

ПОРОШКИ NiZnCu-ФЕРРИТОВ ДЛЯ ЧИП-ЭЛЕМЕНТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Паньков В.В., Ольшевская О.П., Оноприенко О.В., Кохановский Л.В.,
Домбровская А.В.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
Беларусь, 220072 Минск, ул. Сурганова 9, ИОНХ НАН Беларуси

Создание изделий электронной техники в чип-исполнении является актуальной задачей, так как позволяет осуществлять автоматизированную сборку радиоэлектронной аппаратуры при существенной миниатюризации изделий. Основой технологии производства чип-индуктивностей является трафаретная печать серебряных электродов заданной конфигурации на пленку ферритового материала. Основным материалом для изготовления чип-устройств служат композиции феррит-серебро. Применение магнито-мягких NiZnCu-ферритов различных составов позволяет изготавливать изделия с начальной магнитной проницаемостью от 50 до 300 единиц в диапазонах рабочих частот 2-50 МГц.

Качество изделия в чип-варианте является функцией химического состава NiZnCu-феррита, свойств порошка полученного феррита, зависящих от способа синтеза феррита, добавок оксидов металлов, вводимых для снижения температуры спекания, температуры спекания, микроструктуры спеченного изделия. Чтобы получить такие изделия к порошкам ферритов и спеченным изделиям предъявляются определенные требования:

- максимальный размер частиц порошка феррита – 0,3-0,8 мкм;
- температура спекания изделий – $\leq 890^{\circ}\text{C}$;
- магнитные характеристики изделий: начальная магнитная проницаемость $\mu = 100-200$ ед., добротность $Q \geq 120$ ед. на частоте 10 МГц; $\mu = 300-400$ ед. и добротность $Q \geq 100$ ед. на частоте 2-4 МГц; $\mu = 500$ ед., добротность $Q \geq 100$ ед. на частоте 0,5-1 МГц;
- максимальный размер зерна спеченных изделий – 1-3 мкм.

Витебский завод радиодеталей ПО "МОНОЛИТ", производящий некоторые изделия в чип-варианте, заинтересован в выпуске чип-изделий с различными электромагнитными характеристиками. Для этого завода авторами (в ИОНХ НАН) ведется разработка составов порошков магнито-мягких NiZnCu-ферритов, спеченные изделия из которых имели бы начальную магнитную проницаемость 300 ед. и добротность 100 ед. на рабочей частоте 2 МГц.

Выбраны оптимальные составы порошков ферритов NiO (7-11 мол. %) – CuO (9-16 мол. %) – ZnO (25,5-30,5 мол. %) – Fe₂O₃ (49,4-49,8 мол. %), спеченные образцы которых при температурах $T \leq 890^{\circ}\text{C}$ проявляют магнитную проницаемость $\mu = 300-330$ ед. и добротность $Q = 70-100$ ед. на частоте 2 МГц.

Выполнено сравнительное исследование влияния способов получения порошка NiZnCu-феррита на магнитные характеристики (способ смешения и помола смеси оксидов соответствующих металлов и способ разложения смеси легкоразлагающихся (оксалатов, цитратов, нитратов карбонатов и др.) солей). Показано, что высокоэнергетический помол является более предпочтительным методом получения порошков ферритов с нужной дисперсностью частиц.

Низкотемпературное спекание ферритовых изделий предполагает использование химически гомогенных, мелкодисперсных, активных порошков, поэтому температура синтеза шпинельной фазы используется при получении ферритов как оптимизационный

параметр. Исследовано влияние температуры синтеза фазы Ni-Zn-Cu феррита на магнитные характеристики спеченных ферритов. Установлено, что оптимальная температура синтеза шпинельной фазы NiCuZn-феррита зависит от способа получения прекурсора:

- в случае получения последнего из смеси оксидов после их смешения и помола оптимальная температура синтеза составляет 800-840°C;

- в случае применения метода разложения смеси солей карбоновых кислот более подходящей является температура синтеза 780-810°C.

Следует подчеркнуть, что значительно более важное значение для получения высокой магнитной проницаемости спеченных ферритов имеет не температура синтеза, а температура спекания, а также состав добавок и размер зерна спеченных ферритов. Из результатов проделанной работы следует, что для NiCuZn-ферритов различных составов в зависимости от способа их получения следует оптимизировать температуру синтеза шпинельной фазы, состав и количество добавок, температуру и время спекания изделий.

Наиболее ответственной стадией керамической технологии изготовления ферритов является высокотемпературное спекание отформованных заготовок. На этой стадии протекает ряд превращений, в результате которых из порошковой заготовки формируется монолитный поликристаллический материал с определенными физико-химическими свойствами и микроструктурой. Помимо собственно спекания, при этом протекают формирующие микроструктуру процессы рекристаллизации, заключающиеся в образовании и миграции или только миграции большеугловых межзеренных границ. В результате образуется микроструктура, которая в значительной мере определяет свойства получаемых ферритов – электрических, магнитных (статических и динамических), механических и других, большая часть которых относится к структурно-чувствительным.

