



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111423227 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 202010244756.6

(22)申请日 2020.03.31

(71)申请人 厦门松元电子有限公司

地址 361022 福建省厦门市集美区锦亭路
1203号

(72)发明人 张军志 杨和成 谭焕辉

(74)专利代理机构 厦门智慧呈睿知识产权代理
事务所(普通合伙) 35222

代理人 郭福利

(51) Int. Cl.

C04B 35/47(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/626(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料
及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料及其制备方法,涉及陶瓷材料技术领域。该陶瓷材料包括质量分数为98.5~99.5的主晶相材料和质量分数为0.5~1.5%的改性添加物,主晶相材料为 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$,其中, $a=0\sim 0.2$, $x/y=2\sim 3$ 。该材料采用以Mg预先掺杂,固相法合成的 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$ 作为主晶相成分,并添加一定比例的改性添加剂。可在1620~1680℃条件下成瓷,并获得良好的微波特性,室温介电常数介于39-42之间,Qf值 ≥ 80000 ,温度系数 $\tau_f(-40\sim 85^\circ\text{C})$: $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$,性能优良。

1. 一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,其特征在于,包括质量分数为98.5~99.5的主晶相材料和质量分数为0.5~1.5%的改性添加物,所述主晶相材料包括 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$,其中, $a=0\sim 0.2$, $x/y=2\sim 3$ 。

2. 根据权利要求1所述的具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,其特征在于,所述改性添加物选自 SnO_2 、 MnCO_3 、 MnO_2 、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 MoO_3 和 ZrO_2 中的一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,其特征在于,按照质量分数计,所述改性添加物中,各组分在所述微波介质陶瓷材料中的质量分数如下: SnO_2 0~0.5%、 MnCO_3 0~0.6%、 MnO_2 0~0.4%、 CaCO_3 0~1%、 Y_2O_3 0~0.2%、 MoO_3 0~0.1%、 ZrO_2 0~0.3%。

4. 根据权利要求1所述的具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,其特征在于, $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$ 中, $a=0.05\sim 0.16$, $x/y=2.1\sim 2.4$ 。

5. 根据权利要求1所述的具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,其特征在于,所述微波介质陶瓷材料的室温介电常数介于39~42,品质因数Qf值大于或等于80000GHz。

6. 一种如权利要求1~5任意一项所述的微波介质陶瓷材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1,按照 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$ 中各元素的摩尔比将含Mg化合物、含Sr化合物、含La化合物、含Al化合物和含Ti化合物混合后,加水进行球磨,干燥后,在空气气氛中煅烧,获得所述主晶相材料;

S2,按照质量比98.5~99.5:0.5~1.5将所述主晶相材料和所述改性添加物混合,加水进行球磨,干燥后得到微波介质陶瓷粉体。

7. 根据权利要求6所述的微波介质陶瓷材料的制备方法,其特征在于,步骤S1中,煅烧温度为 $1200^\circ\text{C}\sim 1270^\circ\text{C}$,煅烧时间为2~4h。

8. 根据权利要求6所述的微波介质陶瓷材料的制备方法,其特征在于,还包括以下步骤:

S3,在所述微波介质陶瓷粉体中加入助剂,球磨后获得浆料,其中,所述助剂包括粘合剂、增塑剂和分散剂;

S4,对所述浆料进行干燥,得到球状颗粒,然后将所述球状颗粒压制成生坯;

S5,所述生坯经过排胶、烧结和退火处理后,得到产品。

9. 根据权利要求8所述的微波介质陶瓷材料的制备方法,其特征在于,步骤S5中,烧结条件为:在空气气氛中,以 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速率升温至 $1620\sim 1680^\circ\text{C}$,保温3~5h。

10. 根据权利要求8所述的微波介质陶瓷材料的制备方法,其特征在于,步骤S5中,退火处理的条件为:烧结后的产物在 $950^\circ\text{C}\sim 1050^\circ\text{C}$ 的温度下,保温2~3h。

具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷材料领域,且特别涉及一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 微波介质陶瓷材料是近年来迅速发展起来的一类新型功能陶瓷材料,具有低微波损耗、高介电常数及介电常数温度系数 τ_f 稳定等特点。在微波频段电路中作为介质材料使用,是包括介质谐振器、滤波器、振荡器、双工器、天线、介质基板等在内的新型微波电路和器件的核心基础材料,广泛应用于现代微波通信和卫星导航系统和设备。

