



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101386534 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200810155056. 9

CN 101131894 A, 2008. 02. 27, 全文.

(22) 申请日 2008. 10. 24

JP 平 4-26545 A, 1992. 01. 29, 全文.

CN 101048345 A, 2007. 10. 03, 全文.

(73) 专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市学府路 301 号

审查员 李明

(72) 发明人 黄新友 高春华 李军 赵晨

(74) 专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 汪旭东

(51) Int. Cl.

H01G 4/12 (2006. 01)

C04B 35/468 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1619726 A, 2005. 05. 25, 全文.

JP 特开 2005-268712 A, 2005. 09. 29, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质

(57) 摘要

一种高性能中低温烧结高压陶瓷电容器介质, 涉及无机非金属材料技术领域, 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、无镉的无毒高性能中低温烧结 (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): BaTiO₃58-92%, SrTiO₃2-19%, CaZrO₃0.5-10%, Nb₂O₅0.05-1%, Y₂O₃0.03-1.0%, Co₂O₃0.03-1.0%, Bi₂Sn₂O₇6-30%; 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 10kV/mm 以上, 介电常数为 2200-3500, 电容温度变化率小, 符合 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。

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:BaTiO₃58-92%, SrTiO₃2-19%, CaZrO₃0.5-10%, Nb₂O₅0.05-1%, Y₂O₃0.03-0.8%, Co₂O₃0.3-0.8%, Bi₂Sn₂O₇6-30%,各组分的重量百分含量之和为100%。

2. 根据权利要求1所述的一种中低温烧结高稳定、高压陶瓷电容器介质,其特征在于:BaTiO₃、SrTiO₃、CaZrO₃分别是采用常规的化学原料以固相法合成,Bi₂Sn₂O₇的组成Bi₂O₃和SnO₂的摩尔比为1:2。

3. 根据权利要求1所述的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:BaTiO₃66-82%, SrTiO₃2-19%, CaZrO₃3-7%, Nb₂O₅0.5-0.8%, Y₂O₃0.3-0.6%, Co₂O₃0.3-0.7%, Bi₂Sn₂O₇6-8%。

4. 根据权利要求1所述的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:BaTiO₃70-84%, SrTiO₃2-19%, CaZrO₃5-8%, Nb₂O₅0.5-0.8%, Y₂O₃0.3-0.6%, Co₂O₃0.5-0.7%, Bi₂Sn₂O₇10-20%。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的一种中低温烧结高稳定、高压陶瓷电容器介质,其特征在于:Bi₂Sn₂O₇的制备方法为:将常规的化学原料Bi₂O₃和SnO₂按1:2摩尔比配料,研磨混合均匀后放入氧化铝坩埚内于1000℃保温600分钟,固相反应合成Bi₂Sn₂O₇,研磨过200目筛,备用。

一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质

技术领域

[0001] 本发明涉及无机非金属材料技术领域,特指一种高性能中低温烧结高压陶瓷电容器介质。它采用常规的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、无镉的高性能中低温烧结(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。

[0002] 技术背景

[0003] 彩电、电脑、通讯、航空航天、导弹、航海等领域迫切需要击穿电压高、温度稳定性好(如 X7R 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为 1300 ~ 1400℃,而本发明的中低温烧结陶瓷电容器介质温度为 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。

[0004] 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发展趋势,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多层片式元器件。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(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,容温变化率小于等于 +/-15%,介质损耗小于等于 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,并且机械强度及可考性优于前者,因此非铅系 BaTiO₃ 基高稳定 MLCC 具有广阔的应用前景。

[0005] 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。

[0006] 多层陶瓷电容器介质的烧结温度为 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。

[0007] 中国期刊《电子元件与材料》1993 年第 4 期在“一种用于多层片式电容器的 X7R 瓷料”一文中公开了一种 BaTiO₃-PbBi₄Ti₄O₁₅-PbNb₂O₆ 中低温烧结电容器介质,虽然是中低温烧结的 X7R 瓷料,但是配方中含有大量的铅。

[0008] 中国期刊《压电与声光》2001 年第 4 期在“中温烧结 BaTiO₃ 铁电-玻璃陶瓷介电性能”一文中公开了一种低温烧结 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。

[0009] 中国期刊《江苏陶瓷》1999 年第 2 期在“BaTiO₃ 系低温烧成高介 X7R 电容器瓷料”一文中公开了一种 BaTiO₃ 中低温烧成高介满足 X7R 特性的电容器瓷料,该介质材料的配方组成为(质量百分数):(BaTiO₃+Nd₂O₃)89%~92%+Bi₂O₃·2TiO₂7.5~10%+低熔点玻璃

料 0.8% +50% $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (水溶液) 0.205%。其中,所用的低熔点玻璃料是硼硅酸铅低熔点玻璃,介质是含铅的,介质的配方组成也不同于本发明专利,所公布的介质耐压较差。

[0010] 中国期刊《硅酸盐通报》1999年第1期在“工艺对中温烧结高介高稳定MLC介质电性能的影响”一文中公开了工艺对中温烧结高介高稳定MLC介质电性能的影响,并未公开配方组成。

