



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105330275 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201510474302. 7

(22) 申请日 2015. 08. 05

(30) 优先权数据

14/452, 340 2014. 08. 05 US

(71) 申请人 天工方案公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 M. D. 希尔 D. B. 克鲁克香克

K. M. 安德森

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 肖靖泉

(51) Int. Cl.

C04B 35/26(2006. 01)

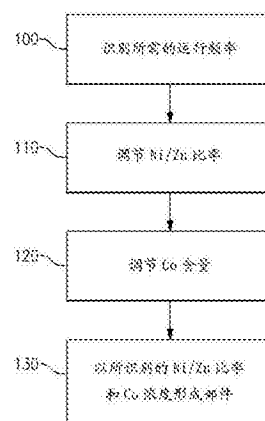
权利要求书1页 说明书5页 附图6页

(54) 发明名称

用于电子应用的合成物 and 材料

(57) 摘要

本发明涉及用于电子应用的合成物 and 材料。本文中公开的实施方式涉及使用钴 (Co) 来精细调整镍 - 锌铁氧体的磁性质, 例如磁导率和磁损耗, 以改善在电子应用中的材料性能。方法包括用足够的 Co^{+2} 代替镍 (Ni) 使得与 Co^{+2} 替换有关的弛豫峰和与镍对锌 (Ni/Zn) 的比率有关的弛豫峰变成近似重合。当所述弛豫峰重叠时, 材料磁导率可被基本上最大化且磁损耗被基本上最小化。所得材料是有用的且提供优异的性能, 特别是对于在 13. 56MHz ISM 频段下运行的器件而言。



1. 由下式表示的合成物



w 大于或等于 0.2 且小于或等于 0.6 ;

x 大于或等于 0 且小于或等于 0.2 ;

y 大于或等于 0 且小于或等于 0.2 ;

z 大于或等于 0 且小于或等于 0.2 ;且

a 大于或等于 0 且小于或等于 0.2。

2. 权利要求 1 的合成物,其中 $w = 0$, $x = 0.0225$, $y = 0.02$, $z = 0$ 且 $a = 0.08$ 。

3. 权利要求 1 的合成物,其中 $z = 0$ 。

4. 权利要求 1 的合成物,其中 $y = 0$ 。

5. 结合权利要求 1 的合成物的 RF 器件,其中所述 RF 器件以 13.56MHz 频段运行。

6. 结合权利要求 1 的合成物的 RF 器件,其中所述 RF 器件为天线。

7. 由下式表示的改性的镍-锌铁氧体合成物



x 大于或等于 0.2 且小于 0.6,且 y 大于或等于 0 且小于 0.2。

8. 权利要求 7 的合成物,其中 x 大于或等于 0.1 且小于或等于 0.3。

9. 权利要求 7 的合成物,其中 y 等于 0.0225。

10. 结合权利要求 7 的合成物的 RF 器件,其中所述 RF 器件选自 RFID 标签、生物医学传感器、和 RF 天线。

11. 结合权利要求 7 的合成物的 RF 器件,其中所述 RF 器件以 13.56MHz 频段运行。

12. 精细调整镍-锌铁氧体材料的方法,所述方法包括:

调节镍对锌的比率以提供在高于所需低磁损耗频率的所需频率处的 Ni/Zn 弛豫吸收峰;和

用钴(Co^{2+})掺杂所述材料至其中钴支配的弛豫峰合并到 Ni/Zn 弛豫吸收峰的低频端的水平。

13. 权利要求 12 的方法,进一步包括以所述镍对锌的比率和 Co 浓度形成材料。

14. 权利要求 13 的方法,进一步包括对所述材料进行烧结。

15. 权利要求 13 的方法,其中所述材料使天线适用于 RF 器件。

16. 权利要求 15 的方法,其中所述 RF 器件以 13.56MHz 频段运行。

17. 权利要求 13 的方法,其中所述材料由式 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表示, x 为 0.2-0.6,且 y 为 0-0.2。

18. 权利要求 12 的方法,其中所述镍对锌的比率为 0.45-0.55。

19. 权利要求 12 的方法,其中与 Co^{+2} 掺杂有关的弛豫峰和与镍对锌 (Ni/Zn) 的比率有关的弛豫峰变成近似重合。

20. 权利要求 12 的方法,进一步包括将原料氧化物 NiO 、 Fe_2O_3 、 CoO_x 、 MnO_x 、 ZnO 和 CuO_x 共混以形成具有已定的 Ni 对 Zn 的比率和已定的 Co 浓度的混合物。

用于电子应用的合成物 and 材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是受让人的于 2011 年 9 月 22 日提交的美国申请 No. 13/241,033 的部分继续申请,美国申请 No. 13/241,033 根据 35U.S.C. § 119(e) 要求 2010 年 9 月 22 日提交的美国临时申请 No. 61/385,327 和 2010 年 11 月 30 日提交的美国临时申请 No. 61/418,367 的优先权。各所述申请通过引用完整纳入本文。

[0003] 任何优先权申请的引用纳入

[0004] 在本申请的申请数据表中指明的外国或本国优先权的任何和全部申请根据 37CFR 1.57 特此引用纳入。

技术领域

[0005] 本发明实施方式涉及可用于电子应用、和特别是射频 (RF) 电子仪器 (electronics) 中的合成物 (组成, composition) 和材料。

