

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01G 4/12

H01B 3/12

C04B 35/468



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410041863. X

[43] 公开日 2005 年 5 月 25 日

[11] 公开号 CN 1619726A

[22] 申请日 2004. 9. 3

[21] 申请号 200410041863. X

[71] 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市丹徒路 301 号江苏大学内

[72] 发明人 黄新友 高春华 李军

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 唐 恒

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质

X7R 特性、Y5T 和 Y5U 特性的要求，使用过程中性能稳定性好，安全性高，对环境无污染。

[57] 摘要

本发明是关于中低温烧结高压陶瓷电容器介质的配方组成，它采用常规的高压陶瓷电容器介质制备方法，利用电容器陶瓷普通化学原料，制备得到无铅、无镉的无毒中低温烧结(烧结温度为 1100 - 1150℃)高压高稳定陶瓷电容器介质，该介质适合于制备单片陶瓷电容器和多层片式陶瓷电容器，能大大降低陶瓷电容器的成本，并且在制备和使用过程中不污染环境，其特征在于所述介质的配方包括(重量百分比)：BaTiO₃ 60 - 90%，SrTiO₃ 1 - 20%，CaZrO₃ 0.1 - 10%，Nb₂O₅ 0.01 - 1%，MgO 0.01 - 1%，CeO₂ 0.01 - 0.8%，ZnO 0.01 - 0.6%，Co₂O₃ 0.03 - 1%，铋锂固溶体 0.05 - 10%；其中 BaTiO₃、SrTiO₃、CaZrO₃ 分别是采用常规的化学原料以固相法合成。其耐压高，可达 6.0KV/mm 以上，介电常数 2000 ~ 3000，电容温度变化率小，符合

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种中低温烧结高稳定、高压陶瓷电容器介质，其特征在于所述介质配方以重量百分比表示包括： BaTiO_3 60-90%， SrTiO_3 1-20%， CaZrO_3 0.1-10%， Nb_2O_5 0.01-1%， MgO 0.01-1%， CeO_2 0.01-0.8%， ZnO 0.01-0.6%， Co_2O_3 0.03-1%，铋锂固溶体 0.05-10%。
2. 根据权利要求1所述的中低温烧结高压陶瓷电容器介质，其特征在于所述介质配方以重量百分比表示包括： BaTiO_3 73-88%， SrTiO_3 3-18%， CaZrO_3 3-8%， Nb_2O_5 0.3-0.6%， MgO 0.01-0.3%， CeO_2 0.2-0.5%， ZnO 0.2-0.5%， Co_2O_3 0.6-0.8%，铋锂固溶体 0.05-3%。
3. 根据权利要求1所述的中低温烧结高压陶瓷电容器介质，其特征在于所述介质配方以重量百分比表示包括： BaTiO_3 70-86%， SrTiO_3 1-20%， CaZrO_3 6-10%， Nb_2O_5 0.3-0.6%， MgO 0.01-0.3%， CeO_2 0.2-0.5%， ZnO 0.2-0.5%， Co_2O_3 0.6-0.8%，铋锂固溶体 4-7%。
4. 根据权利要求1所述的中低温烧结高压陶瓷电容器介质，其特征在于所述介质配方以重量百分比表示包括： BaTiO_3 66-83%， SrTiO_3 1-20%， CaZrO_3 2-8%， Nb_2O_5 0.3-0.6%， MgO 0.1-0.5%， CeO_2 0.2-0.5%， ZnO 0.2-0.5%， Co_2O_3 0.4-1%，铋锂固溶体 6-9%。
5. 根据权利要求1、2、3、4所述的高压陶瓷电容器介质，其特征在于所述介质中铋锂固溶体的制备包括：将常规的化学原料 Bi_2O_3 和 Li_2CO_3 按 89: 11 摩尔比配料，研磨混合均匀后放入氧化铝坩锅内于 850°C 下保温 30 分钟，随后倒入冷水中进行淬冷，干燥以后研磨直到可以过 200 目筛，即成铋锂固溶体。

一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质

技术领域

本发明是关于中低温烧结高压陶瓷电容器介质的配方组成,特指一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质,适合于制备单片陶瓷电容器和多层片式陶瓷电容器,能大大降低陶瓷电容器的成本,并且在制备和使用过程中不污染环境。

