

· 专题论文 ·

烧结工艺对低温烧结 SrTiO₃ 陶瓷晶界层 电容器材料的影响

徐保民 殷之文 王 鸿^①

(中国科学院上海硅酸盐研究所) (上海科学技术大学)

摘 要

本文采用两阶段保温烧结的工艺制度,研究了烧结工艺条件对低温一次烧成的 SrTiO₃ 陶瓷晶界层电容器材料显微结构和性能的影响,并由此推知材料的一些烧结特性。结果表明第一阶段保温温度和气氛条件对材料的显微结构和性能有很大影响,控制第一阶段保温温度和气氛,可以获得不同晶粒度和不同性能的电容器材料,第二阶段的烧结呈现出明显的活性液相烧结的特征。只有达到一定的烧结温度,材料才可能致密烧结,并具有较高的电阻率和较低的介电损耗;只有在 N₂+6%H₂ 气氛中烧结,晶粒才能生长和半导化,从而导致高的表观介电常数。在 N₂+6%H₂ 气氛中,晶粒半导化所需要的温度要低于晶粒充分生长和致密化所需要的温度;已经半导化的晶粒再进行烧结时,其烧结活性会有所降低。

The Effect of Sintering Conditions on the SrTiO₃ GBBL Capacitors Sintered at Low Temperature

Xu Baomin Yin Zhiwen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences)

Wang Hong

(Shanghai University of Science and Technology)

Abstract

By taking two-stage soaking sintering process, the effect of sintering process conditions on SrTiO₃ GBBL capacitors single-fired at low temperatures has been studied, and from which some sintering properties of the capacitors have been concluded. The results show that the first-stage soaking temperature and atmosphere condition greatly influence the microstructures and properties of the capacitors. The various properties and grain size can be fabricated by controlling the first-stage soaking temperature and atmosphere condition. The second-stage sintering process possesses the obvious character of reactive liquid phase sintering. Only increased to certain temperatures can the capacitors be densificately sintered, and with higher resistivity and lower dielectric loss. Only sintered in N₂+6%H₂ atmosphere condition can grains be semiconducted and grow. In N₂+6%H₂ atmosphere, the temperature for grain semiconducting is lower than that for grain growth and densification. After being semiconducted, the sintering activation of grain is decreased when sintering again.

一、引言

晶界层电容器是利用其特殊的显微结构,即半导化的晶粒和绝缘化的晶界来获

得高达数万乃至数十万的表观介电常数的

^①本文的显微结构照片是由八室钱伟君老师帮助拍摄的在此表示衷心的感谢

一类介质材料。由于晶界层电容器的表现

介电常数可以近似表示为 $\epsilon_{eff} \approx \frac{d_g}{d_i} \epsilon_i$,

其中 d_g 是晶粒尺寸, d_i 和 ϵ_i 分别是绝缘层的厚度和介电常数, 因而充分长大和充分半导化的晶粒, 是获得高表现介电常数的关键之一⁽¹⁾。

晶界层电容器材料一般采用先在高温下烧结成半导化瓷片, 然后再在较低温度下扩散受主氧化物形成绝缘层的工艺制备。材料的显微结构和晶粒的半导化是在烧结过程中形成的, 因而许多学者对烧结条件及其影响进行了深入研究^(2,3,4), 以期获得性能优良的晶界层电容器材料。

为了有利于晶界层电容器的独石化, 作者采用由碱金属氧化物和 SiO_2 组成的烧结助剂, 实现了 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料的低温一次烧结⁽⁵⁾。本文采用两阶段保温烧结的工艺制度, 研究了烧结条件对低温一次烧结的 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料的影响, 并且由此推知材料的一些烧结特性。

二、实验和结果

以工业纯 TiO_2 、化学纯 SrCO_3 和 Nb_2O_5 为原料, 在 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 合成, 然后加入由碱金属氧化物(以下均用 A_2O 表示)和 SiO_2 组成的烧结助剂, 经过磨细、成型, 按照一定的烧结工艺制度一次烧结成 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料。根据阿基米德原理, 用排水法测量样品密度和气孔率。在烧渗银电极后, 用 LCR-2217 型多用数字电桥测量样品的电容和损耗, 并换算为介电常数。用 NF-2511A 绝缘电阻测试仪测样品的绝缘电阻, 并换算为电阻率。

