



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104003716 B

(45) 授权公告日 2015.08.26

(21) 申请号 201410193752.4

CN 1244720 A, 2000.02.16, 全文.

(22) 申请日 2014.05.08

Xilin Xu 等. Robust BME Class-I MLCCs for Harsh Environment Applications.

(73) 专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路 381 号

《IEEE Transactions on Industrial Electronics》. 2011, 第 58 卷 (第 7 期), 2636-2643.

(72) 发明人 凌志远 林道谭

审查员 尹会燕

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有限公司 44245

代理人 陈文姬

(51) Int. Cl.

C04B 35/49(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/63(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102531570 A, 2012.07.04, 全文.

CN 101659546 A, 2010.03.03, 全文.

US 2002193238 A1, 2002.12.19, 全文.

JP 特开 2001-278659 A, 2001.10.10, 全文.

CN 1654420 A, 2005.08.17, 全文.

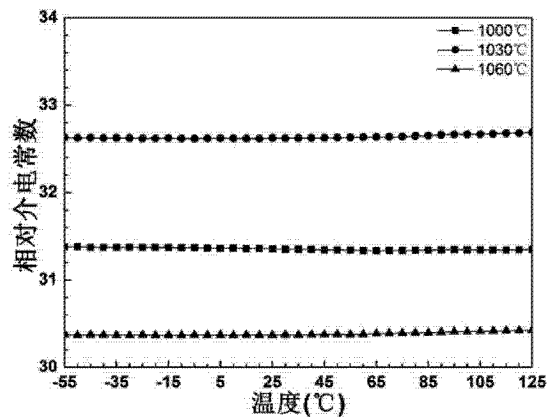
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,其组成为 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3 + a \text{BaO} - b \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 + b \text{Li}_2\text{CO}_3 + c \text{MnCO}_3$, 其中,以主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 的重的百分比计算,a 为 0.5 ~ 8%,b 为 0 ~ 1%,c 为 0 ~ 1%。本发 明的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,能在 1000℃ ~ 1080℃ 下于空气或还原气氛中烧成致密的陶瓷,其介电性能满足美国 EIA 标准对 NPO 温度特性 MLCC 的要求。



1. 一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,其特征在于,其组成为 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3+a\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2+b\text{Li}_2\text{CO}_3+c\text{MnCO}_3$, 其中,以主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 的重量的百分比计算, a 为 $0.5 \sim 8\%$, b 为 $0 \sim 1\%$, c 为 $0 \sim 1\%$; 所述 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 中, $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 $30:60:10$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,其特征在于, a 为 1% 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,其特征在于, b 为 0.5% 。

4. 根据权利要求 3 所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,其特征在于, c 为 0.5% 。

5. 权利要求 1 ~ 4 任一项所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 合成主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$;

(2) 将 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 、 Li_2CO_3 、 MnCO_3 混合,球磨均匀,研磨过筛,加入粘结剂,成型,排胶后于 $1000^\circ\text{C} \sim 1080^\circ\text{C}$ 下于空气或还原气氛中烧结 $1.5 \sim 2.5\text{h}$ 成瓷。

6. 根据权利要求 5 所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤 (1) 所述合成主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$, 具体为:

按 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 的化学计量比称量碳酸锶、碳酸钙、二氧化锆、二氧化钛,球磨后烘干、过筛,在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下在空气中预烧结 $3.5 \sim 4.5\text{h}$ 。

7. 根据权利要求 5 所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤 (2) 所述的 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 通过熔融淬火法制备,具体为:

以碳酸钡、硼酸、二氧化硅为原料,按 $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 $30:60:10$ 称量原料,置于石英坩埚中在 $1080 \sim 1120^\circ\text{C}$ 下熔融,保持 $25 \sim 35\text{min}$ 后在去离子水中淬冷获得。

一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及介质陶瓷领域,特别涉及一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷及其制备方法。

背景技术

[0002] 伴随着电子通信与技术的迅猛发展,高频热稳定多层片式陶瓷电容器 (MLCC) 的市场需求量愈来愈大,内电极贱金属化已成为一个最主要的发展方向。采用金属铜 (Cu) 作为内电极不但可以降低生产成本,而且还可以提高 MLCC 的电学品质因素。但前提是要求 MLCC 用介质材料能在低温还原气氛中与 Cu 共烧。