技术背景

彩电、电脑、通讯、航天、导弹、航海等领域迫切需要击穿电压高、温度稳定性好(如 X7R、Y5T 和 Y5U 特性等)、可靠性高的陶瓷电容器。一般单片高压陶瓷电容器介质的烧结温度通常为 1300~1400℃,而本发明的中低温烧结陶瓷电容器介质的烧结温度为 1100~1150℃,这样能大大降低高压陶瓷电容器的成本,同时本专利电容器陶瓷介质不含铅和镉,电容器陶瓷在制备和使用过程中不污染环境。

随着多种类型的电子设备如数码相机、移动电话、笔记本电脑、掌上电脑等移动电子设备的高速发展,小型化和轻型化是必然的趋势,构成这些电子设备的元器件也必须减少体积和重量,以适应电子元件的安装技术转变为表面贴装技术(SMD)的需要,表面贴装技术要求的元器件为片式元器件。多层陶瓷电容器是片式元器件中应用最广泛的一类多层陶瓷电容器(Multilayer Ceramic Capacitor)简称 MLCC。它是将电极材料与陶瓷坯体以多层交替并联叠合起来,并同时烧成一个整体。根据国际电子工业协会 EIA 标准,温度稳定型(X7R) MLCC 是指以 25℃ 的电容值为基准,在温度从 -55℃~+125℃ 的范围内,容温变化率 $\leq \pm 15\%$,介电损耗(DF) $\leq 2.5\%$ 。X7R 型 MLCC 按组分分成两大类:一类是含铅的铁电体组成,另一类是以 BaTiO₃ 基非铅系铁电体组成。而后者由于对环境无污染,并且机械强度及可靠性优于前者,因此非铅系 BaTiO₃ 基高稳定 MLCC 具有广阔的应用前景。

通常用于生产中低温烧结高压陶瓷电容器的介质中含有一定量的铅,这不仅在生产、使用和废弃过程中对人体和环境造成危害,而且对性能稳定性有不良影响。

片式多层陶瓷电容器介质的烧成温度为 1100~1150℃,内电极可以用银含量比 70Ag/30Pd 合金电极更高的内电极,使得 MLCC 片式多层陶瓷电容器的成本大大降低。

中国期刊《压电与声光》第 23 卷第 4 期(2001 年 8 月)在“中温烧结 BaTiO₃ 铁电-玻璃陶瓷介电性能”一文公开了一种中低温烧结 BaTiO₃ 铁电陶瓷,它采用的是高纯、细颗粒草钛氧酸液相法合成的 BaTiO₃ 为主要原料,将使所制备的陶瓷电容器成本增加。同时采用的助熔剂是含大量铅的玻璃料,介质的配方组成也不同于本发明专利,该文在性能测试中未涉及耐压值。

中国期刊《华南理工大学学报(自然科学版)》第 24 卷第 3 期(1996 年 3 月)在“中温烧结 BaTiO₃ 基多相铁电瓷料 X7R 特性”一文中探讨了 BaTiO₃ 基瓷料中温烧结机制,分析了中温烧结 BaTiO₃ 基瓷料的组成及不均匀结构分布对 ϵ -T 特性的影响。所用的 BaTiO₃ 原料是采用化学共沉淀的方法来制备的,这样会增加陶瓷电容器的成本,而本专利所用的 BaTiO₃、SrTiO₃、CaZrO₃ 都是采用

常规的化学原料用固相法合成,同时该文公布的满足 X7R 特性的材料的室温介电常数 1500~2000 之间,组分中含有一定量的铅,并且未涉及耐压。

另有专利“高介高性能中温烧结片式多层瓷介电容器瓷料”(专利申请号 97117286.2),它是采用固相法合成等价和异价离子同时取代(Sr^{2+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+}) BaTiO_3 固溶体,加入适量的硼铅锌铜玻璃烧结剂,使瓷料在中温烧结,其性能为:介电常数大于等于 16000, $\tan \delta < 2.5\%$,电容温度变化率在 $-78 \sim +20\%$ ($-30 \sim +85^\circ\text{C}$),耐压为 700V/mm。该专利虽然介电常数高,但是电容温度变化率大,远远超过 X7R、Y5T 和 Y5U 特性,会导致使用过程中性能波动大,同时所报道的材料的耐压太差,仅为 700V/mm,另外其组分含有一定量的铅。