背景技术

[0006] 具有磁性质的各种结晶材料已经用作电子器件例如便携式电话、生物医学器件和 RFID 传感器中的组件。经常期望改变这些材料的组成以改善它们的性能特性。例如,可使用在晶格位点中的离子替换 (substitution) 或掺杂来调整材料的某些磁性质以改善在射频范围的器件性能。然而,不同的离子引入不同的材料性质变化,这经常导致性能折衷。因此,对精细调整 (微调, fine tune) 结晶材料的组成以优化它们的磁性质 (特别是对于 RF 应用) 存在持续的需求。

发明内容

[0007] 本公开内容的合成物、材料、制备方法、器件和体系各自具有若干方面,它们中的单一一个均不独自地决定 (担负) 其期望的属性。在不限制本发明范围的情况下,现在将简要地讨论其更突出的特征。

[0008] 任何本文中未直接定义的术语应被理解为具有本领域中所理解的与其通常有关的所有含义。以下或在说明书的其它地方讨论了某些术语,以在描述各种实施方式的合成物、方法、体系等以及如何制造或使用它们中为实践者提供额外的指引。将领会的是,相同的东西可以多于一种的方式被讲到。因此,对于本文中描述的术语的任一个或多个,可使用替代性语言和同义语。本文中是否对术语进行详述或讨论并不重要。提供一些同义语或替换性方法、材料等。叙述一个或几个同义语或等同物并不排除使用其它同义语或等同物,除非明确地指明。在本说明书中使用实例 (包括术语的实例) 是仅为了说明的目的且不限制本文中实施方式的范围和含义。

[0009] 本文中公开的实施方式涉及使用钴 (Co) 来精细调整镍-锌铁氧体的磁性质,例如磁导率和磁损耗,以改善在电子应用中的材料性能。在一个实施方式中,方法包括用足够的 Co^{+2} 代替镍 (Ni) 使得与 Co^{+2} 替换有关的弛豫峰和与镍对锌 (Ni/Zn) 的比率有关的弛豫峰变

成近似重合。有利地,当所述弛豫峰重叠时,材料磁导率可被基本上最大化且磁损耗被基本上最小化。所得材料是有用的且提供优异的性能,特别是对于在 13.56MHz ISM 频段下运行的器件而言。在一个实施方式中,在 13.56MHz 下,以相同量级的 Q 因子实现超过 100 的磁导率。在另一实施方式中,所述方法包括用 Co^{+2} 掺杂 NiZn 尖晶石以制造一系列 Zn 减少的 $\text{NiZn}+\text{Co}$ 材料,其以超过 10 的磁导率和有利的 Q 因子覆盖最高达约 200MHz。使用 Co 精细调整 NiZn 合成物的方法优选通过使用高分辨率 X-射线荧光的先进工艺控制而得以实现。

[0010] 在优选的实施方式中,材料合成物由式 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表示,其可通过用 Co^{+2} 掺杂 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 而形成。在某些实施方案中, $x = 0.2-0.6$, 且 $0 < y < 0.2$ 。材料合成物的实施方式可具有尖晶石晶体结构且可为单一相。所述材料合成物可用在多种应用中,所述应用包括但不限于具有高的材料含量的天线,例如可用于便携式电话、生物医学器件和 RFID 传感器的那些。

[0011] 在一些实施方式中,提供被设计成在 13.56MHz ISM 频段下运行的天线,其包括用 Co^{+2} 掺杂的镍锌铁氧体。优选地,与 Co^{+2} 替换有关的弛豫峰和与 Ni/Zn 比率有关的弛豫峰处于近似重合。在一个实施方案中,用 Co^{+2} 掺杂的镍锌铁氧体可由式 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表示,其中 $x = 0.2-0.6$, 且 $0 < y < 0.2$ 。在一些其它实施方式中,提供被设计成在 13.56MHz ISM 频段下运行的 RFID 传感器,其包括用 Co^{+2} 掺杂的镍锌铁氧体。优选地,与 Co^{+2} 替换有关的弛豫峰和与 Ni/Zn 比率有关的弛豫峰处于近似重合。在一个实施方案中,用 Co^{+2} 掺杂的镍锌铁氧体可由式 $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表示,其中 $x = 0.2-0.6$, 且 $0 < y < 0.2$ 。

[0012] 一些实施方式包括在镍-锌铁氧体中用足够的钴 (Co^{2+}) 代替镍 (Ni) 的至少一些的方法。在一个实施方式中,所述方法包括将 NiO 、 Fe_2O_3 、 CoO_x 、 MnO_x 、 ZnO 和 CuO_x 共混以形成具有预定的 Ni 对 Zn 的比率和预定的 Co 浓度的混合物。该系列材料的式优选为 $\text{Ni}_{1-w-x-y-z}\text{Zn}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Cu}_z\text{Fe}_2\text{O}_4$ 。所述方法进一步包括将所述材料干燥,之后煅烧、研磨、以及喷雾干燥所述材料。所述方法进一步包括形成部件(零件, part),然后将该部件烧结。所述部件可为天线例如可用于便携式电话、生物医学器件和 RFID 传感器的那些。

