

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/462 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510042710.1

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1294103C

[22] 申请日 2005.5.25

[21] 申请号 200510042710.1

[73] 专利权人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

[72] 发明人 刘向春 赵丽丽 高峰 田长生

[56] 参考文献

JP3406787B2 2003.5.12 C04B35/46

审查员 焦磊

[74] 专利代理机构 西北工业大学专利中心

代理人 慕安荣

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种可低温度烧结的钛酸锌高频介质陶瓷及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可低温度烧结的钛酸锌高频介质陶瓷及其制备方法。为克服现有技术中存在的需要特殊的设备和价格昂贵的原料、制备成本高、工艺复杂以及材料的介电性能低的不足，本发明用 1 份碱式碳酸锌分解生成的氧化锌，1 份纳米锐钛矿型二氧化钛和 0.75 ~ 1.00 重量%的五氧化二钒和三氧化二硼添加物，其中碱式碳酸锌用来生成氧化锌，经过球磨、烘干、研磨、成型、预烧、烧结及涂银，制成陶瓷，并可通过改变添加剂配比，可得到一系列变化的介电常数和介电损耗值，并保证陶瓷烧结温度维持在 900℃ 以下。本发明具有成本低、工艺简单、制备方便的特点，适用于制作以银、铜或银/铜合金等溅金属作为内电极的片式元件，具有广泛的应用前景。

1. 一种可低温度烧结的钛酸锌高频介质陶瓷，其特征在于：
 - a. 该高频介质陶瓷组合物以碱式碳酸锌和纳米锐钛矿型二氧化钛作为起始原料，其中，碱式碳酸锌用来生成氧化锌，添加物为五氧化二钒和三氧化二硼；
 - b. 其配比为：1 摩尔份碱式碳酸锌分解生成的氧化锌，1 摩尔份纳米锐钛矿型二氧化钛，以及 0.75~1.00 重量%的添加物，该百分比的基准为氧化锌和二氧化钛混合物的重量；
 - c. 五氧化二钒与三氧化二硼的摩尔比为：1~3：3~1，添加量为 0.75~1.00 重量%。
2. 一种制备如权利要求 1 所述高频介质陶瓷的方法，其特征在于：
 - a. 将分析纯的碱式碳酸锌加热使其分解为氧化锌，加热温度为 350℃，保温时间为 3 小时，升温速率为 5℃/分钟；
 - b. 将氧化锌与纳米锐钛矿型二氧化钛按摩尔比 1:1 配比混合后球磨，并烘干、研磨、预烧；其中预烧温度为 700℃，时间为 2 小时，烘干温度为 80~100℃，时间为 3~6 小时；
 - c. 加入五氧化二钒和三氧化二硼添加物。五氧化二钒与三氧化二硼的摩尔比为：1~3：3~1，添加量为 0.75~1.00 重量%；
 - d. 再次球磨、烘干，加入聚乙烯醇粘结剂水溶液研磨 2 小时，产生约 200 微米大小的颗粒，并压力成型；
 - e. 把成型后的试样热处理，烧掉粘合剂，并将素坯在 850℃到 950℃温度之间烧结，其升温速率为 10℃/分钟。

一种可低温度烧结的钛酸锌高频介质陶瓷及其制备方法

（一）技术领域

本发明涉及材料学科的高频介质陶瓷领域，是一种可低温度烧结的钛酸锌高频介质陶瓷及其制备方法。

（二）背景技术

近年来，随着移动通讯和卫星通讯的迅猛发展，作为高频集成电路或介质谐振器的材料——高频介质陶瓷有很大的需求。

此外，便携式信息通信设备的进步导致了各种由于多芯片高频器件或低温共烧陶瓷（LTCC）产生的各种类型的线路板和多芯片模块的发展，这就要求器件小型化，片式化，轻量化，促使介质陶瓷能够与其他介电材料或电感材料实现叠层共烧，其中要求具有良好导电率的金属或合金作为内电极。到目前为止已经广泛公知的代表性高频介质组合物如：钛酸锆锡系、氧化钡-二氧化钛系、以及作为钡-钙钛矿族的钽铌酸钡、钽镁酸钡、铌铌酸钡，多在 1300-1500℃的高温下烧结，因此，在进行叠层共烧时必须采用价格高昂的钯、铂或钯/银合金作为内电极材料。