采用两阶段保温的烧结制度, 先将样品以 $200\sim 300^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至第一阶段保温烧结的温度, 在 N_2 或 $\text{N}_2+6\%\text{H}_2$

(体积比, 下同) 气氛中保温 2h, 然后快速升温 1180°C , 于 $\text{N}_2+6\%\text{H}_2$ 气氛中保温 1h 烧结。以下为简便起见, 称第一阶段的保温烧结过程为预烧结过程, 第二阶段的保温烧结过程为再烧结过程。图 1 是于 N_2 气氛中预烧结时, 再烧结后的样品性能随预烧结温度的变化, 图 2 是一些样品的显微结构。两图中, 当预烧结温度为 1180°C (与再烧结温度相同) 时, 预烧结过程和再烧结过程的差别体现在烧结气氛的不同上: 预烧结过程采用的是 N_2 气氛, 再烧结过程采用的是 $\text{N}_2+6\%\text{H}_2$ 气氛。表 1 是在 1030°C , 经不同气氛预烧结后再烧结的样品的性能, 图 3 是经 $\text{N}_2+6\%\text{H}_2$ 气氛预烧结后再烧结样品的显微结构。

此外, 图 4 给出了在 N_2 气氛中直接加热至 1180°C , 保温 3h 烧结样品的显微结构。

经过预烧结后, 样品已具有一定的显微结构和性能, 并对再烧结过程产生影响。在表 2 中我们列出了只经过烧结而未经再烧结的样品的性能, 包括其中的 A_2O 含量, 图 5 是它们的显微结构。

在本文的样品配方组成中, A_2O 是属于易挥发的物质, 不同的预烧结温度和预烧结气氛可能有不同的 A_2O 挥发量, 并影响再烧结的进行。为此分析了各种条件制备的样品中的 A_2O 含量, 发现在 N_2 气氛中预烧结时, 不同的预烧结温度对 A_2O 的挥发影响不大。但不同的预烧结气氛会使 A_2O 的挥发量不同, 这从表 2 的最后一栏中反映出来。

三、讨论

在本文的烧结工艺制度中, 从预烧结到再烧结之间的升温时间很短, 其影响可以忽略不计, 于是预烧结的终态即是再烧结的初态。改变预烧结的温度和气氛条件, 可以改变预烧结的烧结状况, 而虽然

样品的再烧结条件相同,但不同的预烧结条件造成不同的预烧结终态,相当于再烧结的初态不同,从而使再烧结的过程也不相同。因此,调节预烧结的烧结条件,就可以改变总的烧结状况,

影响,提高预烧结温度可以增大晶粒度,同时使晶界致密,显微结构得到明显的改善,表观介电常数也显著增大。

由图4、图5(a)和表2可知,仅仅在 N_2 气氛中预烧结晶粒生长很小,样品的气孔率很高,因而采用在 N_2 气氛中预烧结的烧结工艺时,预烧结过程基本上相当于晶核的产生和生长过程,即所谓的初次再结晶⁽⁶⁾,而晶粒生长和致密化,以及晶粒的半导化则是在再烧结过程中完成的。提高温度能增大初次再结晶的晶粒度⁽⁶⁾,即提高预烧结温度能增大预烧结的晶粒度,而由于预烧结结束时的晶粒尺寸很小,这种晶粒度的增大更多地表现在小的粉料颗粒的生长上,从而使晶粒的大小和分布趋于均匀,使再烧结过程中起始的粒径变得均匀,于是再烧结过程中晶粒反常生长的现象有所抑制⁽⁷⁾,显微结构得以改善。表现在经 $1180^\circ C$ 烧结的样品不仅晶粒大,而且烧结密度高,晶界致密,多晶粒交汇处的交角多接近 120° 。由此可知,再烧结过程中,晶粒生长强烈地依赖于起始粒径的大小和分布,并说明再烧结过程表现出明显的活性液相烧结的特征⁽⁸⁾,是以活性液相烧结为主进行的。