[0003] $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 因具有良好的温度稳定性而被用作温度稳定型 (NP0) MLCC 介质材料。Chae-I Cheon 等人对 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 系统的研究 (Journal of Materials Research, 1998, 13(05):1107-1109) 表明: $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 具有良好的微波介电性能,介电常数 (ϵ_r) 为 34, $Q \times f$ 为 10938GHz, 频率温度系数 (τ_f) 接近于零,满足美国 EIA 标准对 NP0 温度特性 MLCC 的要求 ($-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$, τ_f 在 $\pm 30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 内)。然而,烧结温度达到了 1400°C , 不能与 Cu 内电极材料共烧。专利 (TW201321333A1) 公开了一种降低 $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 烧结温度的方法:以低价阳离子化合物 Li_2CO_3 和 锌硼氧化物 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 作为助烧剂将烧结温度降至 1050°C , 但其得到的性能为:密度 (ρ) 小于 $4.7\text{g}/\text{cm}^3$, 介电常数 (ϵ_r) 小于 30, 1MHz 下介质损耗 ($\tan \delta$) 大于 10×10^{-4} , 该方法得到的 ρ 和 ϵ_r 偏小, $\tan \delta$ 偏大, 在烧结温度 1050°C 以下性能较差。Chen-Su Chiang 等人的研究表明 (Ferroelectrics, 2012, 435(1):110-118): Li_2CO_3 和 SiO_2 的共同作用同样可将 $(\text{Sr}, \text{Ca})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 的烧结温度降至 1050°C , 所得 ϵ_r 小于 31, τ_f 为 $-15\text{ppm}/^\circ\text{C}$, $\tan \delta$ 小于 1.0×10^{-4} 。但该方法可重复性较差。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的上述缺点与不足,本发明的目的在于提供一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,能在 $1000^\circ\text{C} \sim 1080^\circ\text{C}$ 下于空气或还原气氛中烧成致密的陶瓷。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷的制备方法。

[0006] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0007] 一种抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,其组成为 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3 + a \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 + b \text{Li}_2\text{CO}_3 + c \text{MnCO}_3$, 其中,以主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 的重量的百分比计算, a 为 $0.5 \sim 8\%$, b 为 $0 \sim 1\%$, c 为 $0 \sim 1\%$ 。

[0008] 优选的,所述 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 中, $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 $30:60:10$ 。

[0009] 优选的, a 为 1% 。

[0010] 优选的, b 为 0.5% 。

[0011] 优选的, c 为 0.5% 。

[0012] 所述的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 合成主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$;

[0014] (2) 将 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 、 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 Li_2CO_3 、 MnCO_3 混合,球磨均匀,研磨过筛,加入粘结剂,成型,排胶后于 $1000^\circ\text{C} \sim 1080^\circ\text{C}$ 下于空气或还原气氛中烧结 $1.5 \sim 2.5\text{h}$ 成瓷。

[0015] 优选的,步骤 (1) 所述合成主晶相 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$,具体为:

[0016] 按 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 的化学计量比称量碳酸锶、碳酸钙、二氧化锆、二氧化钛,球磨后烘干、过筛,在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下在空气中预烧结 $3.5 \sim 4.5\text{h}$ 。

[0017] 优选的,步骤 (2) 所述 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的通过熔融淬火法制备,具体为:

[0018] 以碳酸钡、硼酸、二氧化硅为原料,按 $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 的摩尔比为 $30:60:10$ 称量原料,置于石英坩埚中在 $1080 \sim 1120^\circ\text{C}$ 下熔融,保持 $25 \sim 35\text{min}$ 后在去离子水中淬冷获得。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0020] (1) 本发明将 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 与 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 Li_2CO_3 和 MnCO_3 复合,在 1000°C 下可致密烧结,其介电性能满足美国 EIA 标准对 NP0 温度特性 MLCC 的要求。

[0021] (2) 本发明提供的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷不含昂贵的稀土元素,原材料价格低廉,制备方法简单,可广泛应用于 NP0 型 MLCC 的制作。

[0022] (3) 本发明所用玻璃烧结助剂为 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$,该玻璃能在较低的温度下促进瓷体的液相烧结,同时该玻璃的损耗较小; Li_2CO_3 的添加起到了活化作用,促进了瓷体的烧结进程; MnCO_3 的添加形成受主掺杂,降低了介质材料中自由电子的浓度,可有效地提高瓷体的抗还原性能。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明的实施例 1 的添加 $1\text{wt}\%$ 的 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 在空气中烧结,瓷体密度随烧结温度的编号曲线。