银和铜价格低廉，具有小的高频损耗和良好的导电率，是片式元件内电极的最佳备选材料。但是，银和铜的熔点很低，分别为 961℃和 1085℃，低于一般陶瓷材料的烧结温度，因此，在实现介电材料与铁氧体材料，以及介电材料与介电材料之间的共同烧结时，会使电极材料在低温下熔化，失去作用。近年来，研究能与银、铜或银/铜合金共同低温烧结的介质陶瓷，成为了电子材料研究领域的热点和难点之一。目前，常用的降低烧结温度的技术主要有三种：化学合成法，如溶胶-凝胶法等；特殊烧结法，比如热压烧结，热等静压烧结，微波烧结等；掺杂低熔点烧结助剂。但是，这几种方法具有其自身难以克服的缺陷，化学合成法和特殊烧结法往往需要特殊的设备，以及价格昂贵的原料，而且工艺复杂，不利于实现工业化生产要求，而单纯掺杂低熔点烧结助剂会降低材料的介电性能，从长远看也难以进一步推广。

（三）发明内容

为克服现有技术中存在的需要特殊的设备和价格昂贵的原料使得制备成本增高、制备工艺复杂以及材料的介电性能低的不足，本发明提出一种可低温度烧结的钛酸锌高频介质陶瓷及其制备方法，其烧结温度从 850~950℃。

本发明所采用的原料包括碱式碳酸锌、纳米锐钛矿型二氧化钛以及添加物，其中，碱式碳酸锌用来生成氧化锌，添加物为五氧化二钒和三氧化二硼。原料配比为：1份碱式碳酸锌分解生成的氧化锌，1份纳米锐钛矿型二氧化钛，外加0.75~1.00重量%的添加物，添加物为五氧化二钒与三氧化二硼，其摩尔比为：1~3：3~1。

本发明采用了化学方法获得制备陶瓷组合物的起始原料氧化锌，所得到的氧化锌为纳米级，具有很高的活性，能够促进陶瓷烧结。具体过程是：

(1) 将分析纯的碱式碳酸锌加热使其分解为氧化锌，加热温度为350℃，保温时间为3小时，升温速率为5℃/分钟。

(2) 将氧化锌与纳米锐钛矿型二氧化钛按摩尔比1:1配比混合后球磨，并烘干、研磨、预烧，其中预烧温度为700℃，时间为2小时，烘干温度为80~100℃，时间为3~6小时。

(3) 加入五氧化二钒和三氧化二硼添加物。五氧化二钒与三氧化二硼的摩尔比为：1~3：3~1，添加量为0.75~1.00重量%。

(4) 再次球磨、烘干，加入聚乙烯醇粘结剂水溶液研磨2小时，产生约200微米大小的颗粒，并压力成型。

(5) 把成型后的试样热处理，烧掉粘合剂，并将素坯在850℃到950℃温度之间烧结，其升温速率为10℃/分钟。

本发明在不改变制备工艺时，根据不同的需要，只需改变添加剂五氧化二钒和三氧化二硼的配比，就可得到一系列变化的介电常数和介电损耗值，而仍然保证陶瓷烧结温度维持在900℃以下。

本发明的优点在于可以使用常用的设备，如电阻炉，烘箱，球磨机等，采用易于获得的价格低廉的原料，运用简单易行的工艺路线实现钛酸锌介质陶瓷的在900℃以下烧结，适用于制作以银、铜或银/铜合金等贱金属作为内电极的片式元件，如叠层片式滤波器、叠层片式电容器/电感器复合器件和低温烧结基板、谐振器和滤波器或陶瓷天线等，从而大幅度降低了片式元件的制作成本。

