

CaTiSiO₅-TiO₂ 系统高频电容器瓷料的研究^{* *}

白花珍^{* *} 张之圣 胡 明

(天津大学电子信息工程学院 天津 300072)

【摘要】 介绍一种以 CaTiSiO₅-TiO₂ 为主晶相的高频热稳定、高频热补偿电容器瓷料。通过调整 CaTiSiO₅ 及 TiO₂ 的百分含量, 选择 WO₃ 和 ZnO 为添加剂, 合理控制烧成温度, 以适当温度预烧等方法, 可得到介电系数高于国家标准, 温度系数组别多达 10, 烧成温度范围达 20℃以上, 工艺性好、重复性强、成本低的高频电容器瓷料。

关键词 电容器瓷料; 主晶相; 介电系数; 电容温度系数

中图分类号 TQ 174. 756

目前, 介电系数 ϵ 高, 介电系数的温度系数 α_c 组别多的瓷料主要有 CaTiSiO₅-TiO₂ 系和 BaO-TiO₂-Nd₂O₃ 系。由于前者原材料价格低, 所以我们基于 CaTiSiO₅-TiO₂ 系进一步研究了配方, 改进了工艺, 使该系统瓷料的烧成温度拓宽到 20℃以上并改善了成膜工艺性, 得到了重复性强、电性能稳定、 ϵ 高的高频电容器瓷料。又因其 α_c 易系列化, 故可用来制造多组别高频陶瓷电容器。

1 实验情况

以 CaTiSiO₅ 为基础, TiO₂ 为调节剂, 通过调整两者的百分含量, 按 GB5596-85 规定, 在高频(1 MHz)下测试, 获得了 ϵ 为 65~105、 α_c 为 $(-470 \pm 60 \sim +100 \pm 30) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 的多组别高频电容器瓷料。

通过研究添加物成分和含量对瓷料性能的影响(见表 1), 并对瓷料进行改性和采取适当温度预烧等措施, 降低了瓷料损耗和烧成温度, 拓宽了烧成温度范围, 改善了成膜工艺性。

2 实验结果讨论

2.1 CaTiSiO₅ 与 TiO₂ 之比对瓷料性能的影响

因 CaTiSiO₅ 有很大的正 α_c (约 $1200 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)、较高的 ϵ (约 30~50) 和不大的损耗($\text{tg } \delta$ 约 5×10^{-4}), 故可选 α_c 为负、 ϵ 较大的 TiO₂ 为调节剂。

根据复合介质(微料混合)介电性能有关公式为

$$\ln \epsilon = x_1 \ln \epsilon_1 + x_2 \ln \epsilon_2 \quad (1)$$

$$\alpha_c = x_1 \alpha_{c1} + x_2 \alpha_{c2} \quad (2)$$

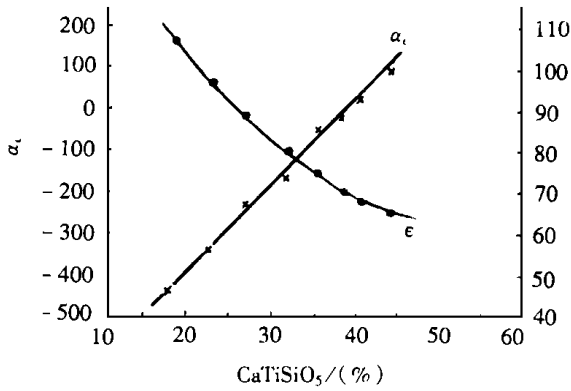
式中 ϵ_1, ϵ_2 为两种介质的介电系数; α_{c1}, α_{c2} 为两种介质的温度系数; x_1, x_2 为两种介质的体积比。