[0024] 图 2 为本发明的实施例 3 得到的样品在 $-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$ 内介电常数随温度的变化曲线。

[0025] 图 3 为本发明的实施例 4 得到的样品在 $-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}$ 内介电常数随温度的变化曲线。

具体实施方式

[0026] 下面结合实施例,对本发明作进一步地详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0027] 实施例 1

[0028] 本实施例的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,包括以下步骤:

[0029] (1) 合成主晶相:以 SrCO_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 作为原料,按 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 的化学计量比配料混合,行星球磨 90min (以去离子水为溶剂,转速为 300 转/分钟),烘干后球磨过 80 目筛,置于刚玉坩埚在空气中 1150°C 下预烧结 4h ,行星球磨 90min (以去离子水为溶剂,转速为 300 转/分钟),烘干后球磨过 80 目筛,得到 $(\text{Sr}_{0.55}\text{Ca}_{0.45})(\text{Zr}_{0.96}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$ 。

[0030] (2) 采用熔融淬火法制备 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2(30:60:10)$ 玻璃粉:以 BaCO_3 、 H_3BO_3 、 SiO_2

为原料按摩尔比进行配料并混合均匀,置于石英坩锅中在 1100℃ 下熔融,保持 30min 后在去离子水中淬冷获得玻璃渣,烘干后利用研钵研磨过 80 筛得到 BaO-B₂O₃-SiO₂玻璃粉。

[0031] (3) 制备抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷:按表 1 所列配比配料,将 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃和 BaO-B₂O₃-SiO₂行星磨混合 90min(以去离子水为溶剂,转速为 300 转 / 分钟),烘干后加入 30wt% 聚乙烯醇 (PVA) 粘结剂,轧膜成型,制成直径 16mm,厚度 1.1 ~ 1.2mm 的圆片,排胶后于 1000℃ ~ 1080℃ 下于空气或还原气氛 (96% N₂, 4% CO 混合气体) 中烧结 2h 成瓷。利用阿基米德原理测量其密度,记录测试温度,分别测量样品的悬浮重 M₁,饱和重 M₂和干重 M,根据测量水温得到水的密度 ρ_{water},样品的密度 (ρ) 由下列公式计算:

$$[0032] \quad \rho = \frac{M\rho_{water}}{(M_2 - M_1)}$$

[0033] 样品电极为纯铜,采用手工涂覆,800℃ 真空下烧结 10min。烧结陶瓷介电性能测试采用 Agilent E4981A,频率 1MHz,55℃ ~ +125℃ 温度范围由 GZ-ESPEC710P 型环境试验箱获得。介电常数温度系数 (τ_ε) 由下列公式计算:

[0034]

$$\tau_{\epsilon} (\text{ppm}/^{\circ}\text{C}) = \frac{\epsilon_{+125} - \epsilon_{-55}}{\epsilon_{+25}} \times \frac{1}{180}$$

[0035] 其中, ε₊₁₂₅、ε₋₅₅、ε₊₂₅ 分别为 +125℃、-55℃ 和 +25℃ 下 1MHz 的相对介电常数。

[0036] 在还原气氛烧结得到的样品的密度、介电常数与介电常数温度系数的测试结果见表 1。由表 1 可知, (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃中添加 1wt% 的 BaO-B₂O₃-SiO₂为最优选择。图 1 所示为添加 1wt% 的 BaO-B₂O₃-SiO₂的 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃在空气中 1000℃ ~ 1080℃ 下烧结得到的样品的瓷体密度。

[0037] 表 1

[0038]

(Sr _{0.55} Ca _{0.45})(Zr _{0.96} Ti _{0.04})O ₃ (g)	BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ (g)	ρ(g/cm ³)	ε _r	τ _ε (ppm/°C)
100	0.5	4.7	33.4	51.3
100	1.0	5.0	33.1	2.3
100	2.0	4.9	31.6	25.3
100	4.0	4.9	30.6	41.8
100	8.0	4.7	26.5	84.1

[0039] 实施例 2

[0040] 本实施例的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,包括以下步骤:

[0041] (1) 合成主晶相:以 SrCO₃、CaCO₃、ZrO₂、TiO₂作为原料,按 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃的化学计量比配料混合,行星磨 90min(以去离子水为溶剂,转速为 300 转 / 分钟),烘干后球磨过 80 目筛,置于刚玉坩锅中在空气中 1100℃ 下预烧结 4.5h,经行星磨 90min(以去离子水为溶剂,转速为 300 转 / 分钟),烘干后球磨过 80 目筛,得到 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃。

[0042] (2) 采用熔融淬火法制备 BaO-B₂O₃-SiO₂(30:60:10) 玻璃粉:以 BaCO₃、H₃BO₃、SiO₂ 为原料按摩尔比进行配料并混合均匀,置于石英坩锅中在 1080℃ 下熔融,保持 30min 后在去离子水中淬冷获得玻璃渣,烘干后利用研钵研磨过 80 筛得到 BaO-B₂O₃-SiO₂玻璃粉。

[0043] (3) 制备抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷:在 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃ 中加入 1wt% 的 BaO-B₂O₃-SiO₂, 0.5 ~ 1wt% 的 MnCO₃, 行星球磨混合 90min (以去离子水为溶剂, 转速为 300 转 / 分钟), 烘干后加入 30wt% 聚乙烯醇 (PVA) 粘结剂, 轧膜成型, 制成直径 16mm, 厚度 1.1 ~ 1.2mm 的圆片, 排胶后于 1060℃ 下于空气中烧结 2h 成瓷。测试结果见表 2 (测试条件与实施例 1 同)。

[0044] 表 2

[0045]

MnCO ₃ 添加量(wt%)	ρ (g/cm ³)	ϵ_r	$\tan\delta$ (10 ⁻⁴)
0.5	4.8	33.3	1.8
1	4.9	32.9	2.0

[0046] 实施例 3

[0047] 本实施例的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷, 包括以下步骤:

[0048] (1) 合成主晶相:以 SrCO₃、CaCO₃、ZrO₂、TiO₂ 作为原料, 按 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃ 的化学计量比配料混合, 行星球磨 90min (以去离子水为溶剂, 转速为 300 转 / 分钟), 烘干后球磨过 80 目筛, 置于刚玉坩锅中在空气中 1200℃ 下预烧结 3.5h, 经行星球磨 90min (以去离子水为溶剂, 转速为 300 转 / 分钟), 烘干后球磨过 80 目筛, 得到 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃。

[0049] (2) 采用熔融淬火法制备 BaO-B₂O₃-SiO₂(30:60:10) 玻璃粉:以 BaCO₃、H₃BO₃、SiO₂ 为原料按摩尔比进行配料并混合均匀, 置于石英坩锅中在 1120℃ 下熔融, 保持 30min 后在去离子水中淬冷获得玻璃渣, 烘干后利用研钵研磨过 80 筛得到 BaO-B₂O₃-SiO₂玻璃粉。

[0050] (3) 制备抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷:在 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃ 中加入 1wt% 的 BaO-B₂O₃-SiO₂, 0.5 ~ 1wt% 的 Li₂CO₃, 行星球磨混合 90min (以去离子水为溶剂, 转速为 300 转 / 分钟), 烘干后加入 30wt% 聚乙烯醇 (PVA) 粘结剂, 轧膜成型, 制成直径 16mm, 厚度 1.1 ~ 1.2mm 的圆片, 排胶后于 1000℃ ~ 1060℃ 下于空气中烧结 2h 成瓷。测试结果见表 3 (测试条件与实施例 1 同)。由表 3 可见, 当 Li₂CO₃ 的添加量为 0.5wt% 时, 1000℃ 下烧结得到的样品其密度 ρ 为 4.7g/cm³。图 2 所示为本实施例得到的样品在 -55℃ ~ +125℃ 内介电常数随温度的变化曲线, 可知, 本实施例制备的样品在 -55℃ ~ +125℃ 内介电常数的变化不大, 1MHz 下的介电性能为: $\epsilon_r = 31.5$, $\tan\delta < 2.1 \times 10^{-4}$, $\tau_e < 8.7\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 满足美国 EIA 标准对 NPO 温度特性多层陶瓷电容器 (MLCC) 的要求。Li₂CO₃ 的添加量为 0.5wt% 为最佳选择。