(四) 具体实施方式

实施例一：

本实施例采用了化学方法获得制备陶瓷组合物的起始原料氧化锌。本实施例的原料配比为：1份碱式碳酸锌分解生成的氧化锌，1份纳米锐钛矿型二氧化钛，外加1.00重

量%的添加物，添加物以基料总重量为 100 计。

制备步骤为：

(1) 将分析纯的碱式碳酸锌加热到 350℃使其分解为氧化锌，保温时间为 3 小时，升温速率为 5℃/分钟。所得氧化锌的粒径为 50~80 纳米。

(2) 将氧化锌与纳米锐钛矿型二氧化钛按摩尔比 1:1 配比，用行星磨在聚乙烯罐中混合球磨 24 小时，以无水乙醇，锆球为介质，其中二氧化钛粒径为 30~50 纳米。球磨后的湿料在烘箱中以 85℃烘干 3.5 小时，然后将干燥粉料用玛瑙研钵磨细，置于刚玉坩锅中，在 700℃预烧 2 小时。

(3) 预烧粉经玛瑙研钵磨细后，加入添加物，添加物为五氧化二钒和三氧化二硼，添加量为 0.80 重量%，其中五氧化二钒和三氧化二硼复合添加物的摩尔配比为 3:1，记为 3VB。

(4) 再次球磨 12 小时，烘干，向其中加入 2.00 重量%的聚乙烯醇粘结剂水溶液，用玛瑙研钵研磨 2 小时，产生约 200 微米大小的颗粒，用该颗粒在 120 兆帕的压力下成型，成型试样的尺寸按照模具而定。

(5) 把成型后的试样在电阻炉中经 520℃热处理，烧掉粘合剂，其中，升温时间为 7 小时，保温时间为 1.5 小时。然后，将烧掉粘合剂的素坯在 900℃的温度，空气气氛下烧结 4 小时，升温速率为 10℃/分钟。

(6) 把烧结后的试样用炭化硅抛光砂纸研磨，在其表面均匀导电银浆，要求银浆均匀、完全覆盖试样表面。然后，将涂覆银浆的试样在 560℃热处理 5 小时，升温时间为 3.5 小时。

(7) 将烧银后的试样用砂纸仔细打磨掉棱边的银，以保证其上、下表面不形成短路。

使用 HP-4294A 型阻抗分析仪在室温条件下测试介电性能，测试频率为 1 兆赫兹和 10 兆赫兹。在 10 兆赫兹的测试频率下，所得陶瓷的相对介电常数 ϵ 为 22.4，介电损耗为 $\tan\delta$ 为 2.39×10^{-3} 。

实施例二：

本实施例采用了化学方法获得制备陶瓷组合物的起始原料氧化锌。本实施例的原料配比为：1 份碱式碳酸锌分解生成的氧化锌，1 份纳米锐钛矿型二氧化钛，外加 1.00 重量%的添加物，添加物以基料总重量为 100 计。

制备步骤为：

(1) 将分析纯的碱式碳酸锌加热到 350℃使其分解为氧化锌，保温时间为 3 小时，升温速率为 5℃/分钟。所得氧化锌的粒径为 50~80 纳米。

(2) 将氧化锌与纳米锐钛矿型二氧化钛按摩尔比 1:1 配比，用行星磨在聚乙烯罐中混合球磨 24 小时，以无水乙醇，锆球为介质，其中二氧化钛粒径为 30~50 纳米。球磨后的湿料在烘箱中以 90℃烘干 4.5 小时，然后将干燥粉料用玛瑙研钵磨细，置于刚玉坩锅中，在 700℃预烧 2 小时。

(3) 预烧粉经玛瑙研钵磨细后，加入添加物，添加物为五氧化二钒和三氧化二硼，添加量为 0.90 重量%，其中五氧化二钒和三氧化二硼复合添加物的摩尔配比为 1:3，记为 VB3。

