



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105777104 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610087935.7

(22)申请日 2016.02.17

(71)申请人 桂林理工大学

地址 541004 广西壮族自治区桂林市建干路12号

(72)发明人 李纯纯 方维双 苏和平

(51)Int. Cl.

C04B 35/453(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

温度稳定型低介电常数微波介电陶瓷Ba₃Bi₂Ge₃O₁₂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高品质因数温度稳定型低介电常数微波介电陶瓷Ba₃Bi₂Ge₃O₁₂及其制备方法。(1)将纯度为99.9%(重量百分比)以上的BaCO₃、Bi₂O₃和GeO₂的原始粉末按Ba₃Bi₂Ge₃O₁₂的组成称量配料;(2)将步骤(1)原料湿式球磨混合12小时,球磨介质为蒸馏水,烘干后在800℃大气气氛中预烧6小时;(3)在步骤(2)制得的粉末中添加粘结剂并造粒后,再压制成型,最后在850~900℃大气气氛中烧结4小时;所述的粘结剂采用质量浓度为5%的聚乙烯醇溶液,聚乙烯醇的添加量占粉末总质量的3%。本发明制备的陶瓷在900℃以下烧结良好,介电常数达到24.3~25.9,其品质因数Qf值高达73000-124000GHz,谐振频率温度系数小,在工业上有着极大的应用价值。

1. 一种温度稳定型低介电常数微波介电陶瓷,其特征在于所述微波介电陶瓷的化学组成为: $\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$;

所述微波介电陶瓷的制备方法具体步骤为:

(1)将纯度为99.9%(重量百分比)以上的 BaCO_3 、 Bi_2O_3 和 GeO_2 的原始粉末按 $\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的组成称量配料;

(2)将步骤(1)原料湿式球磨混合12小时,球磨介质为蒸馏水,烘干后在 800°C 大气气氛中预烧6小时;

(3)在步骤(2)制得的粉末中添加粘结剂并造粒后,再压制成型,最后在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 大气气氛中烧结4小时;所述的粘结剂采用质量浓度为5%的聚乙烯醇溶液,聚乙烯醇添加量占粉末总质量的3%。

温度稳定型低介电常数微波介电陶瓷 $Ba_3Bi_2Ge_3O_{12}$ 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及介电陶瓷材料,特别是涉及用于制造微波频率使用的陶瓷谐振器与滤波器微波元件的介电陶瓷材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 微波介电陶瓷是指应用于微波频段(主要是UHF和SHF频段)电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷,在现代通讯中被广泛用作谐振器、滤波器、介质基片和介质导波回路等元器件,是现代通信技术的关键基础材料,已在便携式移动电话、汽车电话、无绳电话、电视卫星接受器和军事雷达等方面有着十分重要的应用,在现代通讯工具的小型化、集成化过程中正发挥着越来越大的作用。

[0003] 应用于微波频段的介电陶瓷,应满足如下介电特性的要求:(1)系列化介电常数 ϵ_r 以适应不同频率及不同应用场合的要求;(2)高的品质因数Q值或低的介电损耗 $\tan\delta$ 以降低噪音,一般要求 $Qf \geq 3000$ GHz;(3)谐振频率的温度系数 τ_f 尽可能小以保证器件具有好的热稳定性,一般要求 -10 ppm/ $^{\circ}C \leq \tau_f \leq +10$ ppm/ $^{\circ}C$ 。国际上从20世纪30年代末就有人尝试将电介质材料应用于微波技术,并制备出 TiO_2 微波介质滤波器,但其谐振频率温度系数 τ_f 太大而无法实用化。上世纪70年代以来,开始了大规模的对介质陶瓷材料的开发工作,根据相对介电常数 ϵ_r 的大小与使用频段的不同,通常可将已被开发和正在开发的微波介质陶瓷分为4类。

[0004] (1)超低介电常数微波介电陶瓷,主要代表是 $Al_2O_3-TiO_2$ 、 Y_2BaCuO_5 、 $MgAl_2O_4$ 和 Mg_2SiO_4 等,其 $\epsilon_r \leq 20$,品质因数 $Q \times f \geq 50000$ GHz, $\tau_f \leq 10$ ppm/ $^{\circ}C$ 。主要用于微波基板以及高端微波元器件。

[0005] (2)低 ϵ_r 和高Q值的微波介电陶瓷,主要是 $BaO-MgO-Ta_2O_5$, $BaO-ZnO-Ta_2O_5$ 或 $BaO-MgO-Nb_2O_5$, $BaO-ZnO-Nb_2O_5$ 系统或它们之间的复合系统MWDC材料。其 $\epsilon_r=20\sim 35$, $Q=(1\sim 2) \times 10^4$ (在 $f \geq 10$ GHz下), $\tau_f \approx 0$ 。主要应用于 $f \geq 8$ GHz的卫星直播等微波通信机中作为介质谐振器件。

[0006] (3)中等 ϵ_r 和Q值的微波介电陶瓷,主要是以 $BaTi_4O_9$ 、 $Ba_2Ti_9O_{20}$ 和 $(Zr,Sn)TiO_4$ 等为基的MWDC材料,其 $\epsilon_r=35\sim 45$, $Q=(6\sim 9) \times 10^3$ (在 $f=3\sim 4$ GHz下), $\tau_f \leq 5$ ppm/ $^{\circ}C$ 。主要用于4~8 GHz 频率范围内的微波军用雷达及通信系统中作为介质谐振器件。