附图说明

[0013] 图 1 示出镍-锌体系在各种 Ni 和 Zn 含量水平下的磁导率 (μ) 的变化;

[0014] 图 2 示出一系列显示第一峰(最低频率)的频率(x 轴)的偏移以及复磁导率(y 轴)的钴谱图(频谱, spectrum);

[0015] 图 3 示出在材料的磁性磁导率谱图中,在 100kHz 和 1GHz 之间观察到两个弛豫峰;

[0016] 图 4 示出根据本公开内容的一个实施方式的 Ni-Zn 铁氧体体系的磁性质的调整方法;

[0017] 图 5 示出根据本公开内容的一个实施方式的钴掺杂的镍-锌铁氧体合成物的制造方法;以及

[0018] 图 6 显示在一些实施方式中,无线器件可结合如本文中描述的材料合成物。

具体实施方式

[0019] 本文中公开了用于精细调整镍锌铁氧体的磁性质以改善在各种电子应用中的材料性能的方法。本文中公开了改性的镍锌铁氧体材料,其特别适合用于各种在 13.56MHz

ISM 频段下运行的电子器件中。根据本公开内容中描述的实施方式制备的改性的镍锌铁氧体材料表现出有利的磁性质例如提高的磁导率和降低的磁损耗。

[0020] 本发明的方面和实施方式涉及用于电子器件中的改善的材料。例如,这些材料可用于形成植入性医疗器件(例如葡萄糖传感器)用的 RF 天线。这些材料还可用于其它目的,例如用于形成非植入性器件用的天线、或者植入性或非植入性器件的其它组件。有利地,所述材料在 13.56MHz 工业、医疗和科学频段处或者其附近具有优异的磁性磁导率和磁损耗正切的组合。在各种实施方式中,所述材料通过用钴精细调整 NiZn 尖晶石的磁导率和磁损耗而形成。如以下更详细地描述的,通过使与 Co^{2+} 替换有关的弛豫峰和与 Ni/Zn 比率有关的弛豫峰变成近似重合,磁导率可被最大化且磁损耗可被最小化,使得在 13.56MHz 下可以相同量级的 Q 实现超过 100 的磁导率。可使用相同的技术制造一系列具有减少的 Zn 的 NiZn+Co 材料,其以超过 10 的磁导率和良好的 Q 覆盖最高达 200MHz。

[0021] Ni-Zn 体系

[0022] 镍-锌铁氧体可由通式 $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表示,且可用于要求高的磁导率的电磁应用中。图 1 示出镍-锌铁氧体体系在各种 Ni 和 Zn 含量水平下的磁导率(μ)的变化。例如,在约 13.56MHz,磁导率随着锌含量减少而降低。磁导率的变化暗示:在其中磁导率不那么重要的应用中,可由具有低或零锌含量的 Ni-Zn 体系得到低磁损耗(高磁性 Q)材料。然而,对于某些 RFID 标签和传感器,Ni-Zn 体系不提供最佳性能,因为磁导率对于具有有利的 Q 的合成物而言太低,或者 Q 对于具有高的磁导率的合成物而言太低。

[0023] 钴掺杂的影响

[0024] 图 2 示出一系列显示第一峰的频率(x 轴)(最低频率)的偏移以及复磁导率(y 轴)的钴谱图。钴对频率的影响在约 0.025 钴处开始停止,因为磁晶各向异性刚好在复磁导率压平(变平,flatten out)(其然后再次下降)时最终经过极小值。如图 2 中显示的,受钴驱使的第一峰随着 Co^{2+} 浓度提高最终与第二峰合并。在图 2 中,带有“ExtRef”的曲线表示 Ni/Zn 外参比,且另一曲线表示 Co^{2+} 掺杂的 Ni/Zn 体系的频率吸收峰。

[0025] 图 3 显示在材料的磁性磁导率谱图中,在 100kHz 和 1GHz 之间观察到两个弛豫峰。不束缚于具体的理论,据信较低的频率峰对应于磁畴壁旋转,和较高的频率峰对应于磁畴壁膨胀(鼓突,bulging)。还据信钴氧化物可通过降低尖晶石材料的磁晶各向异性而将与磁损耗有关的较低频率弛豫峰推向较高的频率值。在一些实施方式中,这些较高的频率值高于作为 RFID 标签和 RF 医疗传感器应用中经常使用的频率的 13.56MHz。还据信锰可用来防止铁从 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 态,且因此改善材料横跨谱图的介电损耗,并且铜可充当容许烧制温度降低的烧结助剂,因此防止 Zn 从由材料形成的部件的表面挥发。可对以上提到的两个弛豫峰进行调节以提供在约 1MHz-约 200MHz 的整个范围的高磁导率低损耗材料。

[0026] 不希望受理论束缚,据信第二峰是由 Ni/Zn 比率确定的,且因此对于固定的比率是静态的。在较高的 Co^{2+} 浓度下, Co^{2+} 在谱图中不再是有区别的峰。还据信第一峰可由畴移动支配,和第二峰可由旋转支配,并且对于给定的 Ni/Zn 比率,所述峰可在一些 Co^{2+} 掺杂水平下合并,且仅畴移动峰强烈地对 Co^{2+} 敏感。

