

# 玻璃—细晶 BaTiO<sub>3</sub> MLC 瓷料的介电性能\*

李小图, 崔靖杰, 吴霞宛

(天津大学电子信息工程学院, 天津 300072)

**摘要:**研究了不同含量的玻璃加入到细晶 BaTiO<sub>3</sub> 及多层陶瓷电容器(简称 MLC)资料系统中,其介电性能的变化。结果表明,加入适量的玻璃能显著地降低烧结温度,系统的介电系数随温度变化平坦,改善了系统的热稳定性。然而,过量的玻璃将会引起资料系统损耗的增加,绝缘电阻的减小。玻璃成分含量不同的资料组分的研究表明,加入玻璃的量应控制在质量分数 5.0%左右,这样既能有效的降低系统的烧结温度,同时又可以使资料系统保持相对较高的介电常数,从而得到最佳的介电性能。

**关键词:**BaTiO<sub>3</sub> 瓷料;介电性能;烧结温度;玻璃

**中图分类号:**TM282      **文献标识码:**A      **文章编号:**0493-2137(2001)01-0069-03

当今世界处于信息技术高速发展的时代,电子技术日新月异,电子元件日趋小型化<sup>[1]</sup>。多层陶瓷电容器是众多的电子元件中运用最广泛者之一。MLC 制造成本主要取决于其内电极材料。由于 MLC 是内电极与瓷体共烧而成,因此,内电极材料又是由瓷体的烧结温度决定的。采用何种金属做内电极取决于两个因素:第一,金属的熔点必须高于瓷体的烧结温度,以保证 MLC 烧结后其内电极金属层可保持连续,介电损耗低,容量一致性好。第二,烧结时,金属氧化物的平衡蒸汽压必须大于氧分压,否则,在烧结时内电极会不断氧化而导致介电性能的恶化。导电性能好又不会氧化的金属有: Pd(钯),熔点为 1 552℃; Pt(铂),熔点为 1 769℃; Ag(银),熔点为 960℃。前二者为贵金属,目前国际市场售价为 21 万美元/kg,后者相对比较便宜,但易形成导电银离子使电容器低电平失效,这在飞行器高性能电子设备中决不允许。因而目前一般采用 Pd 和 Ag 的合金 Pd<sup>30</sup>-Ag<sup>70</sup>作 MLC 的内电极,它能有效抑制 Ag<sup>+</sup> 离子迁移<sup>[2]</sup>。与这种合金相匹配的 MLC 瓷料其烧结温度可为 1 100℃~1 150℃。为此,作者研制了一种瓷料,在 1 100℃~1 150℃烧结后,既能保持较高的介电性能又可保证瓷料不会造成环境污染(主晶相不含 Pd),从而符合 21 世纪环保要求。

## 1 样品的制备与测量

按普通的陶瓷工艺制成的瓷料,在 1 MPa 下压制成直径为  $\phi=20$  mm 厚度为 1 mm 的圆片,烧结后,在对立两面被敷,烧渗上电极,焊引线。用 HP4278A 在 1 kHz 频率下测电容量  $C$  和介质损耗  $\tan\delta$ ;用 LEADER LCR745 METER 电桥与 ESPEX 高低温箱联合测电容量变化率  $\Delta C/C$ ;用 ZC36 型超高电阻测试仪测量样品的体积电阻  $\rho_v$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 细晶钛酸钡基瓷料介电性能

在亚微米级的瓷料粉中加入适量添加剂: 铋、硅、钴和锌的氧化物进行掺杂改性,在 1 280℃~1 290℃下烧结,其  $\epsilon-t$  特性和  $\Delta C/C-t$  特性曲线如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可知,常温下瓷料的介电常数  $\epsilon$  较高(可达 3 200),介电常数随温度变化的变化率  $\Delta\epsilon/\epsilon \leq \pm 13\%$  (介质尺寸一定时  $\Delta\epsilon/\epsilon = \Delta C/C$ ,用  $\Delta C/C$  表示),性能稳定。图 2 表示本瓷料系统的  $\Delta C/C-t$  曲线。曲线呈双峰状,峰值分别出现在 20~40℃间与 125℃附近。在 -55~125℃温度区间内,电容量变化率  $\Delta C/C \leq \pm$

\* 收稿日期:2000-02-28.

作者简介:李小图(1978-),男,硕士生.