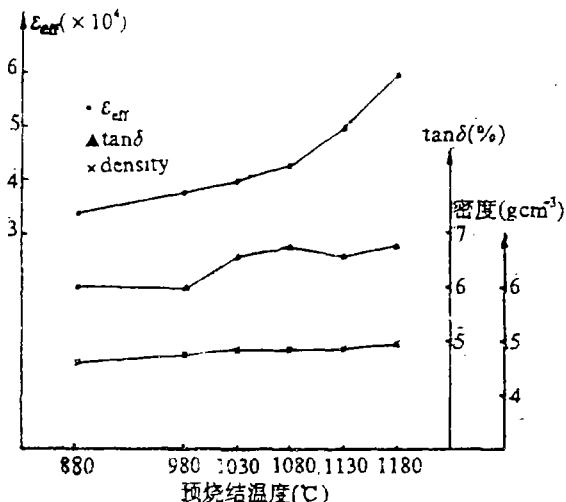
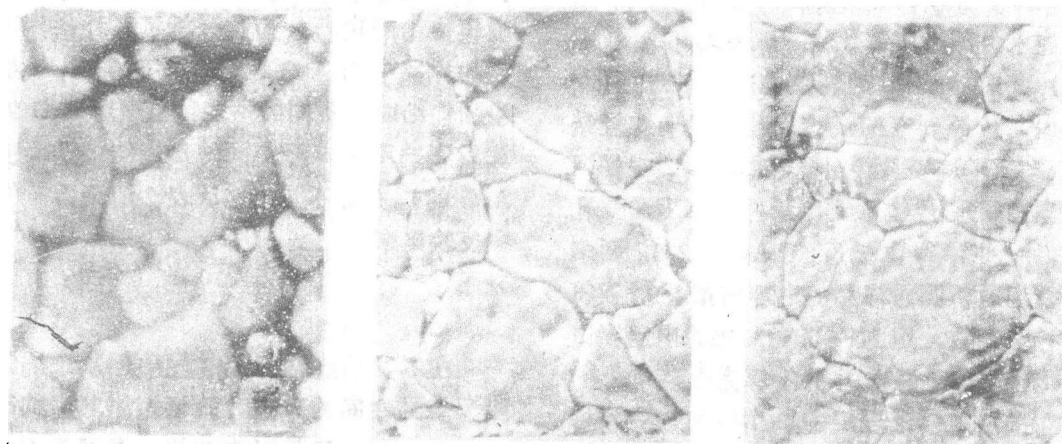


图1 样品性能随预烧结温度的变化
(样品电阻率均在 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 量级)

1. 预烧结温度的影响:

图1和图2表明在 N_2 气氛中预烧结时,在所试验的温度范围内,样品都能烧结致密,并有较好的介电性能;但预烧结温度对样品的显微结构和介电常数有很大



(a)880°C(×1200)

(b)1030°C(×600)

(c)1180°C(×360)

图2 不同预烧结温度(N_2 气氛)烧结样品的显微结构

表 1 1030℃、不同预烧结气氛烧结样品的性能

预烧结气氛	ϵ_{eff}	$\tan\delta$ (%)	电阻率 ($\Omega \cdot cm$)	密度 (g/cm^3)	气孔率 (%)
N ₂	3.96×10^4	6.56	4×10^8	4.83	0.62
N ₂ +6%H ₂	1.40×10^4	4.70	2×10^8	4.70	1.02

相比，最终的晶粒度明显减小，烧结密度下降，特别是表观介电常数降低很多。

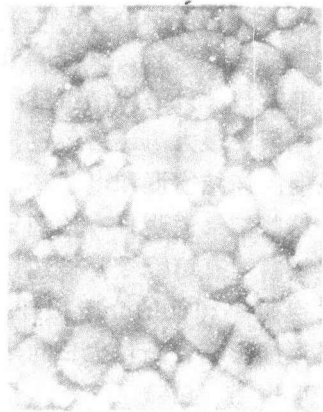


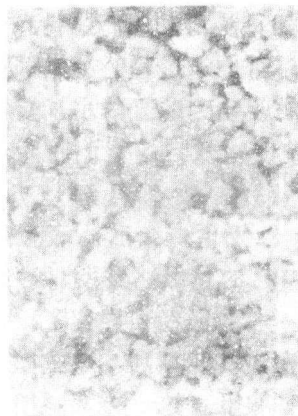
图 3 预烧结条件为 1030℃、N₂+6%H₂ 烧结样品的显微结构(×1200)



