



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101723663 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200910254379. 8

CN 1690013 A, 2005. 11. 02, 权利要求 1-3.

(22) 申请日 2009. 12. 22

审查员 董凤强

(73) 专利权人 河北理工大学

地址 063000 河北省唐山市新华西道 46 号

(72) 发明人 苏皓 方芳

(74) 专利代理机构 唐山永和专利商标事务所

13103

代理人 王永红

(51) Int. Cl.

C04B 35/465(2006. 01)

C04B 35/462(2006. 01)

C04B 35/64(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2003/0029830 A1, 2003. 02. 13, 权利要求  
1-18.

CN 1636930 A, 2005. 07. 13, 权利要求 1-3.

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷及其制备方法,其组分及其原料重量百分比如下:MgTiO<sub>3</sub>为 25 ~ 39%, CaTiO<sub>3</sub>为 20 ~ 37%, ZnTiO<sub>3</sub>为 22 ~ 34%, SnO<sub>2</sub>为 8 ~ 12%, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为 0. 1 ~ 1%, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为 0. 1 ~ 3%;其中 CaTiO<sub>3</sub>熔块使用 CaCO<sub>3</sub>与 TiO<sub>2</sub>制备, CaCO<sub>3</sub>与 TiO<sub>2</sub>的重量比为 1. 2 ~ 1. 35。制备方法包括:(1) 预制 CaTiO<sub>3</sub>熔块,(2) 配料球磨,(3) 制坯烧结。本发明所述电介质陶瓷适用于分频器、隔离器、谐振器、滤波器、震荡器、电容器等电子器件,不但制造成本低廉而且本材料不含铅等有害物,有利环境保护。

1. 一种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷,其特征在于,其组分及其原料重量百分比如下:MgTiO<sub>3</sub>为25~36%,CaTiO<sub>3</sub>熔块为15~39%,ZnTiO<sub>3</sub>为22~42%,SnO<sub>2</sub>为8~12%,Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0.1~1%,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0.1~3%;其中CaTiO<sub>3</sub>熔块使用CaCO<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>制备,CaCO<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>的重量比为1.2~1.35。

2. 一种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 预制CaTiO<sub>3</sub>熔块:按CaCO<sub>3</sub>与TiO<sub>2</sub>的重量比为1.2~1.35配料,将配料置入球磨机,加1~3倍体积去离子水球磨1~12小时,在100℃~120℃环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料,将粉料通过200目的筛网,将筛下粉料加热至890℃~920℃保温4~6小时,室温冷却制得CaTiO<sub>3</sub>熔块;

(2) 按照重量MgTiO<sub>3</sub>为25~39%,CaTiO<sub>3</sub>熔块为20~37%,ZnTiO<sub>3</sub>为22~34%,SnO<sub>2</sub>为8~12%,Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0.1~1%,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为0.1~3%配制原料,将所配原料置入球磨机,加1~3倍体积的去离子水球磨1~12小时;

(3) 然后在100℃~120℃环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料,将粉料通过500目的筛网,在筛下粉料中加入5%~6%重量比的有机粘合剂,加90~120Mpa压强制成生坯,之后加热至850℃~880℃保温1~4小时,室温冷却制得陶瓷介质。

## 低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种以成分为特征的陶瓷组合物,具体地说,是一种可低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 微波介质陶瓷是近十余年才迅速发展起来的一类新型功能电子陶瓷,以其优异的微波介电特性在微波电路系统中发挥着介质隔离、介质波导、信号延迟以及介质谐振等一系列电路功能,用于分频器、隔离器、谐振器、滤波器、震荡器等方面。微波介质陶瓷具有低损耗、高介电常数、低频率温度系数、低热膨胀系数等特点。在元器件中采用这种材料可缩小体积,解决微波器件的集成化问题。这种材料能够满足当代微波通信、移动通信、卫星通信、广播电视、雷达、电子对抗、制导等技术对微波电路集成化、微型化、高可靠稳定化、以及低成本的要求。

[0003] 在我国,微波介质陶瓷正在不断的发展之中。发展的方向是在保证材料具有一定介电常数和品质因数的前提下降低材料及其制成器件的生产成本以及原料成本,达到这一目的的关键是降低其烧结温度。目前已有的材料烧结温度大多在 1100℃ 以上,无法使用成本较低的金属电极材料,如果降低烧结温度,则会使材料的品质因数急剧下降。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术的缺陷,一是提供一种能够满足微波器件集成化要求的低温(850℃~880℃)烧结的钙钛矿结构微波介质陶瓷,二是提供这种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷的制备方法。