[0003] 介质谐振器工作在狭窄频段时具有谐振性质,是一种电磁元件,它一般由介电常数较高和损耗低的陶瓷圆柱组成,介质谐振器和传统的金属波导谐振器相比具有尺寸小、损耗低和器件稳定等优势。现有的介电常数中等的介质陶瓷材料,主要以 $\text{CaTiO}_3\text{-NdAlO}_3$ 体系为主,一方面 Nd_2O_3 原料的价格较为昂贵,限制了其应用。另一方面,其介电常数为43~48,难以应用至中介电常数为39~42的场合。且现有的中介电常数的介质陶瓷材料,品质因数Qf通常只能达到40000GHz左右,难以满足需求。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,此介质陶瓷材料的介电损耗低、微波性能优良,且能够获得需要的介电参数和趋近于零的温度系数。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料的制备方法,制备方法简单、易操作,适用于工业化大规模生产。

[0006] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。

[0007] 本发明提出一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,包括质量分数为98.5~99.5的主晶相材料和质量分数为0.5~1.5%的改性添加物,所述主晶相材料包括 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3\text{-yLaAlO}_3$,其中, $a=0\sim 0.2$, $x/y=2\sim 3$ 。

[0008] 本发明还提出一种上述的微波介质陶瓷材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] S1,按照 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3\text{-yLaAlO}_3$ 中各元素的摩尔比将含Mg化合物、含Sr化合物、含La化合物、含Al化合物和含Ti化合物混合后,加水进行球磨,干燥后,在空气气氛中煅烧,获得所述主晶相材料;

[0010] S2,按照质量比98.5~99.5:0.5~1.5将所述主晶相材料和所述改性添加物混合,加水进行球磨,干燥后得到微波介质陶瓷粉体。

[0011] 本发明实施例的具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料及其制备方法的有益效果是:

[0012] $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3\text{-yLaAlO}_3$ 具有介电损耗低、介电常数可调和微波性能较好等优点。 LaAlO_3 有较高的负温度系数, SrTiO_3 有正的温度系数及较高的介电常数,将这两种相反的谐振频率温度系数的材料结合在一起,两者形成固溶体不仅可获得趋近于零的温度系数,同

时可获得需要的介电常数。同时,预先使用Mg对进行预先掺杂从而获得主晶相材料 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$,Mg预掺杂改变了主晶相材料的微观结构,并通过后续改性添加物的选用,获得介电常数介于39~42,Qf值高于80000,温度系数 $\tau_f(-40\sim 85^\circ\text{C})$: $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的产品。成功运用部分前掺杂与定向后掺杂方式固相合成机制,制的材料均匀性好,且满足微波器件要求的高性能微波介质陶瓷材料。

具体实施方式

[0013] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0014] 下面对本发明实施例的具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料及其制备方法进行具体说明。

[0015] 本发明实施例提供的一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,其特征在于,包括质量分数为98.5~99.5的主晶相材料和质量分数为0.5~1.5%的改性添加物,所述主晶相材料包括 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$,其中, $a=0\sim 0.2$, $x/y=2\sim 3$ 。

[0016] 在优选的实施例中,改性添加物选自 SnO_2 、 MnCO_3 、 MnO_2 、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 MoO_3 和 ZrO_2 中的一种或多种。

[0017] 在该主晶相材料和该性添加物的配比下,能够对微波介质陶瓷材料进行有效改性,获得的微波介质陶瓷材料,室温介电常数介于39~42,品质因数Qf值大于或等于80000GHz。

[0018] 更为优选地, $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$ 中, $a=0.05\sim 0.16$, $x/y=2.1\sim 2.4$ 。严格控制Mg的预掺杂量,能够进一步优化微波介质陶瓷材料的性能。该条件下获得材料,介电常数介于39.6~40.2,满足微波器件的特殊需求。

[0019] 进一步地,在优选的实施例中,按照质量分数计,改性添加物中,各组分在所述微波介质陶瓷材料中的质量分数如下: SnO_2 0~0.5%、 MnCO_3 0~0.6%、 MnO_2 0~0.4%、 CaCO_3 0~1%、 Y_2O_3 0~0.2%、 MoO_3 0~0.1%、 ZrO_2 0~0.3%。

[0020] 进一步地,在优选的实施例中,在 SnO_2 、 MnCO_3 、 MnO_2 、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 MoO_3 和 ZrO_2 中选用2~5种成分进行添加,各成分的添加的质量分数控制在如下范围内: SnO_2 0.1~0.5%、 MnCO_3 0.1~0.6%、 MnO_2 0.2~0.4%、 CaCO_3 0.1~1%、 Y_2O_3 0.1~0.2%、 MoO_3 0.1%、 ZrO_2 0.1~0.3%。

[0021] 通过优化改性添加物的选择和配比,能够进一步改善微波介质陶瓷材料的性能,例如进一步提高微波介质材料的Qf值。

[0022] 本发明还提供上述微波介质陶瓷材料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] S1,按照 $x\text{Sr}_{1-a}\text{Mg}_a\text{TiO}_3-y\text{LaAlO}_3$ 中各元素的摩尔比将含Mg化合物、含Sr化合物、含La化合物、含Al化合物和含Ti化合物混合后,加水进行球磨,干燥后,在空气气氛中煅烧,获得所述主晶相材料。