[0027] 基于发明人的如下理论,可对 Co^{2+} 和 Ni/Zn 的组合进行选择以在给定的频率合并,使得吸收曲线的斜率是使磁损耗最小化的给定的频率距离方式(frequency distance way):畴旋转受 Ni/Zn 比率驱使且决定特征峰频率,且壁移动(经由磁致伸缩而膨胀)受

Co^{2+} 浓度驱使,其产生第二独立的特征峰。最佳峰位置可取决于所需的磁导率和损耗而选择。对于一些应用而言,最佳峰位置为约 100MHz 以在 13.56MHz 下得到低的损耗、但是高的磁导率。

[0028] 改性的 Ni-Zn 体系

[0029] 本公开内容的某些实施方式提供改性的镍-锌铁氧体材料。基础镍-锌铁氧体材料优选具有由式 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表示的组成。所述材料具有 0.02-0.10 式单位 (配方单位, formula unit) 的铁缺陷、0-0.05 式单位的钴含量 (替换 Ni)、以及 0-0.03 式单位的锰 (替换 Fe) 和铜 (替换 Ni) 含量。所述材料的实施方式可具有尖晶石晶体结构和可为单相的。

[0030] 在一些实施方案中,改性的 Ni-Zn 铁氧体材料可具有由下式表示的组成: $\text{Ni}_{1-w-x-y-z}\text{Zn}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Cu}_z\text{Fe}_{2-a}\text{O}_{4-1.5a}$, 其中 w 为 0.2-0.6, 且 x、y 和 z 各自为 0-0.2, 并且 a 为 0-0.2。在优选的实施方案中, $w = 0.4725$, $x = 0.0225$, $y = 0.02$, $z = 0$, 且 $a = 0.08$, 其可导致在 13.56MHz 下显示出特别期望的磁性质的材料。在另一优选的实施方案中, $w = 0.4$, $x = 0.0275$, $y = 0.01$, $z = 0$ 且 $a = 0.08$, 其可导致在 27MHz 下显示出特别期望的磁性质的材料。

[0031] 以下表 1 示出在完全致密的 5000 高斯 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ 尖晶石中 Co 替换的实施方式对谱图的影响。

[0032]

钴替换(y)	第一频率 (MHz)	第二频率 (MHz)	第三频率 (MHz)	在 1 MHz 下的 初始磁导率
0.00	16	合并	合并	170
0.005	40	合并	合并	92
0.01	50	70	150	68
0.0125	60	80	200	62
0.015	60	80	250	50
0.0175	60	85	250	55
0.02	70	100	250	45
0.0225	70	110	230	51
0.025	80	110	230	52
0.0275	100	120	230	54
0.03	100	130	230	50

[0033] 制造改性的 Ni-Zn 材料的方法

[0034] 图 4 示出根据本公开内容的一个实施方式的 Ni-Zn 铁氧体体系的磁性质的调整方法。所述方法首先在步骤 100 中识别所需的运行频率,之后在步骤 110 中调节镍对锌的比率。优选地,对 Ni/Zn 比率进行调节以提供在高于所需低磁损耗频率的所需频率下的弛豫吸收峰。所述方法进一步包括在步骤 120 中调节钴含量。优选地,将钴含量调节至其中钴支

配的弛豫峰合并到 Ni/Zn 比率峰的低频端的水平。所述方法之后可为在步骤 130 中以所识别的 Ni/Zn 比率和 Co 浓度形成部件。在一些应用中,会期望使用过量的钴,因为钴有可能降低磁性磁导率而不提高磁损耗。钴的期望量可通过识别产生如下频率下的弛豫吸收峰的钴的量而确定:在低频率侧的阻抗分析迹线中,其不能通过眼睛从 Ni/Zn 比率峰解析出来。例如,如果对 27MHz 下的 RF 应用感兴趣,则材料可以组成 $\text{Ni}_{0.5725}\text{Co}_{0.0275}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 合成,其具有 54 的磁导率和大于 100 的磁性 Q,其中所述磁性 Q 是在规定频率下实数磁导率对虚数磁导率的比率。

[0035] 图 5 示出根据本公开内容的一个实施方式的钴掺杂的镍-锌铁氧体合成物的制造方法。所述方法以步骤 200 开始,在步骤 200 中,将原料氧化物 NiO 、 Fe_2O_3 、 CoO_x 、 MnO_x 、 ZnO 和 CuO_x 通过剪切混合方法(例如 Cowles 混合机)或者通过振动磨机共混而共混。步骤 210 指示将材料干燥。所述方法进一步包括步骤 220,在步骤 220 中,将所述材料在 900°C - 1200°C 的温度下煅烧,以使所述材料的组分反应和形成尖晶石相,之后为其中将所述材料研磨至 1-10 微米的粒度的步骤 230,和在步骤 240 中与添加的粘结剂一起喷雾干燥。在一些实施方案中,所述方法进一步包括步骤 250 和步骤 260,在步骤 250 中,将所述材料通过等压或硬模压制而形成部件,在步骤 260 中,将所述部件在空气中或在氧气中烧结到 1100°C - 1400°C 的温度。

