复合材料学报 第22卷 第4期 8月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 4 August 2005

文章编号: 1000-3851(2005)04-0091-05

复合氧化物纳米粉掺杂 $BaTiO_3$ 基 MLCC 超细瓷料

李 波, 张树人*, 周晓华, 王 升, 唐 斌
(电子科技大学 微电子与固体电子学院, 成都 610054)

摘 要: 采用新颖的纳米掺杂工艺成功制备了 $BaTiO_3$ 基 MLCC 超细抗还原瓷料。TG-DTA、XRD、TEM 分析表明, 通过水基溶胶-凝胶法合成了高分散、高活性的纳米掺杂剂, 平均粒度约 40.2 nm。根据传统工艺与纳米掺杂工艺的比较, 对纳米掺杂机理进行了研究。实验发现, 由于纳米粉体的特殊效应, 纳米掺杂工艺能更有效地提高掺杂原子的取代改性作用, 从而更显著地改善瓷料的微观结构和宏观介电性能。样品经测试符合 EIA X7R/X8R 标准, 其介电常数 $K_{25℃} > 2800$、介质损耗 $\tan\delta < 1.0\%$、绝缘电阻率 $IR = 10^{12}\ \Omega\cdot cm$、平均晶粒尺寸 $G_{av} \approx 0.3\ \mu m$。

关键词: 钛酸钡; 多层陶瓷电容器; 水基溶胶-凝胶法; 复合氧化物纳米粉; 纳米掺杂工艺
中图分类号: TB 332 **文献标识码**: A

NANOCOMPOSITE DOPED $BaTiO_3$-BASED ULTRAFINE DIELECTRICS FOR MULTILAYER CERAMIC CAPACITANCE

LI Bo, ZHANG Shuren*, ZHOU Xiaohua, WANG Sheng, TANG Bin
(School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: A novel nano-doping process was introduced for the preparation of $BaTiO_3$-based ultrafine nonreducible dielectrics for multilayer ceramic capacitance (MLCC). According to TG-DTA, XRD and TEM analysis, the nano-dopant prepared by the water-based sol-gel method was well dispersive and active. The nano-doping mechanism was investigated based on comparing conventional process with nano-doping process. It indicated that due to the special nano-effect, the modification effect of foreign atom was improved effectively and the microstructure and macro dielectric characteristics of so acquired ceramics were improved consequently. The results show that high performance dielectrics are obtained, with permittivity more than 2800, dielectric loss lower than 1.0% and average grain size about 0.3 μm, which satisfies the requirements of EIA X7R/X8R specifications.

Keywords: $BaTiO_3$; multilayer ceramic capacitance; water-based sol-gel method; nanocomposite powder; nano-doping process

当前多层陶瓷电容器(Multilayer ceramic capacitance, MLCC)向高可靠、高比容(小尺寸大容量)、低成本的趋势发展以适应市场需要。其关键是以贱金属镍(Ni)电极代替钯银(Pd/Ag)电极大幅降低成本; 采用高介电常数的陶瓷介质, 减小介质层厚度并增加叠层数提高比容。目前 MLCC 介质膜厚已减薄至 2～3 μm, 并向 1 μm 发展, 对瓷料粒度要求越来越高。为了生产更大容量的 MLCC 并保证其高可靠性, 研究 MLCC 超细瓷料成为关注的重点[1]。

以 $BaTiO_3$ 为基料通过掺杂制备的 Ni-MLCC 抗还原介质瓷料, 具有高介电常数、低损耗、低电容温度变化率等优点, 对此国内外已经作了广泛的研究[1]。水热法制备的 $BaTiO_3$ 粉体, 粒子分散度高、粒度小且分布范围窄、结晶性好, 不需煅烧且生产成本低, 这些都是高温固相合成、共沉淀法等不能比拟的[2]。纳米材料的特殊结构决定了其独特的表面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应等, 并表现出奇异的热学、物理、化学、催化活性等, 因而纳米复合陶瓷材料成为一个研究热点[3,4], 复合氧