图 4 未经预烧结而在 1180℃、N₂ 保温 3h 烧结样品的显微结构(×2400)

2.预烧结气氛的影响:

表 1 和图 3 的结果指出采用 N₂+6%H₂ 气氛预烧结时，与采用 N₂ 的预烧结气氛



(a)1030℃, N₂(×2400)



(b)1030℃, N₂+6%H₂(×1800)

图 5 只经预烧结而未经再烧结的样品的显微结构

比较图 2(b)和图 5(a)、图 3 和图 5(b)不难发现，采用 N₂+6%H₂ 预烧结气氛，在再烧结过程中其晶粒生长的程度远远小于采用 N₂ 预烧结气氛的，从而造成最终的晶粒度明显减小。这是因为：(1)表 2 指出 N₂+6%H₂ 预烧结气氛使 A₂O 挥发量增加，这使再烧结过程中 A₂O 含量减小，液相量减少，影响到再烧结的进行。(2)由于还原气氛能促进晶粒的生长^[4] 经

$N_2+6\%H_2$ 气氛预烧结后, 晶粒已有相当程度的生长 (图 5(b)), 但由于温度的驱动力不够, 此时晶粒尚不能充分长大, 烧结密度也不高 (表 2)。然而这种有一定生长的晶粒却使再烧结过程的起始平均粒径过大, 烧结的驱动力明显减小, 烧结速率降低⁽⁷⁾, 致使在规定的保温时间内晶粒生长很小。(3)由表 2 可知, 仅仅经过 $N_2+6\%H_2$ 气氛预烧结后, 表观介电常数就已达到 10^4 的量级, 证明已存在晶界层电容效应, 晶粒已经半导化了。但由于不能烧结致密, 气孔率高, 造成介电损耗很大, 电阻率很低。这一方面说明晶粒半导化所需要的温度要低于晶粒充分生长和致密化所需要的温度。同时, 根据 $SrTiO_3$ 陶瓷的氧挥发半导化机理⁽⁹⁾, 在预烧结过程中就已有相当数量的氧挥发, 必然使再烧结过程中的氧挥发量减少, 而氧挥发过程能够促进晶粒生长, 这也是再烧结过程中晶粒生长缓慢的一个原因。

综合预烧结温度和预烧结气氛的影响, 可以看到: 因为表观介电常数近似与晶粒尺寸成正比, 在 N_2 气氛中预烧结时, 随着预烧结温度的提高, 晶粒度的迅速增大导致介电常数增加很快; 但与表观介电常数的急剧增加相比, 烧结密度、介

电损耗和绝缘电阻率变化并不十分显著 (根据绝缘电阻仪的测试精度, 电阻率只有在产生了数量级的变化时才可以认为有明显的变化)。值得注意的是, 预烧结温度是通过改变再烧结过程起始粒径的大小和分布而影响再烧结过程中的晶粒生长的; 在 N_2 气氛中预烧结和再烧结时, 都没有明显的晶粒生长过程。但采用 $N_2+6\%H_2$ 气氛, 即使只经 $1030^\circ C$ 预烧结而未经再烧结, 晶粒也会明显生长, 并且有 10^4 量级的表观介电常数, 只是烧结密度和电阻率很低, 介电损耗很大, 还需经过再烧结过程来明显提高烧结密度和电阻率, 降低介电损耗。这些结果说明只有达到一定的烧结温度, 材料才有可能致密烧结, 并且有高的绝缘电阻率和低的介电损耗。同时, 烧结气氛直接影响着晶粒生长和半导化程度, 只有采用 $N_2+6\%H_2$ 气氛, 晶粒才能明显生长, 但在达到一定的烧结温度前过早采用 $N_2+6\%H_2$ 气氛, 则由于前述原因而不能使晶粒长得很大, 从而不能有很高的介电常数。因此, 只有在一定的烧结温度下, 并采用 $N_2+6\%H_2$ 的还原气氛烧结, 才能得到高性能的低温烧结 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界层电容器材料。