还有专利“高性能中温烧结片式多层瓷介电容器瓷料”(专利申请号 97117287.0),它采用独特的配方(BaTiO_3 93~96%+ Nb_2O_5 0.8~1.5%+ Bi_2O_3 1.0~2.2+助熔剂 1.8~3.5%+改性剂 0.25~1.0%)得到中温烧结的满足如下性能的电容器陶瓷:介电常数为 3000, $\tan \delta < 1.5\%$,耐压为 860V/mm,而且不满足 X7R、Y5T 和 Y5U 特性。该专利的助熔剂含有一定量的铅,该专利的温度稳定性和耐压都差。导致使用过程中性能波动大,所制得的电容器使用安全性差。

发明内容

本发明的目的是提供一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质。

本发明的目的是这样来实现的:

中低温烧结高压陶瓷电容器介质配方组成包括(重量百分比): BaTiO_3 60-90%, SrTiO_3 1-20%, CaZrO_3 0.1-10%, Nb_2O_5 0.01-1%, MgO 0.01-1%, CeO_2 0.01-0.8%, ZnO 0.01-0.6%, Co_2O_3 0.03-1%, 铋锂固溶体 0.05-10%。

本发明的介质中所用的铋锂固溶体是采用如下工艺制备的:将常规的化学原料 Bi_2O_3 和 Li_2CO_3 按 89:11 摩尔比配料,研磨混合均匀后放入氧化铝坩锅于 850°C 下保温 30 分钟,随后倒入冷水中进行淬冷,干燥以后研磨直到可以过 200 目筛,即成铋锂固溶体。

本发明采用常规的高压陶瓷电容器介质制备工艺,即首先采用常规的化学原料用固相法分别合成 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaZrO_3 ,然后按配方配料将配合料球磨粉碎混合,进行烘干后,加入粘合剂造粒,再压制成生坯片,然后在空气中烧结,经保温并自然冷却后,获得陶瓷电容器介质,在介质上被上电极即成。

上述陶瓷介质的配方最好采用下列三种方案(重量百分比):

- 1) BaTiO_3 73-88%, SrTiO_3 3-18%, CaZrO_3 3-8%, Nb_2O_5 0.3-0.6%, MgO 0.01-0.3%, CeO_2 0.2-0.5%, ZnO 0.2-0.5%, Co_2O_3 0.6-0.8%, 铋锂固溶体 0.05-3%。
- 2) BaTiO_3 70-86%, SrTiO_3 1-20%, CaZrO_3 6-10%, Nb_2O_5 0.3-0.6%, MgO 0.01-0.3%, CeO_2 0.2-0.5%, ZnO 0.2-0.5%, Co_2O_3 0.6-0.8%, 铋锂固溶体 4-7%。
- 3) BaTiO_3 66-83%, SrTiO_3 1-20%, CaZrO_3 2-8%, Nb_2O_5 0.3-0.6%, MgO 0.1-0.5%, CeO_2 0.2-0.5%, ZnO 0.2-0.5%, Co_2O_3 0.4-1%, 铋锂固溶体 6-9%。

本发明与现有技术相比,有如下优点:

1. 本专利的介质是中低温烧结($1100 \sim 1150^\circ\text{C}$)钛酸钡锶基电容器陶瓷,这样能大大降低高压陶瓷电容器的成本,同时本专利的介质组分中不含铅,对环境无污染。

2. 本介质耐压高, 可达 6KV/mm 以上。
3. 本介质电容温度变化率小, 使用过程中性能稳定性好, 安全性高。
4. 所制得的介质成本低, 主要原料采用陶瓷电容器级纯即可制造出本发明的陶瓷介质。
5. 本介质工艺简单, 采用常规的固相法陶瓷电容器介质制备工艺即可进行制备。
6. 本介质采用了铋锂固溶体作为助熔剂, 实现中低温烧结。

具体实施方式

现在结合实施例对本发明作进一步的描述。

表 1、2、3 给出本发明的三组实施例共 9 个试样的配方。第一组实施例 (试样 1, 2, 3) 具有 Y5U 温度特性; 第二组实施例 (试样 4, 5, 6) 具有 Y5T 和 X7R 温度特性; 第三组实施例 (试样 7, 8, 9) 具有 X7R 温度特性。