收稿日期: 2004-09-07; **收修改稿日期**: 2004-11-09
通讯作者: 张树人, 教授, 博士生导师, 研究方向为电子信息材料与元器件 E-mail: zsr@uestc.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化物纳米粉作为掺杂剂用于 MLCC 瓷料的掺杂改性来提高性能、降低成本值得深入研究，但是国内外尚未有此类报道。因此，本文作者以水热合成的亚微米级 $BaTiO_3$ 为基料，采用水基溶胶-凝胶法合成的复合氧化物纳米粉为掺杂剂，来制备粒径均匀的亚微米级超细温度稳定型 MLCC 抗还原介质瓷料，这里称之为纳米掺杂工艺，其中复合氧化物纳米粉体被称为纳米掺杂剂。由此以适应 MLCC 的介质层减薄和可靠性提高的需要，从而得到满足 EIA X7R/X8R 标准，$K_{25\,℃} > 2800$，$\tan\delta < 1.0\,\%$，$IR = 10^{12}\,\Omega\cdot cm$，$G_{av} \approx 0.3\,\mu m$ 的 Ni-MLCC 超细抗还原瓷料。

1　实　验

1.1　样品制备

按比例将 $Y(NO_3)_3$、$Mg(NO_3)_2$ 的初始溶液与正硅酸乙酯、乙醇等有机溶剂混合均匀，充分反应后得到透明的溶胶-凝胶，陈化、干燥数日脱溶剂后形成干凝胶，经焙烧、球磨、超声分散后得到复合氧化物纳米粉，即纳米掺杂剂。

以水热法制备的亚微米级 $BaTiO_3$ (Ba/Ti = 1.00) 为基料，添加适量的纳米掺杂剂后，以去离子水为介质混合球磨后，经烘干、过筛后获得超细瓷料，以 PVA 为粘合剂进行造粒、压片为 10 mm ×1 mm 的圆片样品，在空气中排胶后被覆镍内电极浆料，然后置于管式炉中进行还原性气氛烧结 (N_2 ∶H_2 = 100 ∶5、流量为 120 cm^3/min)，烧结温度为 1180～1260 ℃，并在 1000 ℃时 N_2/O_2 气氛中退火 1 h。

1.2　样品分析与性能测试

采用 TA DSC 2910 型热重-差示热分析仪，在 30～1200 ℃范围内以 5 ℃/min 的升温速率对干凝胶进行分析。采用日本电子公司 JEM-100CX 型透射电镜，在 80 kV 加速电压下，放大 10 万倍观察纳米粉体形貌，并测定平均粒径。利用 Philips X′Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪对纳米掺杂剂及陶瓷粉体进行分析，λ = 1.54056 A 的 Cu K_α 射线，在 10～90 范围以 0.02 步长连续扫描。采用 Hitachi S-530 型扫描电镜对陶瓷表面进行微观形貌分析，并计算平均晶粒直径。采用 LCR 自动测试仪在 1 kHz、1 Vrms、-55～150 ℃下测试 Ni 电极圆片样品的介电温度特性，升温速率为 2 ℃/min，采用高阻仪在 DC100 V 下测量室温绝缘电阻。

2　结果与讨论

2.1　纳米掺杂剂的制备及表征

为了确定前驱体的热处理工艺条件，取少量干凝胶进行热重-差示热分析，如图 1 所示。干凝胶的分解过程主要发生在 650 ℃以下，尤其在 30～510 ℃ TGA 曲线质量损失约为 70.3 %。DTA 曲线在 120 ℃附近的吸热峰 A 为干凝胶中物理吸附水和结晶水的脱出、有机溶剂的挥发以及少量有机物的分解引起；硝酸盐、有机基团的分解及 SiO_2 的生成，对应于 280 ℃附近放热峰 B；350 ℃出现的吸热峰 C 为水解聚合物的分解以及 Y_2O_3、MgO 生成所造成；放热峰 D 是形成非晶态复合氧化物的复杂过程所产生的能量释放，并在 510 ℃达到峰值；850 ℃附近的放热峰 E 是形成晶态复合氧化物所产生的晶化热。