15%，但该系统要在 1 280℃ 烧结，与之相匹配的内电极必须采用倒三七的银钯(Pd<sup>70</sup>-Ag<sup>30</sup>)合金，这样就使得 MLC 成本大为增加，在实际生产中不能得到广泛的应用。

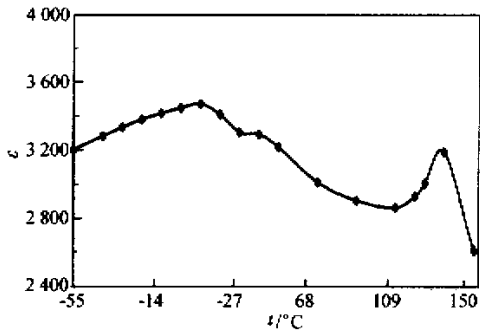


图 1 温度对瓷料介电常数的影响  
Fig. 1 Effect of temperature on  $\epsilon$

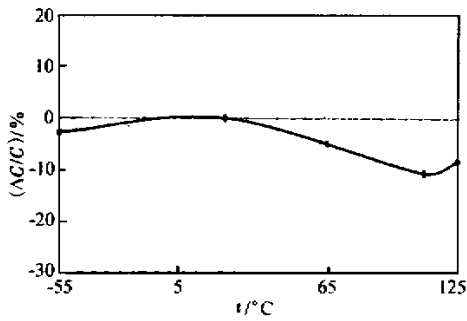


图 2 温度对电容量变化率的影响  
Fig. 2 Effect of temperature on  $\Delta C/C$

为了降低 MLC 成本，必须在瓷料系统中加入适当的助熔剂<sup>[3]</sup>。在本瓷料系统中，采用加入 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系玻璃助熔剂的方法，使系统的烧结温度降至 1 100℃~1 150℃，瓷料仍保持较高的介电性能。

### 2.2 玻璃掺杂改性

不同的玻璃含量，对本瓷料介电性能的影响数据如表 1 所示。

表 1 玻璃含量对瓷料介电性能的影响  
Tab. 1 Effect of glass ingredient on dielectric property of material

试样编号	1	2	3	4
玻璃含量/%	0	2.4	4.8	7.2
烧结温度/℃	1 280	1 220	1 150	1 100
介电常数(10 <sup>4</sup> )	3 324	3 180.6	2 309.9	2 092.9
损耗(10 <sup>-4</sup> )	94.5	100.5	140	260
绝缘电阻(TΩ)	5	3	0.6	0.23

从表 1 看出，随着玻璃含量的增加，系统的烧结温度明显降低、介电常数下降、介质损耗上升、绝缘电阻下降。由图 3 中的  $\epsilon-t$  曲线形状亦可证实。

图 3 为含不同玻璃量的瓷料系统的  $\epsilon-t$  曲线图。正如图中所示，随陶瓷材料中玻璃含量的增加， $\epsilon-t$  曲线逐渐下移，同时居里峰也不再明显。

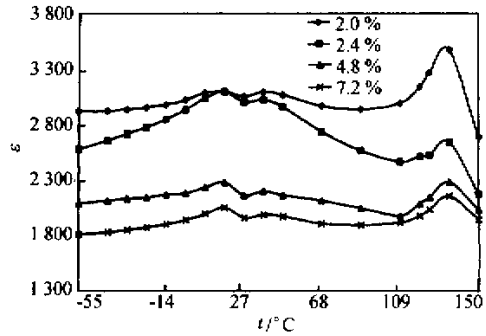


图 3 玻璃含量对瓷料系统  $\epsilon-t$  特性曲线的影响  
Fig. 3 Effect of glass ingredient on characteristic of  $\epsilon-t$  curve

玻璃对瓷料介电性能的影响，就其机理来说主要是玻璃的极化方式决定的。玻璃的组成含有 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 等易使玻璃网架断开而产生离子弛豫极化的离子<sup>[4]</sup>。它们的存在使原来没有加入中间离子时只有电子位移极化和离子位移极化的方式转变为离子弛豫极化方式。这种极化的形成使玻璃的介电常数有所上升，却导致了较大的损耗和电导。因而玻璃的介电常数对钛酸钡基瓷料来说是很低的(玻璃的介电常数  $\epsilon < 100$ )，但其损耗和电导成分却又很高。

