Ag 粉实现共烧匹配。

表 1 B₂O₃ 和 CuO 联合掺杂的 ZTN 陶瓷的微波介电性能

Table 1 microwave dielectric properties of ZTN ceramics with B₂O₃ and CuO co-doping

| ZTN +x | Sintering Temperature (°C) | Bulk density (g/cm ³) | Microwave dielectric properties | | |
|--------|----------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|-------------------------|
| | | | ε _r | Q×f (GHz) | τ _f (ppm/°C) |
| Pure | 1100 | 4.8 | 58 | 19100 | 98 |
| 1B3Cu | 900 | 5.01 | 42 | 22170 | 39.6 |
| 2B3Cu | 900 | 5.02 | 43.5 | 22561 | 35.1 |
| 3B3Cu | 900 | 4.98 | 44.1 | 22230 | 33.9 |
| 3B1Cu | 900 | 5.06 | 41.8 | 24150 | 24.3 |

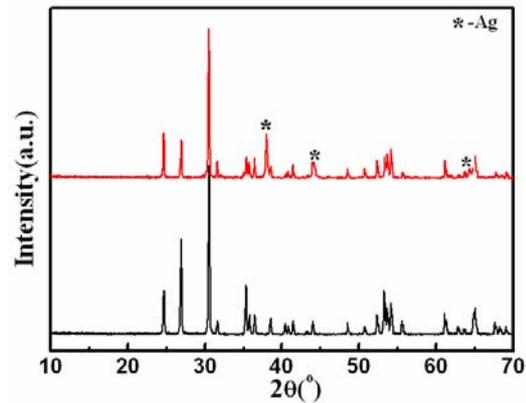


图 1 B1Cu 掺杂的 ZTN 陶瓷粉体与 20wt%银粉混合后与 900℃共烧 2h 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD of B1Cu doped ZTN powders and 20wt% Ag powders cofired at 900 oC for 2h.

为了进一步研究降温后的材料与 Ag 电极的共烧兼容性情况,我们将 3wt%B₂O₃ 和 1wt%CuO 掺杂的 ZTN 粉体经流延、裁剪、印刷银电极后叠成,等静压处理后在 850℃下进行烧结。图 3 为 3B1Cu 掺杂的 ZTN 厚膜断面的 SEM 背散射照片及能谱图,由背散射照片可以看出,银电极与介质材料结合精密,无裂缝,并且从相应的能谱线扫描图上可知,银电极无扩散现象,说明 3wt%B₂O₃ 和 1wt%CuO 掺杂的 ZTN 陶瓷能与 Ag 电极实现共烧匹配,这表明该材料完全可以应用到

LTCC 工艺中。

为了观察 3wt%B₂O₃ 和 1wt%CuO 掺杂的 ZTN 流延厚膜的烧结致密情况，我们对 850℃ 共烧 2h 厚膜进行了 SEM 观察（如图 4 所示），可以看出，该厚膜具有良好的烧结特性。

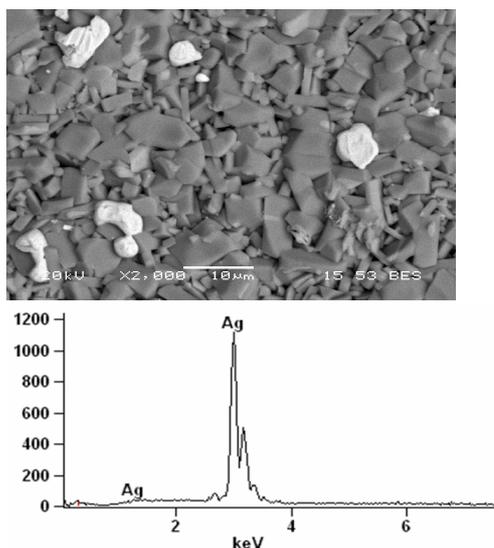


图 2 3B1Cu 掺杂的 ZTN 陶瓷粉体与 20wt% 银粉混合后与 900℃ 共烧 2h 的背散射与能谱图

Fig.2 Backscattering microscopy and EDS of 3B1Cu doped ZTN powders and 20wt% Ag powders cofired at 900 oC for 2h.