[0024] 在较佳的实施例中,含Mg化合物选用高纯超细的氢氧化镁。氢氧化镁在固相合成过程中进行预掺杂,易于分解,对材料的微结构形成良好的改变,极大的提高了材料的微波

性能。进一步地,含Sr化合物选用碳酸锶、含La化合物选用氧化镧,含Al化合物选用氧化铝,含Ti化合物选用二氧化钛。控制各材料的纯度达到99.6%以上,并控制 $Mg(OH)_2$ 中S含量控制在600ppm以下,避免在煅烧过程中形成空洞,且以减少杂相生成。

[0025] 在较佳的实施例中,该步骤中,煅烧温度为 $1200^{\circ}C \sim 1270^{\circ}C$,煅烧时间为2~4h。更为优选地,煅烧温度为 $1230^{\circ}C \sim 1250^{\circ}C$,煅烧时间为3h。在较低的温度下进行煅烧,能够避免高温引起的杂质生成和空洞增多。

[0026] 进一步地,该步骤中,各成分混合后,按照混合料和水的质量比为1:0.1~2加水进行湿法球磨。

[0027] S2,按照质量比98.5~99.5:0.5~1.5将主晶相材料和改性添加物混合,加水进行球磨,干燥后得到微波介质陶瓷粉体。

[0028] 该步骤中,主晶相材料和改性添加物混合后,按照物料和水的质量比为1:0.5~1加水进行湿法球磨。

[0029] 进一步地,在较佳的实施例中,获得微波介质陶瓷粉体后,还包括以下步骤:

[0030] S3,在微波介质陶瓷粉体中加入助剂,球磨后获得浆料,其中,助剂包括粘合剂、增塑剂和分散剂。粘合剂例如可以选用聚乙烯醇,增塑剂例如可以选用聚乙二醇,分散剂例如可以选用羧酸氨盐类分散剂。

[0031] S4,对浆料进行干燥,得到球状颗粒,然后将球状颗粒压制成生坯。

[0032] S5,生坯经过排胶、烧结和退火处理后,得到产品。

[0033] 进一步地,该步骤中,排胶条件为:在 $500^{\circ}C \sim 650^{\circ}C$ 的条件下,保温24h,排除生坯中的有机物,整个排胶过程的升温速度要求小于 $10^{\circ}C/h$ 。

[0034] 进一步地,该步骤中,烧结条件为:在空气气氛中,以 $150^{\circ}C \sim 200^{\circ}C/h$ 的升温速率升温至 $1620 \sim 1680^{\circ}C$,保温3~5h。

[0035] 进一步地,该步骤中,退火处理的条件为:烧结后的产物在 $950^{\circ}C \sim 1050^{\circ}C$ 的温度下,保温2~3h。高温烧结后,在 $950^{\circ}C \sim 1050^{\circ}C$ 范围内增加退火段,可以有效的消除材料内部应力,提高Qf值。

[0036] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0037] 实施例

[0038] 本实施例提供一种具有中介电常数高Qf的微波介质陶瓷材料,按照以下步骤制得:

[0039] (1) 依照 $xSr_{1-a}Mg_aTiO_3-yLaAlO_3$ 的化学计量比。将高纯、超细的氢氧化镁、碳酸锶、氧化镧、氧化铝和二氧化钛按照下表1所示的配比混合,按照混合物和去离子水的质量比为1:1.5,置于球磨机中进行湿法球磨。混合均匀,喷雾干燥后,在空气炉中以 $1220^{\circ}C$ 或 $1250^{\circ}C$ 的温度煅烧3小时,合成 $xSr_{1-a}Mg_aTiO_3-yLaAlO_3$ 主晶相。

[0040] 表1主晶相材料配比表

配方代号	xSr _{1-a} Mg _a TiO ₃ -yLaAlO ₃ (wt%)					步骤(2)中煅烧温度/°C
	Mg(OH) ₂	SrCO ₃	TiO ₂	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
[0041] SAT1-A	0.934	44.930	25.586	21.745	6.805	1220
SAT1-B	0.934	44.930	25.586	21.745	6.805	1250
SAT2-A	2.810	40.307	25.654	23.785	7.443	1220
SAT2-B	2.810	40.307	25.654	23.785	7.443	1250
SAT3-A	1.939	44.167	26.549	20.828	6.518	1220
SAT3-B	1.939	44.167	26.549	20.828	6.518	1250