[0051] 表 3

[0052]

Li ₂ CO ₃ 添加量 (wt%)	烧结温度(°C)	ρ (g/cm ³)	ϵ_r	$\tan\delta$ (10 ⁻⁴)	τ_e (ppm/°C)
0.5	1000	4.7	31.5	2.1	8.7
	1030	4.8	33.0	1.2	7.5
	1060	4.9	33.7	0.7	6.1
1	1000	4.7	32.2	5.0	12.9
	1030	4.9	32.6	2.5	-2.3
	1060	5.0	33.9	0.3	5.9

[0053] 实施例 4

[0054] 本实施例的抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷,包括以下步骤:

[0055] (1) 合成主晶相:以 SrCO₃、CaCO₃、ZrO₂、TiO₂作为原料,按 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃的化学计量比配料混合,行星球磨 90min(以去离子水为溶剂,转速为 300 转/分钟),烘干后球磨过 80 目筛,置于刚玉坩埚在空气中 1150°C 下预烧结 4h,经行星球磨 90min(以去离子水为溶剂,转速为 300 转/分钟),烘干后球磨过 80 目筛,得到 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃。

[0056] (2) 采用熔融淬火法制备 BaO-B₂O₃-SiO₂(30:60:10) 玻璃粉:以 BaCO₃、H₃BO₃、SiO₂为原料按摩尔比进行配料并混合均匀,置于石英坩埚中在 1100°C 下熔融,保持 30min 后在去离子水中淬冷获得玻璃渣,烘干后利用研钵研磨过 80 筛得到 BaO-B₂O₃-SiO₂玻璃粉。

[0057] (3) 制备抗还原低温烧结高频热稳定介质陶瓷:在 (Sr_{0.55}Ca_{0.45})(Zr_{0.96}Ti_{0.04})O₃中加入 1wt% 的 BaO-B₂O₃-SiO₂, 0.5wt% 的 Li₂CO₃, 0.5wt% 的 MnCO₃, 行星球磨混合 90min(以去离子水为溶剂,转速为 300 转/分钟),烘干后加入 30wt% 聚乙烯醇(PVA) 粘结剂,轧膜成型,制成直径 16mm,厚度 1.1~1.2mm 的圆片,排胶后于 1000°C~1060°C 下于还原气氛(96% N₂, 4% CO 混合气体)中烧结 2h 成瓷。测试结果见表 4(测试条件与实施例 1 同)。由表 4 所示,1000°C 下烧结得到的样品其密度 ρ 为 4.7g/cm³。图 3 所示为本实施例得到的样品在 -55°C~+125°C 内介电常数随温度的变化曲线,可知,本实施例制备的样品在 -55°C~+125°C 内介电常数的变化不大,1MHz 下的介电性能为: $\epsilon_r=29.2$, $\tan\delta < 5.5 \times 10^{-4}$, $\tau_e < 4.1$ ppm/°C,满足美国 EIA 标准对 NP0 温度特性多层陶瓷电容器(MLCC)的要求。

[0058] 表 4

[0059]

烧结温度(°C)	ρ (g/cm ³)	ϵ_r	$\tan\delta$ (10 ⁻⁴)	τ_e (ppm/°C)
1000	4.7	29.2	5.5	4.1
1030	4.9	32.5	1.0	-2.2
1060	5.0	30.4	1.7	-0.1

[0060] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受所述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,