在添加剂含量不变(WO₃1.5%和 ZnO1.5%)的情况下, 当 CaTiSiO₅ 与 TiO₂ 以不同重量比配合

* 1998 年 1 月 6 日收稿

* 天津市自然科学基金资助项目, 基金号 983604311

* * 女 58 岁 大学 副教授

图 1 ϵ 、 α_c 与 CaTiSiO_5 含量的关系

时, ϵ 与 α_c 的变化情况如图 1 所示。图 1 表明, CaTiSiO_5 含量每增加 1%, α_c 约增加 $21 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 变化范围为 $(-470 \pm 60 \sim +100 \pm 30) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 因而可得国标所列 10 个组别的高频电容器资料。图 1 还说明, 因 CaTiSiO_5 的 ϵ 比 TiO_2 的 ϵ 小, 故 CaTiSiO_5 含量增加时, ϵ 会减小(与式(1)相符)。此时, 由于不同 α_c 组别的 ϵ 仍达 65~105, 所以仍可超过 GB5596-85 相应组别资料的 ϵ 值。实验还表明, CaTiSiO_5 的含量不可过高或过低, 否则资料性能将变坏^[1]。

表 1 添加物对资料性能的影响

序号	CaTiSiO_5 烧块/(%)	TiO_2 /(%)	添加物 /(%)	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$ (室温)	$\alpha_c \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$
1	44	56	0	4.9~10.5	+ (190~200)
2	44	56	ZnO 1.5	3.1~3.4	+ (185~230)
3	44	56	WO_3 1.5	2.5~3.0	+ (180~194)
4	44	56	CeO_2 1.5	> 22	+ (125~154)
5	44	56	Bi_2O_3 1.5	3.8~7.0	- (250~296)
6	44	56	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 1.5	2.0~2.7	- (396~447)

表 2 预烧(A)与非预烧(B)资料试样性能对比

测试结果	ϵ	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$		α_c ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	$\rho_v(\Omega \cdot \text{cm})$ 室温	备注	
		室 温	潮 后				
试验要求	≥ 18	≤ 6	≤ 8	0 ± 60	$\geq 10^{12}$		
烧 成 温 度 /($^\circ\text{C}$)	1 270 1 285 1 300 1 310 1 320	65.9 69.4 70.7 72.5 —	2.6 0.7 0.7 0.8 —	> 25 1.2 1.2 1.4 —	- 61.7 - 22.7 - 19.8 ~ 15.2 —	2.9×10^{11} 1.2×10^{12} 1.3×10^{12} 2.0×10^{12} —	试 样 A
烧 成 温 度 /($^\circ\text{C}$)	1 270 1 285 1 300 1 310 1 320	50.3 56.4 58.2 60.1 59.9	18.0 10.0 2.8 2.0 2.5	> 25 > 25 > 25 6.1 9.5	- 51.8 - 38.8 - 23.0 - 2.7 - 18.1	5×10^7 7×10^8 4×10^{11} 1×10^{12} 3×10^{11}	试 样 B

2.2 添加物对资料性能的影响

该系资料的添加物主要有 ZnO 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ 、 La_2O_3 和 CeO_2 等^[4]。实验表明, 对不同组别, 需分别选用。表 1 给出了几种添加物对资料介质损耗 $\text{tg } \delta$ 和 α_c 的影响。表 1 表明: 1)

ZnO、WO₃可明显降低 $\text{tg } \delta$ 又对 α_c 影响不大,此外还能降低烧成温度,是本系瓷料的良好矿化剂; 2) CeO₂ 会使 $\text{tg } \delta$ 明显增大,不宜采用; 3) Bi₂O₃ 和 La₂O₃·2TiO₂ 使 $\text{tg } \delta$ 有所降低,且令 α_c 明显向负值方向偏移,可用于调整 α_c 。

图2 1280℃烧成瓷料的显微照片

图3 1300℃烧成瓷料的显微照片

2.3 烧成温度对瓷料性能的影响

实验表明,烧成温度会影响瓷料晶粒大小及致密性,从而对 ϵ 及 α_c 等产生影响。图2、3分别是在1280℃、1300℃下烧成的瓷料的显微照片(前者晶粒小而致密)。图4为不同烧成温度下的 α_c 和 ϵ 的变化情况。图4表明,随烧成温度的提高, α_c 朝正值方向变化, ϵ 有较大值出现。以R组 ($\alpha_c = -220$) 瓷料为例,最佳烧成温度为1280℃,可变范围约 $\pm 15^\circ\text{C}$, $\epsilon > 90$ (约达国标规定值的3倍)。