表 2 只经预烧结而未经再烧结的样品的性能

预烧结条件	ϵ_{sr}	$\tan\delta(\%)$	电阻率 ($\Omega \cdot cm$)	密度 (g/cm^3)	气孔率(%)	A_2O 含量 (wt%)
$1030^\circ C, N_2$	1.68×10^3	154.2	6×10^6	3.65	24.5	0.44
$1030^\circ C, N_2+6\%H_2$	1.20×10^4	18.99	4×10^7	4.39	5.45	0.35

四、结论

1. 低温烧结的 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界层电容器材料显著受到预烧结条件的影响; 调节烧结过程的温度和气氛, 可以获得不同显微结构和性能的 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界层电容器

材料。

2. 只有在一定的烧结温度和 $N_2+6\%H_2$ 的还原气氛下烧结, 才能获得高性能的低温烧结 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界层电容器材料。

(下转第 15 页)

热耗非常显著地增加。这在陶瓷工业传统隧道窑中尤其值得注意，因为在日用瓷工业中，窑具重量目前一般均为产品重量的5倍左右，还须考虑窑车（对窑车部分可采用质量系数 γ 来计算^[3]），因而这类窑 η_T 一般小于0.2，与理想情况 $\eta_T=1$ 相比，比热耗竟高出4~5倍。这从表1中的一些实例也可明显看出来。可见对这类工业窑炉，提高运载效率（即减少或不用运载工具，如采用辊道窑），对降低比热耗起着关键作用。

另外，还可用窑体保温效率、漏入冷风量等作参数来作图，以看出它们对比热耗的影响，在此就不一一具体讨论了。

六、结论

1)本文推导出的(11)~(13)式可用来计算各种连续式窑炉的比热耗。应用比热耗概念，便于比较各种窑炉的能耗使用情况。

2)应用比热耗公式，根据各自窑炉的

参数作图(如图3)，可用来优化选择来自冷却带二次热风的最佳操作状态，以达节能目的。

3)任何工业窑炉，以气体与固体热容量密度比等于1为佳，否则只会增加热耗(图4)。对反应热较大的工业窑炉，只宜在空气消耗系数较小的条件下操作，否则会使热耗增加。

4)提高运载工具效率和降低烟气离窑温度是降低工业窑炉热耗最重要的途径。加紧研究推广辊道窑应用于日用瓷生产，是当前陶瓷工业节能的重要发展方向。

参考文献

- 1.R.Jeschar. Gaswarne, 1985, 34(2/3): 62-68
- 2.R.Jeschar. W. Potke. Erzmetall, 1985, 38(2): 83~89
- 3.H. Hagens, H. Kainer. Sprechsaal, 1985,118(1): 52~57

(上接第8页)

3.在 $N_2+6\%H_2$ 气氛中，低温烧结的 $SrTiO_3$ 陶瓷晶界层电容器材料，其晶粒半导化所需要的温度要低于晶粒充分生长和致密化所需要的温度。

参考文献

1. R. Wermicks. Advances in Ceramics, 1981, (1): 272~281
2. A. Yamaji et al.. Rev. Electr. Commun. Lab., 1972,20(7~8): 747~763
3. 张树人, 王鸿. 无机材料学报, 1988,3(1): 22~26

4. Bi-Shiou Chiou et al.. J. Mat. Sci., 1988,(23): 3889~3893
5. Xu Baomin, Wand Hong, Yin Zhiwen. presented at the 92nd Annual Meeting of the American Ceramic Society. Dallas, Texas, April, 1990.22~26
6. W.D.Kingery et al.. Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons,1976. 449~452
- 7.李标荣. 电子陶瓷工艺原理. 第三章. 华中工学院出版社,1986
- 8.南京化工学院等校编. 陶瓷物理化学. 中国建筑工业出版社, 1981.11~13
- 9.I. Burn and S. Neirman. J.Mat. Sci., 1982. 3510~3524