[0005] 实现上述发明目的采用如下技术方案:

[0006] 一种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷,其组分及其原料重量百分比如下: MgTiO<sub>3</sub> 为 25~36%, CaTiO<sub>3</sub> 熔块为 15~39%, ZnTiO<sub>3</sub> 为 22~42%, SnO<sub>2</sub> 为 8~12%, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.1~1%, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.1~3%;其中 CaTiO<sub>3</sub> 熔块使用 CaCO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 制备, CaCO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的重量比为 1.2~1.35。

[0007] 一种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 预制 CaTiO<sub>3</sub> 熔块:按 CaCO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的重量比为 1.2~1.35 配料,将配料置入球磨机,加 1~3 倍体积去离子水球磨 1~12 小时,在 100℃~120℃ 环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料,将粉料通过 200 目的筛网,将筛下粉料加热至 890℃~920℃ 保温 4~6 小时,室温冷却制得 CaTiO<sub>3</sub> 熔块;

[0009] (2) 按照重量 MgTiO<sub>3</sub> 为 25~36%, CaTiO<sub>3</sub> 熔块为 15~39%, ZnTiO<sub>3</sub> 为 22~34%, SnO<sub>2</sub> 为 8~12%, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.1~1%, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 0.1~3% 配制原料,将所配原料置入球磨机,加 1~3 倍体积的去离子水球磨 1~12 小时;

[0010] (3) 然后在 100℃~120℃ 环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料,将粉料通过 500 目的筛网,在筛下粉料中加入 5%~6% 重量比的有机粘合剂或石蜡,加 90~120Mpa 压强

制成生坯,之后加热至 850℃~880℃保温 1~4 小时,室温冷却制得陶瓷介质。

[0011] 本发明的有益效果是,提供了一种可低温烧结的钙钛矿结构微波介质陶瓷及制备方法,能够满足当代微波通信、移动通信、卫星通信、广播电视、雷达、电子对抗、制导等技术对微波电路集成化、微型化、高可靠稳定化、以及低成本的要求。本发明提出的材料在具有较高的介电常数和品质因数的前提下,将材料的烧结温度降低到 850℃~880℃,大大降低了材料的生产成本。本发明采用的生产原料均具有价格低廉的特点,降低了原料成本。同时,本材料不含铅等有害物,有利环境保护。

### 具体实施方式

[0012] 本实施例是一种低温烧结钙钛矿结构微波介质陶瓷及其制备方法,采用原料为:化学纯  $\text{MgTiO}_3$ ,化学纯  $\text{CaCO}_3$ ,化学纯  $\text{TiO}_2$ ,化学纯  $\text{ZnTiO}_3$ ,化学纯  $\text{SnO}_2$ ,分析纯  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,分析纯  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。其组分及其原料重量百分比如下: $\text{MgTiO}_3$  为 25~39%, $\text{CaTiO}_3$  为 20~37%, $\text{ZnTiO}_3$  为 22~34%, $\text{SnO}_2$  为 8~12%, $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为 0.1~1%, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为 0.1~3%;其中  $\text{CaTiO}_3$  熔块使用  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  制备, $\text{CaCO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的重量比为 1.2~1.35。

[0013] 具体实施例如下:

[0014] 实施例 1:

[0015] (1) 预制  $\text{CaTiO}_3$  熔块:按  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的重量比为 1.26 配料,将配料置入球磨机,加 3 倍体积去离子水球磨 5 小时,在 105℃ 环境下烘干得到粉料,将粉料通过 200 目的筛网,将筛下粉料加热至 920℃ 保温 6 小时,室温冷却制得  $\text{CaTiO}_3$  熔块;

[0016] (2) 按照重量  $\text{MgTiO}_3$  为 29%, $\text{CaTiO}_3$  熔块为 28%, $\text{ZnTiO}_3$  为 30%, $\text{SnO}_2$  为 11%, $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为 0.4%, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为 1.6% 配制原料,将所配原料置入球磨机,加 3 倍体积的去离子水球磨 11 小时;