图 2 为干凝胶分别在 750、950 ℃焙烧 2 h 后纳米粉体的 XRD 图谱。750 ℃焙烧粉体仅在

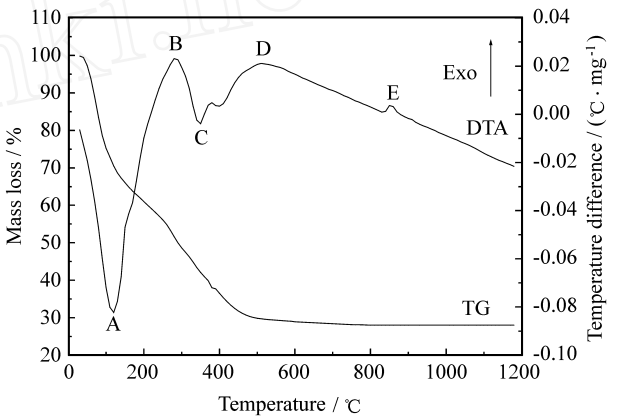

图 1　干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1　TG-DTA curves of xerogel

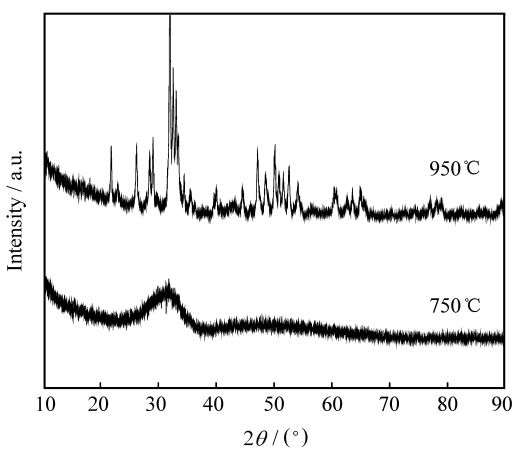

图 2　不同焙烧温度粉体的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD patterns of xerogel calcined at different temperatures

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$2\theta = 33$ 附近存在低而宽的衍射峰，无明显的晶相特征峰，为无定形非晶态；随着焙烧温度升高，衍射峰强度增强、宽度进一步变窄，说明晶相形成且晶粒不断生长，与 DTA 的放热结晶峰 E 相对应，经 950 ℃焙烧后，XRD 衍射峰明显出现，但衍射峰的宽度较大、峰值远低于标准图谱，表明其具有典型的晶态纳米结构。可见，随着焙烧温度升高，粉体由无定形非晶结构向晶态纳米结构转变。

图 3 为干凝胶分别在 750、950 ℃下焙烧粉体的 TEM 图。粉体颗粒均匀呈球形，低温时粒度小、分散性好，高温时颗粒长大且有轻微软团聚。扣除粉体一次粒子之间软团聚引起的误差，可观测计算出粉体的平均粒度分别为 40.2、67.9 nm。因此，在提高粉体活性的前提下尽量降低焙烧温度，以减小颗粒间致密度，抑制晶粒的长大是制备高分散性超细纳米粉体的关键。