均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

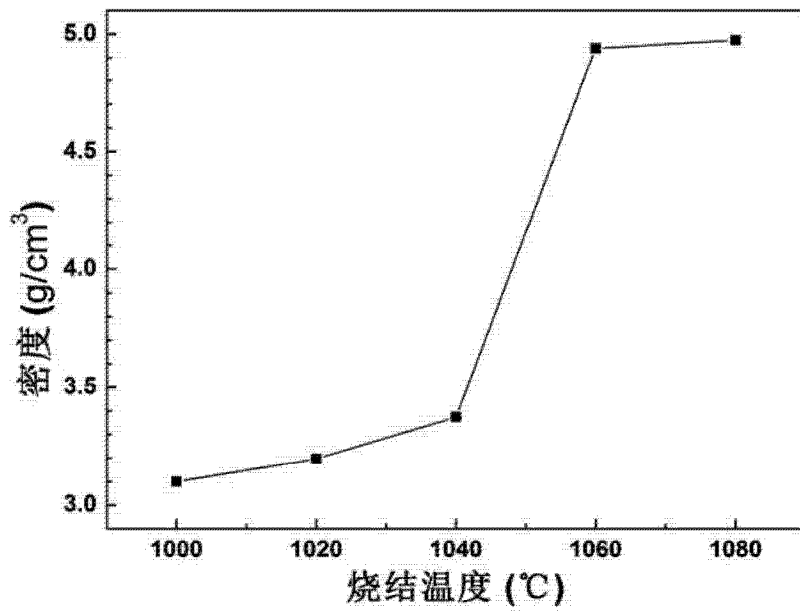


图 1

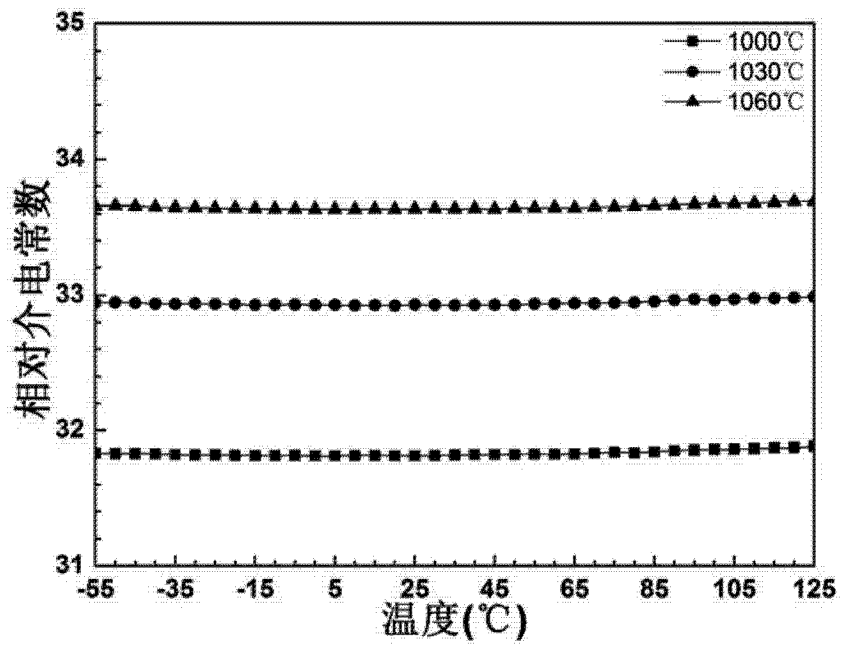


图 2

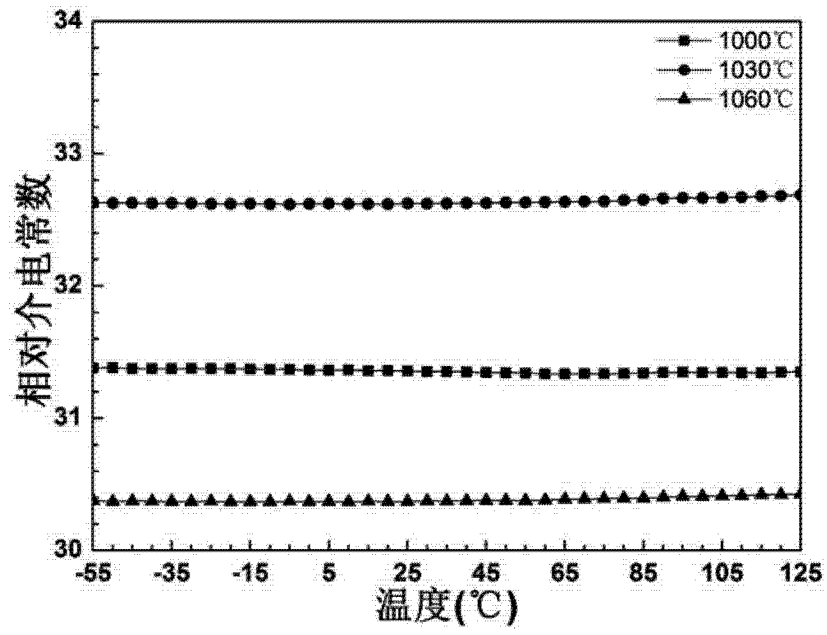


图 3