[0007] (4)高 ϵ_r 而Q值较低的微波介电陶瓷,主要用于0.8~4GHz 频率范围内民用移动通讯系统,这也是微波介电陶瓷研究的重点。80年代以来,Kolar、Kato等人相继发现并研究了类钙钛矿钨青铜型 $BaO-Ln_2O_3-TiO_2$ 系列($Ln=La$ 、 Sm 、 Nd 或 Pr 等,简称BLT系)、复合钙钛矿结构 $CaO-Li_2O-Ln_2O_3-TiO_2$ 系列、铅基系列材料、 $Ca_{1-x}Ln_{2x/3}TiO_3$ 系等高 ϵ_r 微波介电陶瓷,其中BLT体系的 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ 材料介电常数达到90,铅基系列 $(Pb,Ca)ZrO_3$ 介电常数达到105。

[0008] 以上这些材料体系的烧结温度一般高于 $1300^{\circ}C$,不能直接与Ag和Cu 等低熔点金

属共烧形成多层陶瓷电容器。近年来,随着低温共烧陶瓷技术(Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC)的发展和微波多层器件发展的要求,国内外的研究人员对一些低烧体系材料进行了广泛的探索和研究,主要是采用微晶玻璃或玻璃-陶瓷复合材料体系,因低熔点玻璃相具有相对较高的介质损耗,玻璃相的存在大大提高了材料的介质损耗。因此研制无玻璃相的低烧微波介质陶瓷材料是当前研究的重点。

[0009] 在探索与开发新型可低烧微波介电陶瓷材料的过程中,固有烧结温度低的Li基化合物、Bi基化合物、钨酸盐体系化合物和碲酸盐体系化合物等材料体系得到了广泛关注与研究,但是由于微波介电陶瓷的三个性能指标(ϵ_r 与 $Q \cdot f$ 和 τ_f)之间是相互制约的关系(见文献:微波介质陶瓷材料介电性能间的制约关系,朱建华,梁飞,汪小红,吕文中,电子元件与材料,2005年3月第3期),满足三个性能要求且可低温烧结的单相微波介质陶瓷非常少,主要是它们的谐振频率温度系数通常过大或者品质因数偏低而无法实际应用要求。目前对微波介质陶瓷的研究大部分是通过大量实验而得出的经验总结,却没有完整的理论来阐述微观结构与介电性能的关系,因此,在理论上还无法从化合物的组成与结构上预测其谐振频率温度系数和品质因数等微波介电性能,这在很大程度上限制了低温共烧技术及微波多层器件的发展。探索与开发既能低温烧结同时具有近零谐振频率温度系数($-10 \text{ ppm}/^\circ\text{C} \leq \tau_f \leq +10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)与较高品质因数的微波介电陶瓷是本领域技术人员一直渴望解决但始终难以获得成功的难题。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种具有良好的热稳定性与低损耗,同时可低温烧结的低介电常数微波介电陶瓷材料及其制备方法。

[0011] 本发明的微波介电陶瓷材料的化学组成为 $\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 。

[0012] 本微波介电陶瓷材料的制备方法步骤为:

(1)将纯度为99.9%(重量百分比)以上的 BaCO_3 、 Bi_2O_3 和 GeO_2 的原始粉末按 $\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的组成称量配料。

[0013] (2)将步骤(1)原料湿式球磨混合12小时,球磨介质为蒸馏水,烘干后在 800°C 大气气氛中预烧6小时。

[0014] (3)在步骤(2)制得的粉末中添加粘结剂并造粒后,再压制成型,最后在 $850\sim 900^\circ\text{C}$ 大气气氛中烧结4小时;所述的粘结剂采用质量浓度为5%的聚乙烯醇溶液,聚乙烯醇添加量占粉末总质量的3%。

[0015] 本发明的优点: $\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷烧结温度低,原料成本低;其品质因数 Qf 值高达73000-124000GHz,介电常数达到24.3~25.9,其谐振频率的温度系数 τ_f 小,温度稳定性好;可广泛用于各种介质谐振器和滤波器等微波器件的制造,可满足低温共烧技术及微波多层器件的技术需要。

具体实施方式

[0016] 实施例:

表1示出了构成本发明的不同烧结温度的3个具体实施例及其微波介电性能。其制备方法如上所述,用圆柱介质谐振器法进行微波介电性能的评价。

[0017] 本陶瓷可广泛用于各种介质谐振器和滤波器等微波器件的制造,可满足移动通信和卫星通信等系统的技术需要。

[0018] 表1:

实例	组成	烧结温度 (°C)	ϵ_r	Qf (GHz)	T_f (ppm/°C)
1	Ba ₃ Bi ₂ Ge ₃ O ₁₂	850	24.3	73000	5
2	Ba ₃ Bi ₂ Ge ₃ O ₁₂	880	25.9	124000	4
3	Ba ₃ Bi ₂ Ge ₃ O ₁₂	900	21.7	121000	4