(a) 750 ℃　　(b) 950 ℃

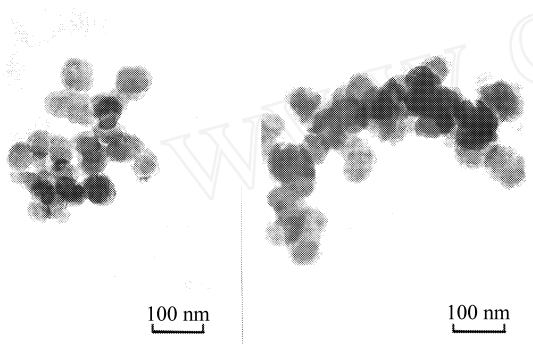

图 3　不同热处理温度下纳米粉体的 TEM 形貌

Fig. 3　TEM micrographs of nanopowder heat treated at different temperatures

2.2　纳米掺杂工艺制备超细瓷料的性能

表 1 和图 4 分别为通过传统工艺和纳米掺杂工艺制备的瓷料粉体特性以及陶瓷表面 SEM 微观形貌。通过对比发现，由传统工艺制备的瓷料粉体存在颗粒尺寸大、粒径不均匀等缺陷，烧结成瓷后晶粒粗大且存在大量气孔，平均晶粒大小近 1.0 μm，这势必严重影响 MLCC 介质膜层的性能，并且随着介质膜层的减薄，这种影响显然将越来越大[5]。而纳米掺杂工艺制备的瓷料由于粒度小且分布均匀、比表面积大，烧结成瓷后晶粒细小且均匀致密、气孔率低，平均晶粒尺寸约 0.3 μm，有利于 MLCC 介质膜层的减薄，并能降低介质中电畴取向产生的电致应变和应力集中，实验表明对 MLCC 耐压强度的提高十分有效。

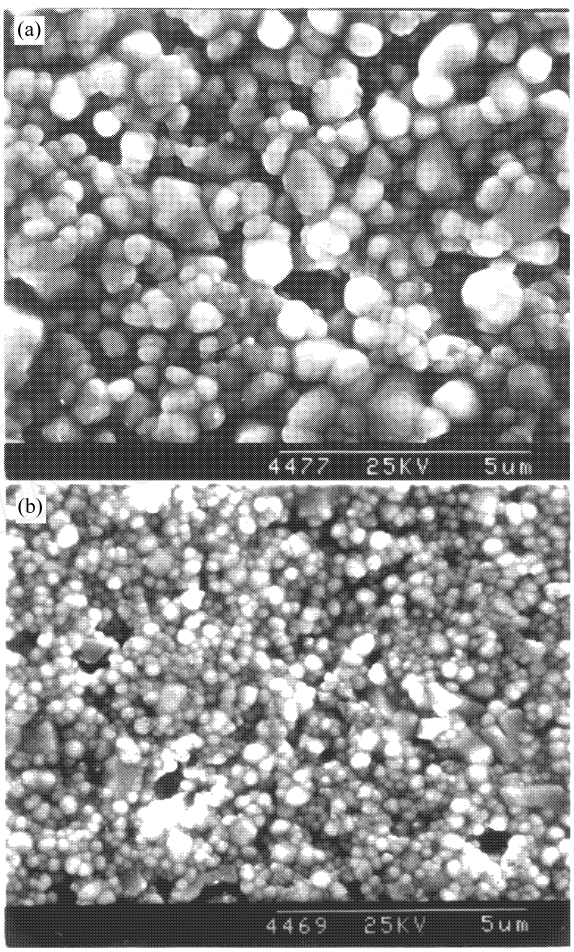

图 4　传统工艺(a)和纳米掺杂工艺(b)的 SEM 微观形貌

Fig. 4　SEM micrographs of fired ceramic surface prepared by conventional and nano-doping process

图 5 为传统工艺和纳米掺杂工艺制备样品的 XRD 图谱。从图 5 中低角度 X 射线衍射峰可见，传统工艺样品的衍射峰在 45 ℃附近的 45.03 ℃和 45.37 ℃发生分裂，分别对应于(002)晶面、(200)晶面，为典型的四方晶型；而纳米掺杂工艺样品的

表 1　传统工艺和纳米掺杂工艺制备瓷料的粉体特性

Table 1　Parameters characterizing different manufacturing process samples

Manufacturing process	Particle size distribution/μm			Average particle size /μm	Specific surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Average grain size /μm
	*D*10	*D*50	*D*90			
Conventional	0.67	1.38	2.71	1.38	1.120	0.95
Nano-doping	0.30	0.58	0.87	0.58	4.118	0.31