[0017] (3) 然后在 105℃ 环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料,将粉料通过 500 目的筛网,在筛下粉料中加入 5% 重量比的石蜡,加 120Mpa 压强制成生坯,之后加热至 850℃ 保温 4 小时,室温冷却制得陶瓷介质。

[0018] 实施例 2:

[0019] (1) 预制  $\text{CaTiO}_3$  熔块:按  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的重量比为 1.33 配料,将配料置入球磨机,加 3 倍体积去离子水球磨 8 小时,在 105℃ 环境下烘干得到粉料,将粉料通过 200 目的筛网,将筛下粉料加热至 910℃ 保温 8 小时,室温冷却制得  $\text{CaTiO}_3$  熔块;

[0020] (2) 按照重量  $\text{MgTiO}_3$  为 39%, $\text{CaTiO}_3$  熔块为 21%, $\text{ZnTiO}_3$  为 28.1%, $\text{SnO}_2$  为 8.2%, $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为 0.7%, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为 3% 配制原料,将所配原料置入球磨机,加 3 倍体积的去离子水球磨 11 小时;

[0021] (3) 然后在 105℃ 环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料,将粉料通过 500 目的筛网,在筛下粉料中加入 5% 重量比的石蜡,加 120Mpa 压强制成生坯,之后加热至 880℃ 保温 4 小时,室温冷却制得陶瓷介质。

[0022] 实施例 3:

[0023] (1) 预制  $\text{CaTiO}_3$  熔块:按  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的重量比为 1.30 配料,将配料置入球磨机,加 3 倍体积去离子水球磨 8 小时,在 105℃ 环境下烘干得到粉料,将粉料通过 200 目的筛网,将筛下粉料加热至 910℃ 保温 8 小时,室温冷却制得  $\text{CaTiO}_3$  熔块;

[0024] (2) 按照重量  $\text{MgTiO}_3$  为 26%， $\text{CaTiO}_3$  熔块为 23%， $\text{ZnTiO}_3$  为 35%， $\text{SnO}_2$  为 12%， $\text{Mn}_2\text{O}_3$  为 1%， $\text{Bi}_2\text{O}_3$  为 3% 配制原料，将所配原料置入球磨机，加 3 倍体积的去离子水球磨 11 小时；

[0025] (3) 然后在 105℃ 环境下烘干或进行喷雾干燥得到粉料，将粉料通过 500 目的筛网，在筛下粉料中加入 5% 重量比的石蜡，加 120Mpa 压强制成生坯，之后加热至 860℃ 保温 4 小时，室温冷却制得陶瓷介质。

[0026] 上述实施例分别给出三种不同配方，得到了满足不同烧结温度、不同介电常数的陶瓷介质。将得到的陶瓷介质涂附金属电极，在 1MHz 频率的高频电场下、不同恒温环境中，测量电容量并计算相对介电常数  $\epsilon$ 。

[0027] 表 1 给出了本发明提出的具有最佳微波介电性能的材料在不同烧结温度下制备样品的介电性能 ( $\epsilon$ 、 $\tan \delta$ 、 $\rho_v$ 、 $\alpha_\epsilon$ ) 测量结果。

[0028] 表 1 介电性能与烧结温度的关系

[0029]

指标 烧结温度	$\epsilon$	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-4}$ )	$\alpha_\epsilon$ (ppm/°C)	$\rho_v$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
850℃	16.7	0.63	-19	$2.1 \times 10^{14}$
860℃	17.3	0.77	-12	$2.4 \times 10^{14}$
870℃	17.7	0.42	+2	$3.1 \times 10^{14}$
880℃	18.0	0.37	+16	$3.3 \times 10^{14}$

[0030] 由表 1 可以看出，本发明所涉及的介质陶瓷在介电性能优良的同时工艺稳定性好。

[0031] 本发明所述电介质陶瓷适用于分频器、隔离器、谐振器、滤波器、振荡器等电子器件，尤其适于应对当代微波通信、移动通信、卫星通信、广播电视、雷达、电子对抗、制导等技术对微波电路集成化、微型化、高可靠稳定化、以及低成本的要求。

[0032] 以上公开的仅为本发明的具体实施例，虽然本发明以较佳的实施例揭示如上，但本发明并非局限于此，任何本领域的技术人员能思之的变化，在不脱离本发明的设计思想和范围内，对本发明进行各种改动和润饰，都应落在本发明的保护范围之内。