Вводимые перед спеканием в состав порошков ферритов оксиды различных металлов существенно влияют на параметры формирующейся микроструктуры и структурно-чувствительные свойства (μ , Q). Эффективным средством регулирования роста зерен на различных стадиях является спекание в присутствии жидкой фазы. При этом подбор соответствующей добавки, обеспечивающей появление жидкой фазы на разных стадиях спекания, определяется диаграммой состояния соответствующих систем, природой исходных компонентов спекаемого феррита, необходимостью достижения определенного комплекса электромагнитных параметров. Температура спекания исследуемых NiZnCu-ферритов составляет ~1000°C и для использования его в качестве материала для изготовления, например, чип-индуктивностей, необходимо снижать температуру спекания композиции феррит-серебро до 900°C, а то и ниже, поскольку температура плавления серебра составляет 960,5°C. Одним из важнейших способов снижения температуры спекания NiZnCu-ферритов до $T \leq 890^\circ\text{C}$ и регулирования роста зерен является внесение добавок в шихту феррита. В качестве таких добавок применяют Bi_2O_3 , CaO , V_2O_5 , CuO , Li_2CO_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 и другие оксиды. Добавки Al_2O_3 и Cr_2O_3 , как правило, вызывают уменьшение размера зерен в спекаемых ферритах, а добавки SiO_2 и CaO способствуют образованию однородных зерен цинковых ферритов.

Исследовано влияние добавок Bi_2O_3 , CoO , SiO_2 , Li_2CO_3 к порошкам феррита составов NiO(7,3-11 мол.%) – CuO(9-16 мол.%) – ZnO (25,5-30,5 мол.%) – Fe₂O₃(48,7-49,8 мол.%). В таблице в качестве примера приведены данные измерения начальной магнитной проницаемости тороидов, спеченных при 890°C (4 ч) из феррита состава Ni_{0,18}Cu_{0,32}Zn_{0,51}Fe_{1,99}O_{4+δ}, в зависимости от состава и количества введенных добавок.

Таблица - Данные измерения магнитной проницаемости тороидов, спеченных из феррита состава $Ni_{0,18}Cu_{0,32}Zn_{0,51}Fe_{1,99}O_{4+\delta}$ в зависимости от состава и количества введенных добавок (температура спекания 890°C (4 ч))

Магнитная проницаемость, μ (F= 1 кГц)	Состав добавок, вес. %		
	Bi_2O_3	Li_2CO_3	CoO
142	0,5	-	-
379	1,0	-	-
395	1,5	-	-
372	2,0	-	-
351	0,5	0,5	-
301	1,0	0,5	-
312	1,5	0,5	-
287	2,0	0,5	-
193	0,5	-	0,2
344	1,0	-	0,2
345	1,5	-	0,2
315	2,0	-	0,2
324	0,5	0,5	0,2
285	1,0	0,5	0,2
232	1,5	0,5	0,2

Установлено, что наибольшие значения магнитной проницаемости ($\mu = 370-390$ ед. на частоте 1 кГц) достигаются при использовании добавки 1,0-1,5 вес. % Bi_2O_3 ; а добротности ($Q \sim 90-100$ ед. на частоте 2 МГц) – при использовании добавки Bi_2O_3 (1,5 вес. %) - Li_2CO_3 (0,5 вес. %) - CoO (0,2 вес. %). Показано, что введением добавок соединений Bi_2O_3 , Li_2CO_3 , CoO, вариациями их состава и количества, изменениями температуры спекания, можно достигать значений магнитной проницаемости до 400 ед. и добротности 90-100 ед. для изделий, спеченных из NiZnCu ферритов при температурах ниже 900°C.

Исследовано влияние способа введения добавок в виде оксидов, гидроксидов, легкорастворяющихся солей соответствующих металлов на магнитную проницаемость и добротность ферритов составов NiO (7,3-11 мол.%) – CuO (9-16 мол.%) – ZnO (25,5-30,5 мол.%) – Fe_2O_3 (48,7-49,8 мол.%). Установлено, что введение добавок в виде гидроксидов висмута, кобальта, марганца, кремния является более предпочтительным по сравнению с их введением в виде оксидов. Оксид кобальта можно вносить в виде какой-либо легкорастворяющейся соли, например, нитрата или ацетата.

Исследовано влияние температуры спекания (850-890°C) ферритовых прессовок на величины их магнитных характеристик (начальной магнитной проницаемости μ и добротности Q). Установлено, что с ростом температуры спекания величина начальной магнитной проницаемости возрастает. Оптимальной является температура T=880-890°C.