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

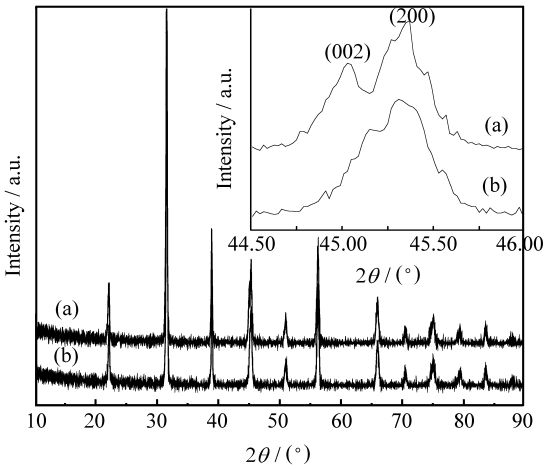

图 5　传统工艺(a)和纳米掺杂工艺(b)制备样品的 XRD 图谱

Fig. 5　X-ray analysis of samples acquired by conventional process (a) and nano-doping process (b)

(200)峰在强度上明显减弱并向左移，而(002)峰在强度上也相应减弱，但衍射峰展宽并向右移，最终趋于合并为一个展宽的衍射峰，表明其由四方晶型向假立方晶型转变。X 射线衍射峰的变化反映出点阵参数的微小变化，通过计算发现纳米掺杂样品的晶胞参数 a 轴增大、c 轴减小，而四方率($c/a-1$)减小，单位晶胞体积减小，可见四方晶型的晶粒芯的体积分数减小、立方晶相的壳增加，晶粒减小。

图 6 为传统工艺和纳米掺杂工艺对介电性能的影响。对比图中曲线可以看出，在 -55～150 ℃的温度区间，传统工艺样品的居里点 T_C = 130 ℃，而纳米掺杂工艺样品的 T_C 向低温方向移动至 126 ℃，且介电峰值 K_m 大幅下降，室温介电常数 $K_{25\,℃}$增加至 2800，表现为电容温度变化率 $|\Delta C/C_{25\,℃}|$ 减小，符合 EIA X7R/X8R 标准，且高温变化率减小得更

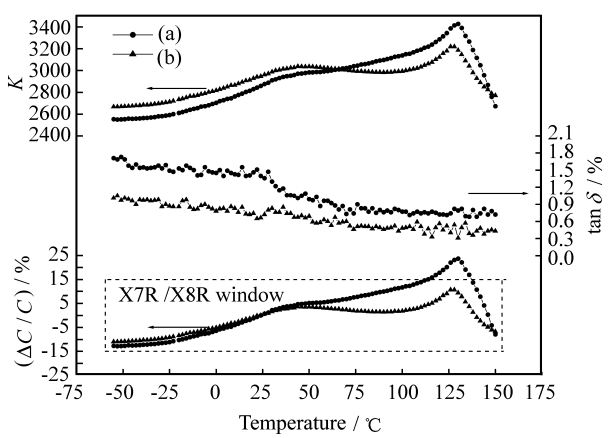

图 6　传统工艺(a)和纳米掺杂工艺(b)对介电性能的影响

Fig. 6　Dielectric property of samples obtained from conventional and nano-doping process

显著。可见，纳米掺杂工艺能更有效地压制、展宽居里峰。因温度稳定型 X7R/X8R 陶瓷晶粒中存在化学非匀相“壳-芯”结构，其中晶粒芯为未反应的纯 $BaTiO_3$ 铁电相，晶粒壳为掺杂 BT 顺电相，其中居里点 T_C、介电峰值的强度由晶粒芯的体积分数决定[6~8]，而低温区 44 ℃附近的宽峰的强度由晶粒壳的体积分数决定。从前面的分析可知，相对于普通氧化物掺杂剂，纳米掺杂剂的粉体粒度更小、比表面积更大，粉体活性更强，且为无定形非晶态，通过纳米掺杂的瓷料在烧结过程中更易形成液相传质，向晶粒中扩散深度更长，从而引起晶粒芯的体积分数减小，晶粒壳的体积分数增加。