表 1

| 试样编号 | 成 分 (重量%) | | | | | | | | |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-----|------------------|-----|--------------------------------|-------|
| | BaTiO ₃ | SrTiO ₃ | CaZrO ₃ | Nb ₂ O ₅ | MgO | CeO ₂ | ZnO | Co ₂ O ₃ | 铋锂固溶体 |
| 1 | 73.5 | 17.3 | 6 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.8 | 1 |
| 2 | 74 | 16.5 | 6 | 0.6 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.7 | 1.5 |
| 3 | 74.5 | 15 | 6.5 | 0.5 | 0.2 | 0.3 | 0.3 | 0.6 | 2.1 |

表 2

| 试样编号 | 成 分 (重量%) | | | | | | | | |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|-------|
| | BaTiO ₃ | SrTiO ₃ | CaZrO ₃ | Nb ₂ O ₅ | MgO | CeO ₂ | ZnO | Co ₂ O ₃ | 铋锂固溶体 |
| 4 | 72.5 | 15.5 | 6 | 0.6 | 0.25 | 0.3 | 0.4 | 0.8 | 3.65 |
| 5 | 72 | 14.5 | 6.5 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 4.5 |
| 6 | 71 | 15 | 6.1 | 0.6 | 0.3 | 0.25 | 0.45 | 0.8 | 5.5 |

表 3

| 试样编号 | 成 分 (重量%) | | | | | | | | |
|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|-------|
| | BaTiO ₃ | SrTiO ₃ | CaZrO ₃ | Nb ₂ O ₅ | MgO | CeO ₂ | ZnO | Co ₂ O ₃ | 铋锂固溶体 |
| 7 | 68 | 20 | 3 | 0.6 | 0.25 | 0.3 | 0.4 | 0.8 | 6.65 |
| 8 | 69 | 18 | 3 | 0.6 | 0.3 | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 7.5 |
| 9 | 67 | 18 | 4 | 0.6 | 0.3 | 0.25 | 0.45 | 0.8 | 8.6 |

上述配方的主要原料采用电容器级纯, 在制备时首先采用常规的化学原料用固相法分别合成 BaTiO₃、SrTiO₃、CaZrO₃, 然后按上述配方配料, 将配好的料用蒸馏水或去离子水采用行星球磨机球磨混合, 料: 球: 水 (重量比) = 1: 3: (0.6~1.0), 球磨 4~8 小时后, 烘干得干粉料, 在干粉料中加入占其重量 10% 的浓度为 10% 的聚乙烯醇溶液, 进行造粒, 混研后过 40 目筛, 再在 10~20Mpa 压力下

进行干压成生坯片,然后在温度为 1100℃~1150℃下保温 0.5~4 小时进行排胶和烧成,再在 780℃~870℃下保温 15 分钟进行烧银,形成银电极,再焊引线,进行包封,即得电容器,可以测试其介电性能。上述各配方试样的介电性能列于表 4。

表 4

| 试样 编号 | 介电常数 (ϵ) | 介质损耗 ($\times 10^{-4}$) | 绝缘电阻 ($\times 10^{10}$ $\Omega \cdot \text{Cm}$) | 电容温度变 化率 (%) (-55℃ ~ +125℃) | 耐直流电压 (KV/mm) |
|----------|------------------------|------------------------------|--|--------------------------------------|------------------|
| 1 | 2800 | 210 | >30 | -43/+21 | >6.0 |
| 2 | 2670 | 190 | >30 | -40/+18 | >6.0 |
| 3 | 2710 | 165 | >30 | -35/+21 | >6.0 |
| 4 | 2509 | 156 | >20 | -31/+20 | ≥ 6.0 |
| 5 | 2520 | 143 | >20 | -22/+21 | ≥ 6.0 |
| 6 | 2300 | 200 | >20 | -14/+13 | ≥ 6.0 |
| 7 | 2208 | 220 | >18 | -12.5/+11 | ≥ 6.0 |
| 8 | 2160 | 233 | >17 | -13/+10 | ≥ 6.0 |
| 9 | 2078 | 245 | >18 | -11.5/+11.5 | ≥ 6.0 |