[0011] 中国期刊《华南理工大学学报(自然科学版)》1996年第3期在“中温烧结 BaTiO_3 基多相铁电瓷料X7R特性”一文中探讨了 BaTiO_3 基瓷料中温烧结机制,分析了中温烧结 BaTiO_3 基瓷料的组成及不均匀结构分布对介电常数与温度特性的影响。所用的 BaTiO_3 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 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaZrO_3 分别是采用常规的化学原料以固相法合成,组成不同于本专利,组分中含有一定量的铅,并且未涉及耐压。

[0012] 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,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,不满足X7R、Y5T、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。

[0013] 还有中国专利CN1212444A“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(重量百分比)(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,介质损耗小于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,所得的电容器使用安定性差。

[0014] 还有中国专利“一种中低温烧结高压陶瓷电容器介质”(专利申请号:200410041863.x),它采用独特的配方(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%)得到中温烧结的满足如下性能的电容器陶瓷:介电常数为2000~3000,耐压为6kV/mm以上,降低烧结温度的添加物是铋锂固溶体,具体配方组成不同于本专利,而本专利得到的中温烧结的满足如下性能的电容器陶瓷:介电常数为2200~3500,耐压为10kV/mm以上,降低烧结温度的添加物是 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 。本专利的介电常数和耐压比该专利高。

发明内容

[0015] 本发明的目的是提供一种高性能中低温烧结高压陶瓷电容器介质。

[0016] 本发明的目的是这样来实现的:

[0017] 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):

[0018] BaTiO_3 58-92%, SrTiO_3 2-19%, CaZrO_3 0.5-10%, Nb_2O_5 0.05-1%, Y_2O_3 0.03-0.8%, Co_2O_3 0.3-0.8%, $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 6-30%;

[0019] 其中 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaZrO_3 分别是采用常规的化学原料以固相法合成。 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

的组成为（摩尔比）： $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2 = 1:2$ 。

[0020] 本发明的介质中所用的 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 是采用如下工艺制备的：将常规的化学原料 Bi_2O_3 和 SnO_2 按 1:2 摩尔比配料，研磨混合均匀后放入氧化铝坩埚内于 1000°C 保温 600 分钟，固相反应合成 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ，研磨过 200 目筛，备用。

[0021] 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，再压制生成坯片，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，在介质上被电极即成。

[0022] 上述陶瓷介质的配方最好采用下列三种方案（重量百分比）：

[0023] BaTiO_3 66-82%， SrTiO_3 2-19%， CaZrO_3 3-7%， Nb_2O_5 0.5-0.8%， Y_2O_3 0.3-0.6%，

[0024] Co_2O_3 0.3-0.7%， $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 6-8%；

[0025] BaTiO_3 70-84%， SrTiO_3 2-19%， CaZrO_3 5-8%， Nb_2O_5 0.5-0.8%， Y_2O_3 0.3-0.6%，

[0026] Co_2O_3 0.5-0.7%， $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 10-20%；

[0027] BaTiO_3 76-87%， SrTiO_3 5-16%， CaZrO_3 3-8%， Nb_2O_5 0.5-0.8%， Y_2O_3 0.3-0.6%，

[0028] Co_2O_3 0.3-0.7%， $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 20-30%。

[0029] 本发明与现有技术相比，具有如下优点：

[0030] 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，本专利的介质组分中不含铅，对环境无污染。

[0031] 2、本介质的耐压高，可达 $10\text{kV}/\text{mm}$ 以上。本介质的介电常数高，能实现陶瓷电容器的小型化。

[0032] 3、本介质的电容温度变化率小，使用过程中性能稳定性好，安全性高。

[0033] 4、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。

[0034] 5、本介质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。

[0035] 6、本介质采用 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 作为改性和助熔剂，能在保持高性能的基础上，实现中低温烧结。

具体实施方式

[0036] 现在结合实施例对本发明作进一步的描述。

[0037] 表 1 给出本发明的实施例共 6 个试样的配方。

[0038] 本发明的实施例共 6 个试样的配方的主要原料采用陶瓷电容器级纯，在制备时首先采用常规的化学原料用固相法分别合成 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaZrO_3 ，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 = 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

[0039] 表 1 本发明的实施例共 6 个试样的配方

[0040]

	成 分 (质量%)						
	BaTiO ₃	SrTiO ₃	CaZrO ₃	Nb ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Bi ₂ Sn ₂ O ₇
1	77	11.8	3.8	0.6	0.3	0.5	6
2	74	12.8	3.8	0.6	0.3	0.5	8
3	72	12.8	3.8	0.6	0.3	0.5	10
4	70	10.8	2.8	0.6	0.3	0.5	15
5	68	8.8	3.8	0.6	0.3	0.5	18
6	66	6.8	5.8	0.6	0.3	0.5	20

[0041] 8 ~ 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 1 ~ 4 小时进行排胶和烧结,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,即得陶瓷电容器,测试其介电性能。上述各配方试样的介电性能列于表 2。

[0042] 表 2 各配方试样的介电性能

[0043]

介电常数	介电损耗 ($\times 10^{-4}$)	绝缘电阻 ($\times 10^{10}$ 欧姆·厘米)	电容温度变化率 (%) (-55 ~ +125℃)	耐直流电压 (kV/mm)
1 3406	205	>60	-52/+23	>10
2 3210	200	>60	-42/+19	>10
3 2860	183	>50	-36/+28	>10
4 2730	201	>50	-24/+26	>10
5 2436	210	>42	-13/+14	>10
6 2260	224	>42	-12/+10.3	>10