研究的玻璃含量变化范围是从 0%~7.2%。当玻璃量为 0% 时，瓷料有很高的介电常数和较小的介电常数变化幅度，同时，居里峰也比较明显。在钛酸钡基料中，当加入的玻璃量为 2.4% 时，瓷料系统发生了显著的变化，介电常数下降，居里峰变缓。这时由于玻璃相是低介电常数的非铁电物质，加入后稀释了钛酸钡铁电相，使系统的介电常数及介电常数变化率发生明显的变化。当加入的玻璃量控制到 4.8% 和 7.2% 时，大量的玻璃相越发稀释了钛酸钡铁电相，使居里峰更加不明显，系统的介电常数也相应的大幅度下降。

实验表明，瓷料系统的介电损耗和绝缘电阻呈现依次下降的趋势。这是由于玻璃为无定形结构，在 BaTiO<sub>3</sub> 细晶陶瓷系统中，随着玻璃加入量的增大，介质损耗  $\tan\delta$  增大，体积电阻率下降。故此，均衡各方面性能需求，参照许多组别的实验数据，确定了较为有效的玻璃添加量为 5% 左右；既有效降低瓷料系统的

烧结温度,同时又使系统保持较好的介电性能.系统的各项参数如下:

$$\begin{aligned}\epsilon &\geq 2600; \\ |\Delta\epsilon/\epsilon| &\leq 15\% (-25\sim 125^\circ\text{C}); \\ \tan\delta &\leq 1.50\times 10^{-2}; \\ E_b &\geq 6.0\text{ kV/mm}; \\ \rho_v &\geq 10^{12}\ \Omega\cdot\text{cm};\end{aligned}$$

此时达到了较理想的效果.

### 3 结 论

玻璃成分的加入可以显著地降低细晶钛酸钡陶瓷材料系统的烧结温度,使系统的介电常数下降, $\epsilon-t$ 曲线平坦,介质损耗  $\tan\delta$  下降,体积电阻率  $\rho_v$  下降.适量加入(约为 5.0%)时,明显地降低了系统的烧结温度(1 180 $^\circ\text{C}$ ~1 200 $^\circ\text{C}$ ).其介电性能如下:

$$\begin{aligned}\epsilon &= 2600\pm 100; \\ |\Delta\epsilon/\epsilon| &\leq 15\% (-25\sim 125^\circ\text{C}); \\ \tan\delta &\leq 1.50\times 10^{-2};\end{aligned}$$

$$E_b \geq 6.0\text{ kV/mm};$$

$$\rho_v \geq 10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm};$$

制成的 MLC 成品,烧结温度为 1 150 $^\circ\text{C}$ (用 Pd<sup>30</sup>-Ag<sup>70</sup>合金作为电极)其介电性能如下:

$$\epsilon_{\text{MLC}} = 2600\pm 200;$$

$$\tan\delta \leq 1.50\times 10^{-2};$$

$$|\Delta C/C| \leq 10\% (-25\sim 125^\circ\text{C});$$

$$E_b \geq 3.0\text{ kV/mm};$$

$$\rho_v \geq 10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm};$$

### 参考文献:

- [1] 刁永言,高维岳,等.表面安装技术与片式元件[M].天津科技出版社,1990.
- [2] 杨邦朝,郝建德.新一代电子组装技术——表面组装技术与多芯片技术[J].电子材料与元器件,1996,(6):1-7.
- [3] 李标荣,等.无机介电材料[M].上海:上海科技出版社,1986.
- [4] 方俊鑫,陆 栋.固体物理(下册)[M].上海:上海科学出版社,1982.

## DIELECTRIC PROPERTIES OF FINE-GRAINED, BaTiO<sub>3</sub>-BASED AND GLASS-DOPED MLC CERAMIC MATERIAL

LI Xiao-tu, CUI Jing-jie, WU Xia-wan

(School of electronic information engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** This paper presents a modifying method of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramic system whose average grain size is near to 1.0 micrometer. When mingled with different amounts of glass, the dielectric properties of the system will change accordingly. Adding a proper amount of glass to the system can obviously lower the sintering temperature and get high-stable properties and the dielectric constant of the system will tend to be steady. But excessive glass ingredient can lead to increasing the dielectric loss and lowering the resistivity of the system. So adding proper amount of glass(about 5.0%) to the ceramic system can lower the sintering temperature as well as the dielectric constant.

**Keywords:** BaTiO<sub>3</sub>-based; dielectric properties; sintering temperature; glass