[0042] (2) 按照下表2的组成比例,在xSr_{1-a}Mg_aTiO₃-yLaAlO₃主晶相材料中加入改性添加物,按照物料和去离子水的质量比为1:0.8加入去离子水进行湿法球磨。球磨至粉体的体平均颗粒尺寸达到200~300nm。

[0043] 表2介质陶瓷材料配比表

试样编号	主晶相成分 配方代号	组成 (wt%)							
		主晶相成分	改性添加物						
			SnO ₂	CaCO ₃	MnCO ₃	Y ₂ O ₃	MoO ₃	ZrO ₂	MnO ₂
[0044] 1	SAT1-A	98.8	0.0	1.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
2	SAT2-A	99.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	0.1	0.4
3	SAT3-A	99.4	0.2	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.0
4	SAT1-A	99.1	0.5	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0
5	SAT2-A	99.4	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3
6	SAT3-A	98.8	0.0	0.8	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3
7	SAT1-A	99.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0
8	SAT2-A	99.1	0.0	0.4	0.2	0.0	0.0	0.1	0.2
9	SAT3-A	98.8	0.2	0.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.3
10	SAT1-B	98.8	0.1	0.1	0.6	0.0	0.1	0.3	0.0
11	SAT2-B	99.1	0.1	0.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.4
12	SAT3-B	99.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
[0045] 13	SAT1-B	99.1	0.0	0.3	0.4	0.1	0.1	0.0	0.0
14	SAT2-B	99.4	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
15	SAT3-B	98.8	0.2	0.1	0.6	0.1	0.0	0.2	0.0
16	SAT1-B	99.4	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2
17	SAT2-B	99.1	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2
18	SAT3-B	98.8	0.0	0.5	0.6	0.0	0.0	0.1	0.0

[0046] (3) 在步骤(2)得到的粉体中加入适量的粘合剂、增塑剂和分散剂,用氧化锆球为球磨介质在球磨罐中球磨1.5h,得到浆料。对浆料进行离心喷雾干燥,获得流动性良好的球状颗粒。

[0047] (4) 将步骤(3)获得的球状颗粒压制成型,得到密度3.25g/cm³,尺寸为15*10mm的圆柱型生坯片。

[0048] (5) 将生坯片置于600°C下,保温24h,排除生坯片中的有机物,整个排胶过程的升

温速度要求小于10℃/h。

[0049] (6) 将排胶好的坯体,在空气中进行烧结。烧结条件为150℃~200℃/h的升温速度升温到1620~1680℃,保温时间3~5h。按照表3中的烧结条件获得多个样品。

[0050] (7) 将步骤(6)获得的高温烧结产物在炉温1000℃条件下,保温2.5h进行退火处理。

[0051] 试验例

[0052] 对于实施例获得的样品,采用安捷伦网络分析仪,在频率5-7GHz下进行微波性能测试。测试结果如表3所示。

[0053] 表3性能测试结果表

试样编号	烧结条件	微波性能			
		介电常数 ϵ	Qf 值 GHz	$\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$ (%)	
				-40℃	+85℃
1	1650℃/3hr	39.2	94100	-6.2	-3.3
2	1625℃/3hr	40.8	88700	-4.4	-2
3	1650℃/3hr	39.5	84300	-6.8	0
4	1675℃/3hr	40.8	94100	-4.5	-2.2
5	1650℃/3hr	41.9	90500	-5.2	0.3
6	1625℃/3hr	40.5	88700	-3.9	3.5
7	1650℃/3hr	40.8	90500	-5.6	0.7
8	1650℃/3hr	41.1	88700	-6.1	1.6
9	1650℃/3hr	39.3	89700	-3.3	-0.2
10	1650℃/3hr	41.7	86100	-2.2	-1.8
11	1675℃/3hr	40.4	81500	-4.4	1.6
12	1650℃/3hr	40.1	92300	-3.8	3.4
13	1625℃/3hr	40.8	97700	-3.5	1.9
14	1650℃/3hr	39.7	87500	5.3	2.5
15	1650℃/3hr	39.4	100300	-2.3	1.5
16	1675℃/3hr	40.6	86100	-1.4	0.7
17	1650℃/3hr	39.3	85100	0.1	0.1
18	1650℃/3hr	39.1	92500	-1.2	-5.7

[0054]

[0055] 如表3所示,经过上述制备方法得到的微波介质陶瓷材料,该材料可以在1620℃~1680℃的条件下烧结形成微波介质陶瓷器件。通过调整材料合成的配比可形成室温介电常数介于39~42,温度系数 τ_f (-40~85℃): $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$,Qf值 $\geq 80000\text{GHz}$,连续可调系统陶瓷材料,极大地满足了微波器件的应用需求,拓宽了应用领域和应用场景。

[0056] 以上所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。