由此分析得出，纳米掺杂会影响到 $BaTiO_3$ 基陶瓷的晶粒结构及晶相。掺入适量纳米掺杂剂能有效抑制晶粒长大并形成细晶结构，并促进晶粒中壳-芯结构的形成，使晶粒由四方晶型向假立方晶型转变，晶格畸变系数增大，系统内应力提高，在整个温区内电容随温度变化平坦，且居里温度以下的介电常数得到提高，从而改善了 MLCC 电容温度特性。

对不同工艺制备的样品，介质损耗随温度的变化规律不同，如图 6 所示。传统工艺的介质损耗在略高于室温 25 ℃处有一个峰，低于此峰的温度下介质损耗较大，而高于此峰的温度下则下降很小，因此在室温下表现出高介质损耗。而纳米掺杂工艺的介质损耗随温度升高而平缓地降低，且室温下介质损耗低于 1.0 %、绝缘电阻率达到 10^{12} Ω·cm。从微观结构上解释，由 XRD 可知，通过纳米掺杂晶粒由四方晶型向假立方晶型转变，这样晶胞的自发极化程度降低，在电场的作用下要使极化方向取向一致而使电畴转向所需的能量减小，介质损耗降低；介质损耗随温度升高而降低是因为在较高温度下电畴转向所需的电场能较低所致。传统掺杂剂的粒径大且分布不均可能使掺杂物在介质层中发生局部偏析，从而使介质损耗上升，并导致绝缘电阻 IR 减小；较大的瓷料粒径会导致单个介质层中晶粒数减少，使 MLCC 的可靠性降低。

2.3　纳米掺杂工艺的作用机理

由于纳米粉体的小尺寸效应和表面效应，非晶态纳米颗粒表面层附近原子密度减小，晶态纳米颗粒的周期性边界条件被破坏；纳米微粒尺寸小，比表面积大，表面能高，位于表面的原子占有相当大的比例，且随着粒径的减小，表面原子数增多、原子配位不足同时表面能增大使表面原子具有高活

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性，很容易和其他原子结合，这就提高了其作为掺杂剂的原子取代改性作用。

图 7 为传统工艺和纳米掺杂工艺的示意图。通过对比可知，纳米掺杂剂由于粉体粒度小易于在 $BaTiO_3$ 基料中分散均匀，并对 $BaTiO_3$ 颗粒实现均匀包裹作用，如图 7(b)。烧结过程中纳米粉体在 $BaTiO_3$ 晶界处高速扩散并均匀分布，无论其为非晶态或晶态都将有利于瓷料的烧结并形成完善的“壳-芯”结构，由于被包裹的 $BaTiO_3$ 晶粒增多，形成“壳-芯”结构的数量也增多。复合氧化物纳米粒子更易进入晶格取代 Ba^{2+} 或 Ti^{4+} 位形成深度掺杂的晶粒壳层，其各种掺杂离子的晶格扩散造成晶粒中的化学非均匀性，并由此产生晶格畸变和内应力，从而在保证降低介电损耗、介温变化率的同时，提高瓷料的常温介电常数，实现了展宽作用。