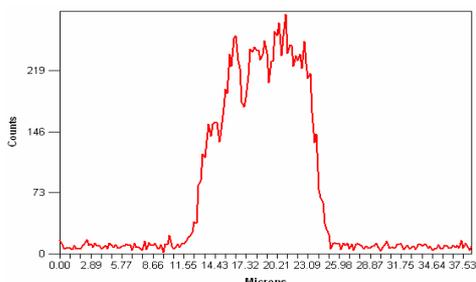
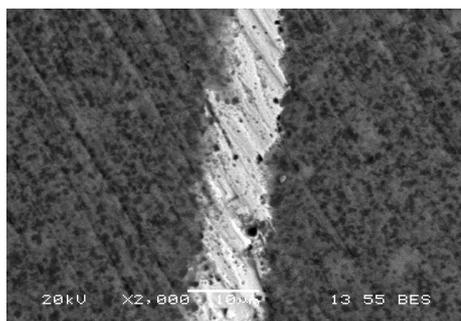


图 3 3B1Cu 掺杂的 ZTN 陶瓷粉体流延叠层 850℃ 共烧 2h 厚膜断面的 SEM 背散射照片及能谱图

Fig.3 Backscattering microscopy and EDS of 3B1Cu doped ZTN powders cofired with Ag electrode though tape casting, cutting, Laminating and sintering at 850 oC for 2h.

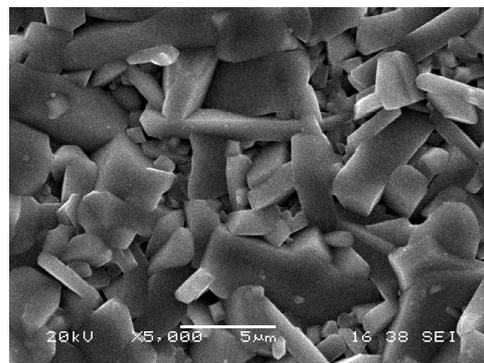


图 4 3B1Cu 掺杂的 ZTN 陶瓷粉体流延叠层 850℃ 共烧厚膜的 SEM 照片

Fig.4 SEM of 3B1Cu doped ZTN thick film though tape casting, cutting, Laminating and sintering at 850 oC for 2h.

4 结论

采用 B₂O₃ 和 CuO 作为烧结助剂，成功地将 ZTN 陶瓷的烧结温度降至 900℃，降温后的样品具有优异的微波介电性能。降温后的材料能与 Ag 电极实现良好的共烧兼容，表明该材料是一种性能优异的 LTCC 备选材料。

5 致谢

感谢本实验室朱文凤老师在扫描电镜方面给予的帮助，感谢胡长征老师在 X 射线方面给予的帮助。

References (参考文献)

- [1] Huanfu Zhou, Hong Wang, Kecheng Li, Xi Yao. Effect of B₂O₃ and CuO additions on the sintering temperature and microwave dielectric properties of 3Li₂O-Nb₂O₅-3TiO₂ ceramics [J], *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009, 20(3): 283-288
- [2] Bo Li, Zhenxing Yue, Longtu Li, Ji Zhou, Zhilun Gui. Low-fired microwave dielectrics in ZnO-TiO₂ ceramics doped with CuO and B₂O₃ [J], *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, 13(7): 415-418.
- [3] Min-Han Kim, Young-Hun Jeong, Sahn Nahm, Hyo-Tae Kim, Hwack-Joo. Effect of B₂O₃ and CuO additives on the sintering temperature and microwave dielectric properties of Ba (Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26(10-11): 2139-2142.
- [4] Jong-Bong Lim, Sahn Nahm, Hyo-Tae Kim, Jong-Hee Kim, Jong-Hoo Paik, Hwack-Joo Lee. Effect of B₂O₃ and CuO on the sintering temperature and microwave dielectric properties of the BaTi₄O₉ ceramics [J], *Journal of Electroceramics*, 2006, 17(2-4): 393-397.