[0036] 结合改性的 Ni-Zn 材料的器件和体系

[0037] 根据本文中描述的实施方式制成的材料合成物可用于多种应用中,所述应用包括但不限于具有高的材料含量的天线,例如可用于便携式电话、生物医学器件和 RFID 传感器的那些。图 6 显示在一些实施方式中,无线器件 600 可结合如本文中描述的材料合成物。这样的器件 600 可包括模块 602、电池 604、接口 606 和天线 608。天线 608 可配置成促进 RF 信号的发射和接收,优选在 13.56MHz 范围内。天线 608 包括以这样的方式配置的钴掺杂的镍锌铁氧体:将钴含量调节至其中钴支配的弛豫峰合并到 Ni/Zn 比率峰的低频端的水平。在一个实施方案中,天线 608 的至少一部分具有可由下式表示的组成: $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$, 其中 $x = 0.2-0.6$ 且 $0 < y < 0.2$ 。在另一实施方案中,天线 608 的至少一部分具有可由下式表示的组成: $\text{Ni}_{1-w-x-y-z}\text{Zn}_w\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Cu}_z\text{Fe}_{2-a}\text{O}_{4+x}$, 其中 $0.2 \leq w \leq 0.6$; $0 \leq x \leq 0.2$; $0 \leq y \leq 0.2$; $0 \leq z \leq 0.2$; 且 $0 \leq a \leq 0.2$ 。

[0038] 虽然已经描述了本发明的某些实施方式,这些实施方式仅以实例的方式提出,且不拟限制本公开内容的范围。实际上,本文中描述的新的合成物、方法和体系可以多种其它形式实施;而且可对本文中描述的合成物、方法和体系的形式作出各种省略、替换和改变,而不偏离本公开内容的精神。所附权利要求和它们的等同物拟覆盖落在本公开内容的范围和精神内的这样的形式或修改。

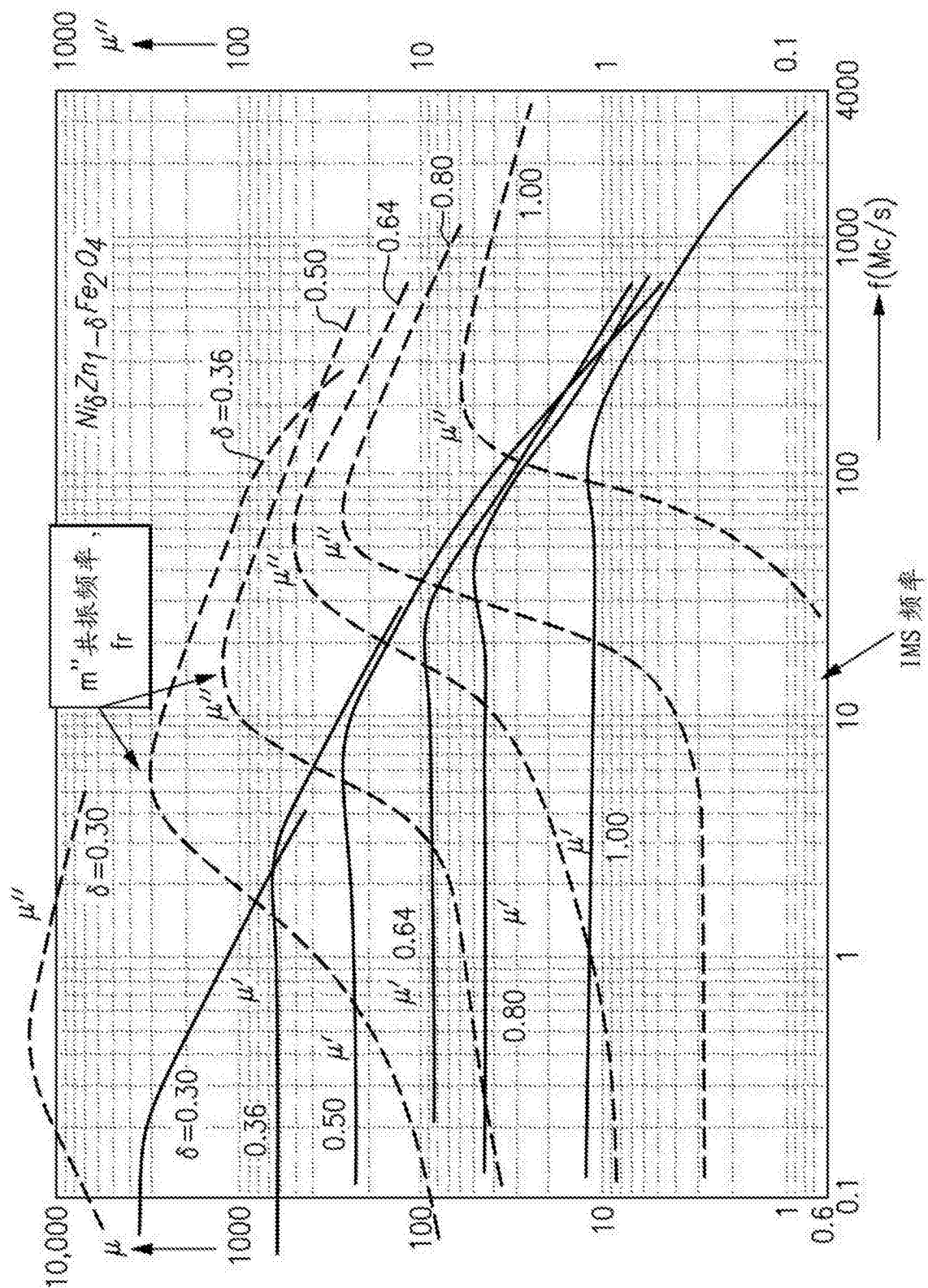


图 1

镍钴钴体系
(0-0.03 Co+2, 步长 0.0025)