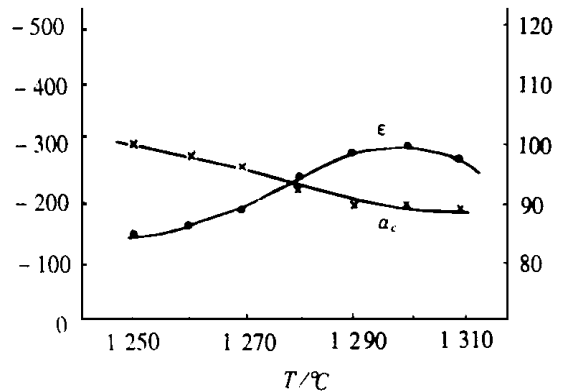
2.4 预烧

2.4.1 拓宽烧成温度范围、提高瓷料电性能

表2是配方相同、经或不经预烧的A、B两组试样实测结果。可见A组瓷料在较低且较宽的烧成温度范围内(1285~1310℃),瓷料的各项电性能均符合国标对C组瓷料的要求,而B组则需在较高的1310℃下烧成才有较好的电性能,且允许的温度范围较窄。这是由于预烧不仅会使瓷料晶粒发育较完善,而且在预烧后的研磨过程中添加物分布更加均匀,作用发挥得更充分。烧成温度范围的拓宽,对工业化生产极为重要,但需合理选择预烧温度,过低作用不明显,过高将不易研磨。

2.4.2 易于轧膜

实验表明,以适当温度预烧过的瓷料只需加22%的粘合剂便可成膜,否则需增至35%。这不仅增加成本,而且粘合剂(聚乙烯醇)会使陶瓷中的Ti⁴⁺还原为Ti³⁺,同时还产生半束缚电子而加大损耗^[3]。粘合剂过多还可导致排胶不完全,造成瓷体结构不致密,易吸潮而增加损耗,降低强度,

图4 烧成温度对 α_c 和 ϵ 的影响

易发生变形。

实际上,坯料中过多的游离氧化物(如CaO)对粘合剂有破坏作用,至使瓷料不能成膜。预烧会减少CaCO₃分解出的CaO,故只加少量黏合剂便能顺利成膜。

3 结 论

- 1) 基于CaTiSiO₅-TiO₂系统可得到多组别温度系数资料;
- 2) 该系是目前同类材料中最廉价的瓷料;
- 3) 改性杂质的种类和用量对瓷料性能有较大影响;
- 4) 烧成温度对瓷料电性能有较大的影响;
- 5) 经预烧的瓷料可降低烧成温度、拓宽烧成温度范围、改善轧膜工艺性。

参 考 文 献

- 1 多木宏光,昭 52-48318. 温度补偿用高诱电率磁器组成物. 日本国特许厅, 1977
- 2 李标荣,莫以豪,王筱珍. 无机介电材料. 上海:上海科学技术出版社, 1986
- 3 周崎清. セウミツク诱电体工学. 东京. 学献社, 1977

Study on Ceramic Materials of CaTiSiO₅-TiO₂ System for High Frequency Capacitor

Bai Huazhen Zhang Zhisheng Hu Ming

(Electron Information Engineering Institute, Tianjin University Tianjin 300072)

Abstract This paper presents a high frequency hot-steady and hot-compensatory ceramic materials for capacitor, which is mainly composed of CaTiSiO₅-TiO₂. By regulating percent content of CaTiSiO₅ and TiO₂, selecting WO₃ and ZnO to be additives, controlling rationally sintering temperature, and presintering in suitable temperature, the excellent ceramic materials for high frequency capacitor are got. The dielectric constant is higher than country standard, many groups are up to ten by temperature coefficient, wide range of sintering temperature is up to 20 °C. It also has good and repeatable procedure condition and low cost.

Key words capacitor ceramic materials; main crystalline phase; dielectric constant; temperature coefficient of capacitor

编辑 徐培红