(4) 再次球磨 12 小时，烘干，向其中加入 2.00 重量%的聚乙烯醇粘结剂水溶液，用玛瑙研钵研磨 2 小时，产生约 200 微米大小的颗粒，用该颗粒在 120 兆帕的压力下成型，成型试样的尺寸按照模具而定。

(5) 把成型后的试样在电阻炉中经 550℃热处理，烧掉粘合剂，其中，升温时间为 7 小时，保温时间为 1.5 小时。然后，将烧掉粘合剂的素坯在 875℃的温度，空气气氛下烧结 4 小时，升温速率为 10℃/分钟。

(6) 把烧结后的试样用碳化硅抛光砂纸研磨，在其表面均匀导电银浆，要求银浆均匀、完全覆盖试样表面。然后，将涂覆银浆的试样在 580℃热处理 5 小时，升温时间为 4 小时。

(7) 将烧银后的试样用砂纸仔细打磨掉棱边的银，以保证其上、下表面不形成短路。

使用 HP-4294A 型阻抗分析仪在室温条件下测试介电性能，测试频率为 1 兆赫兹和 10 兆赫兹。在 10 兆赫兹的测试频率下，所得陶瓷的相对介电常数 ϵ 为 27.3，介电损耗 $\tan\delta$ 为 1.92×10^{-3} 。具体介电性能如表 1 所示。

实施例三：

本实施例采用了化学方法获得制备陶瓷组合物的起始原料氧化锌。本实施例的原料配比为：1 份碱式碳酸锌分解生成的氧化锌，1 份纳米锐钛矿型二氧化钛，外加 1.00 重量%的添加物，添加物以基料总重量为 100 计。

制备步骤为：

(1) 将分析纯的碱式碳酸锌加热到 350℃使其分解为氧化锌，保温时间为 3 小时，升温速率为 5℃/分钟。所得氧化锌的粒径为 50~80 纳米。

(2) 将氧化锌与纳米锐钛矿型二氧化钛按摩尔比 1:1 配比, 用行星磨在聚乙烯罐中混合球磨 24 小时, 以无水乙醇, 锆球为介质, 其中二氧化钛粒径为 30~50 纳米。球磨后的湿料在烘箱中以 100℃ 烘干 5.5 小时, 然后将干燥粉料用玛瑙研钵磨细, 置于刚玉坩锅中, 在 700℃ 预烧 2 小时。

(3) 预烧粉经玛瑙研钵磨细后, 加入添加物, 添加物为五氧化二钒和三氧化二硼, 添加量为 1.00 重量%, 其中五氧化二钒和三氧化二硼复合添加物的摩尔配比为 1: 1, 记为 VB。

(4) 再次球磨 12 小时, 烘干, 向其中加入 2.00 重量%的聚乙烯醇粘结剂水溶液, 用玛瑙研钵研磨 2 小时, 产生约 200 微米大小的颗粒, 用该颗粒在 120 兆帕的压力下成型, 成型试样的尺寸按照模具而定。

(5) 把成型后的试样在电阻炉中经 580℃ 热处理, 烧掉粘合剂, 其中, 升温时间为 7 小时, 保温时间为 1.5 小时。然后, 将烧掉粘合剂的素坯在 930℃ 的温度, 空气气氛下烧结 4 小时, 升温速率为 10℃/分钟。

(6) 把烧结后的试样用碳化硅抛光砂纸研磨, 在其表面均匀导电银浆, 要求银浆均匀、完全覆盖试样表面。然后, 将涂覆银浆的试样在 600℃ 热处理 5 小时, 升温时间为 5 小时。

(7) 将烧银后的试样用砂纸仔细打磨掉棱边的银, 以保证其上、下表面不形成短路。

使用 HP-4294A 型阻抗分析仪在室温条件下测试介电性能, 测试频率为 1 兆赫兹和 10 兆赫兹。在 10 兆赫兹的测试频率下, 所得陶瓷的相对介电常数 ϵ 为 18.4, 介电损耗为 $\tan\delta$ 为 3.83×10^{-3} 。