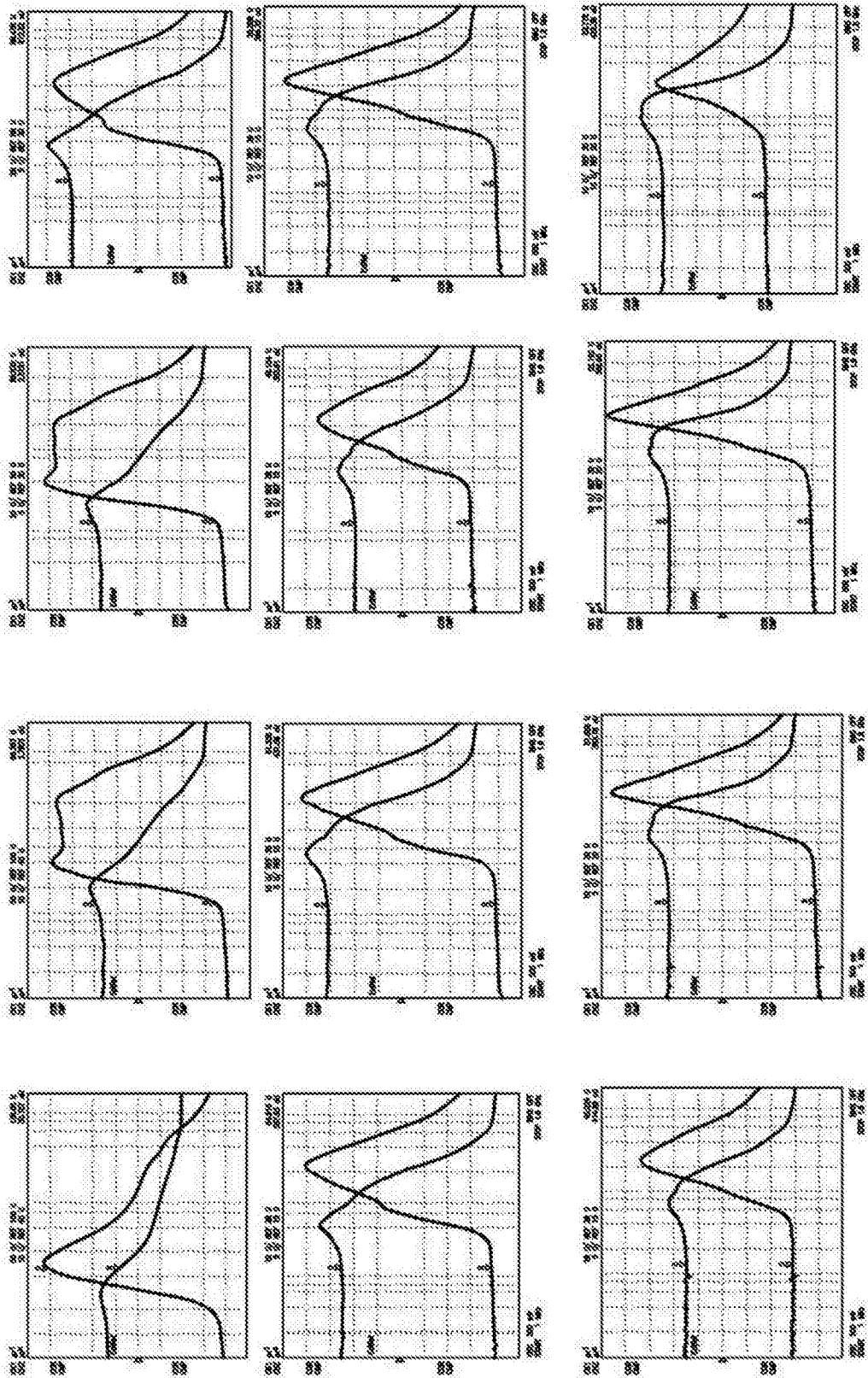


图 2

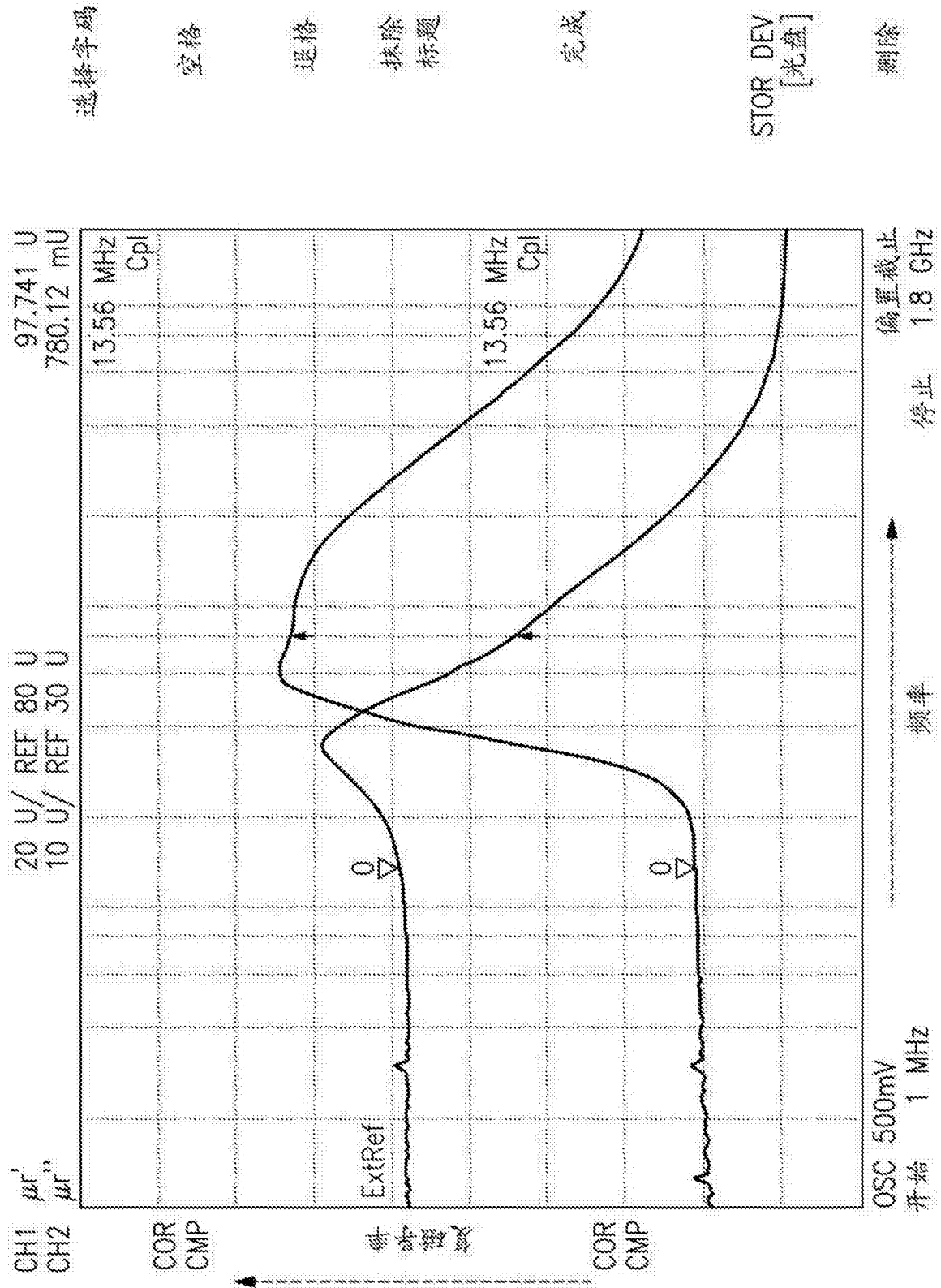


图 3

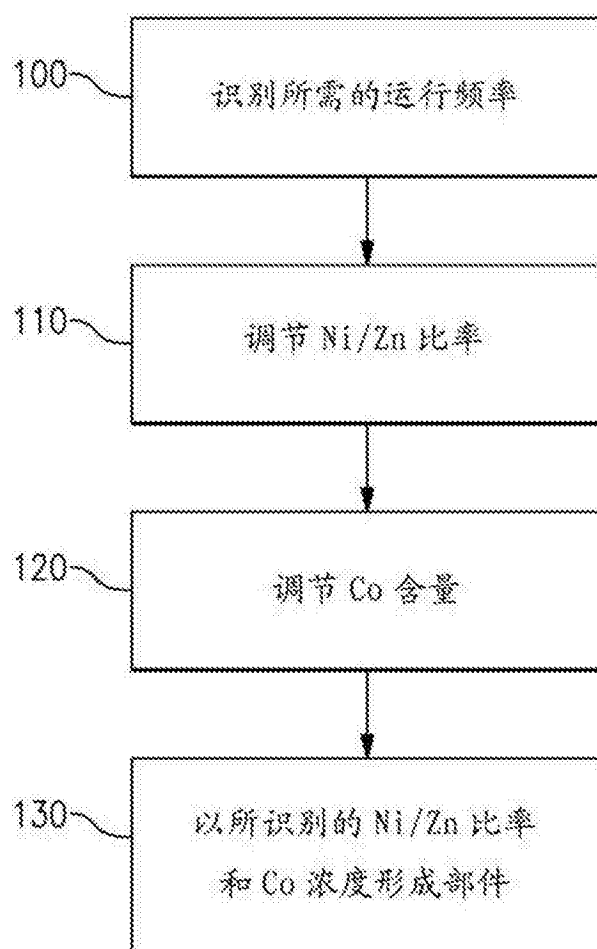


图 4

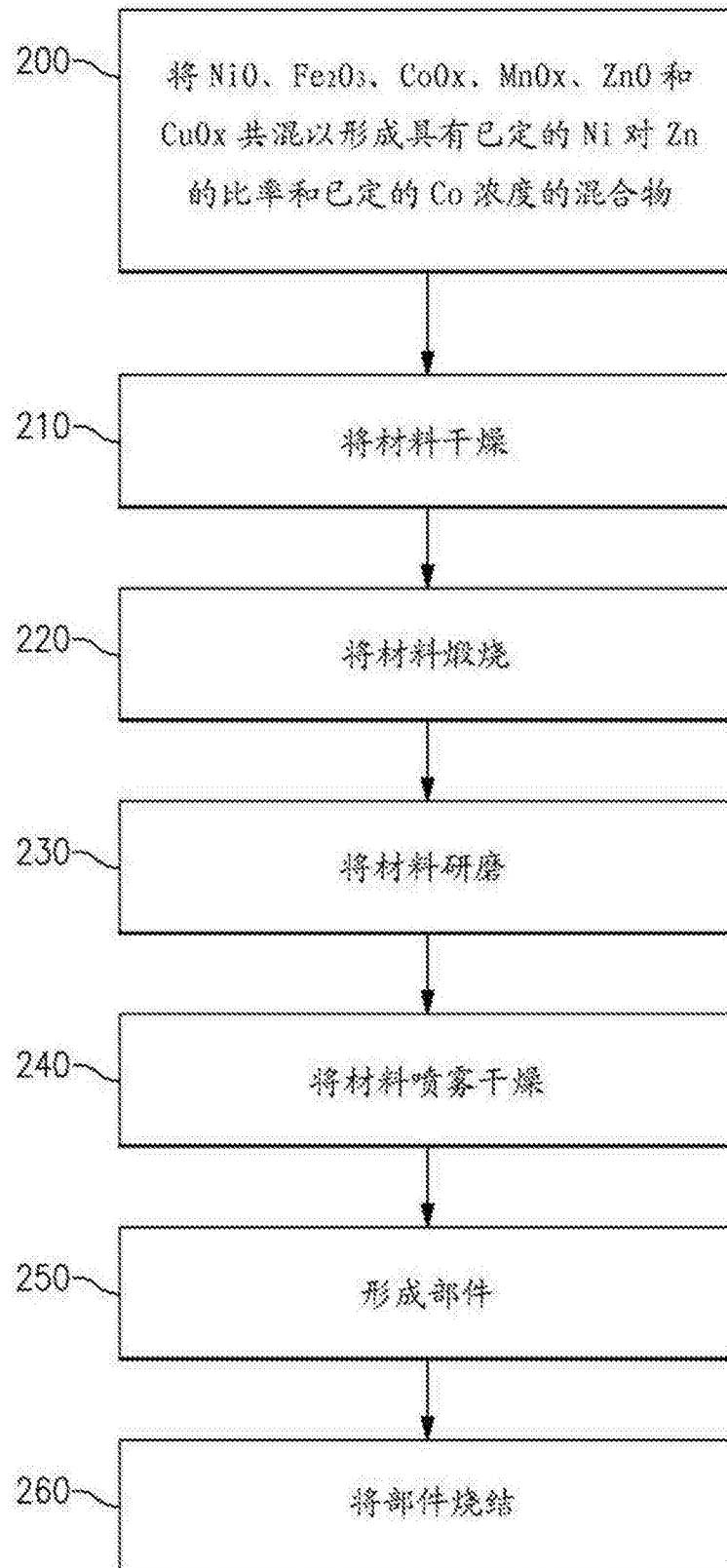


图 5

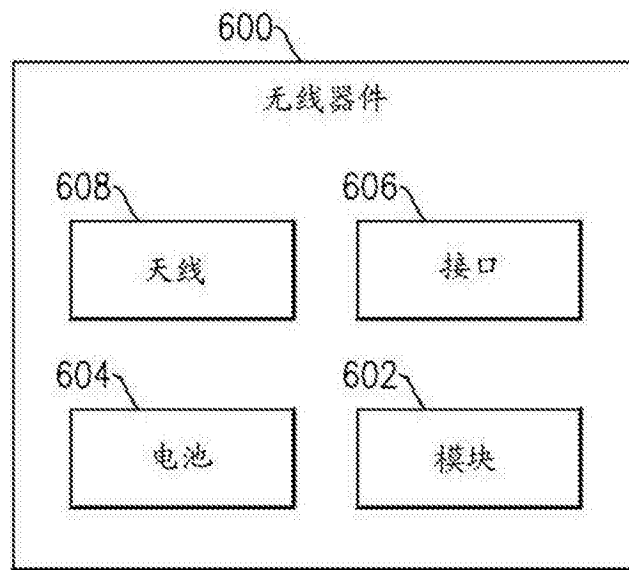


图 6

Abstract

Embodiments disclosed herein relate to using cobalt (Co) to fine tune the magnetic properties, such as permeability and magnetic loss, of nickel-zinc ferrites to improve the material performance in electronic applications. The method comprises replacing nickel (Ni) with sufficient Co^{+2} such that the relaxation peak associated with the Co^{+2} substitution and the relaxation peak associated with the nickel to zinc (Ni/Zn) ratio are into near coincidence. When the relaxation peaks overlap, the material permeability can be substantially maximized and magnetic loss substantially minimized. The resulting materials are useful and provide superior performance particularly for devices operating at the 13.56 MHz ISM band.