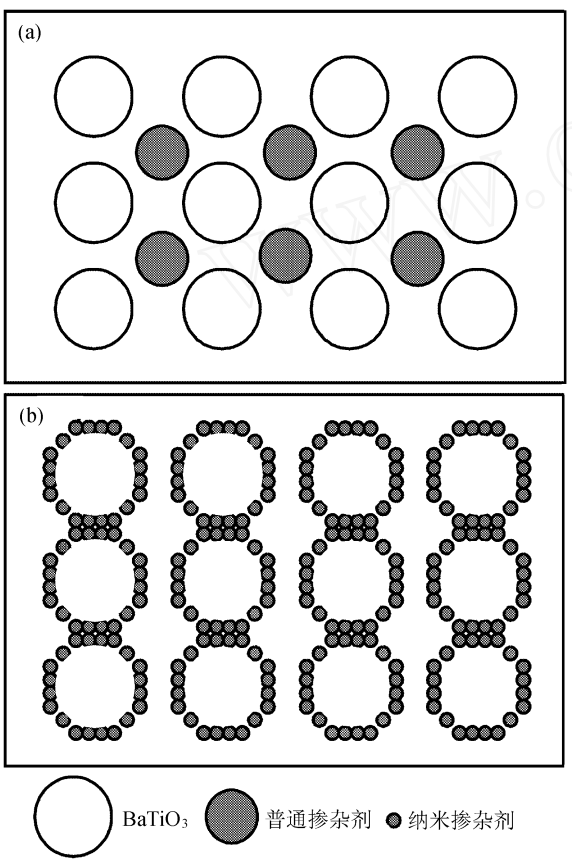

图 7　传统工艺(a)和纳米掺杂工艺(b)的示意图

Fig. 7　Sketch map of micro-mechanism of conventional and nano-doping process

3　结　论

(1)采用水基溶胶-凝胶法合成的纳米掺杂剂，其粉体颗粒均匀呈球形，粒度小、分散性好，平均粒度约为 40.2 nm。随着焙烧温度的升高，从无定形非晶态向结晶态转变，且平均粒度增加，并出现轻微软团聚。

(2)纳米掺杂工艺制备的亚微米级 $BaTiO_3$ 基 Ni-MLCC 超细瓷料，粒度小且分布均匀、比表面积大，烧结成瓷后晶粒细小且均匀致密、气孔率低，有利于 MLCC 介质膜层的减薄及耐压强度的提高。样品经测试符合 EIA X7R/X8R 标准，$K_{25℃} > 2800$、$\tan\delta < 1.0\%$、$IR = 10^{12}\ \Omega\cdot cm$、$G_{av} \approx 0.3\ \mu m$。

(3)纳米掺杂剂能有效抑制晶粒长大并形成细晶结构，对 $BaTiO_3$ 颗粒实现均匀包裹并促进烧结中晶粒“壳-芯”结构的形成，并引起晶粒芯的体积分数减小，晶粒壳的体积分数增加，晶粒由四方晶型向假立方晶型转变，从而使电容温度特性得到显著改善，室温介电常数提高，介质损耗大大降低。

(4)由于纳米掺杂剂粒度小、比表面积大，表面的键态和电子态与颗粒内部不同，表面原子配位不全等导致表面的活性位置增加，更有效地提高了其作为掺杂剂的原子取代改性作用，从而更显著地改善陶瓷的微观结构和宏观介电性能。

参考文献：

[1] Kishi H, Mizuno Y, Chazono H. Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors: Past, present and future perspectives [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2003, 42(1): 1 - 15.

[2] Kumazawa H, Kagimoto T, Kawabata A. Preparation of barium titanate ultrafine particles from amorphous titania by a hydrothermal method and specific dielectric constants of sintered discs of the prepared particles [J]. *J Mater Sci*, 1996, 31(10): 2599 - 2602.

[3] 高家化，沈志坚，丁子上. 陶瓷基纳米复合材料 [J]. 复合材料学报，1994，11(1)：1 - 7.
Gao J H, Shen Z J, Ding Z S. Ceramic-matrix nanocomposite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1994, 11(1): 1 - 7.

[4] 王　昕，孙康宁，尹衍升，等. 纳米复合陶瓷材料研究进展 [J]. 复合材料学报，1999，16(1)：105 - 110.
Wang X, Sun K N, Yin Y S, *et al*. Progress of study on ceramic-matrix nanocomposites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1999, 16(1): 105 - 110.

[5] Fang T T, Hsieh H L, Shiau F S. Effect of pore morphology and grain size on the dielectric properties and tetragonal-cubic phase transition of high-purity barium titanate [J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(5): 1205 - 1211.

[6] Hennings D, Rosenstein G. Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous $BaTiO_3$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(4): 249 - 254.

[7] Chazono H, Fujimoto M. Sintering characteristics and formation mechanisms of “core-shell” structure in $BaTiO_3$-Nb_2O_5-Co_3O_5 ternary system [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1995, 34(9): 5354 - 5359.

[8] Kishi H, Okino Y, Honda M, *et al*. The Effect of MgO and rare-earth oxide on formation behavior of core-shell structure in $BaTiO_3$ [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36(9): 5954 - 5957.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net