

文章编号: 1000-2278(2008)01-0068-05

## 中高压陶瓷电容器研究与发展

许英伟 庄志强

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州:510640)

### 摘要

阐述了中高压陶瓷电容器研究状况及发展。主要讨论了陶瓷介质材料和结构,并指出了中高压陶瓷电容器制造工艺需要注意的问题。

关键词 中高压, 陶瓷电容器, 介质材料, 结构, 制造工艺

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

## 1 前言

一般认为, 实验电压在 0.5~6.3kV 范围内的陶瓷电容器为中高压陶瓷电容器, 实验电压超过 6.3kV 的陶瓷电容器为高压陶瓷电容器。高压陶瓷电容器是电子设备中大量使用的主要元件之一, 具有隔直流和分离各种频率分量的能力。近年来随着材料、电极和制造技术的进步, 高压陶瓷电容器有了长足的发展, 除了在彩色电视机聚焦电路和同轴电缆传输系统中应用以外, 在高压钠灯、雷达、激光等高压电源及改善电压分布的高压电路中也得到了广泛的应用。本文主要介绍了中高压陶瓷电容器介质材料的研究与应用、结构和中高压陶瓷电容器制备工艺的研究。

## 2 中高压陶瓷电容器介质材料

下面重点介绍和讨论 SrTiO<sub>3</sub> 基、BaTiO<sub>3</sub> 基中高压和高压陶瓷电容器瓷料的研究、应用和生产。

高压陶瓷电容器的性能直接取决于陶瓷介质的性能。材料介电常数越大, 抗电强度越高, 则小型化程度越高。因此, 厂家围绕提高瓷料性能和发展新材料方面竞相开展工作。目前, 用于高压陶瓷电容器的材

料主要是以具有钙钛矿结构的化合物为基。

具有 ABO<sub>3</sub> 结构的一类化合物 (A、B 均为金属元素), 是目前应用最广泛和最重要的一类现代电子信息功能材料。只要 A、B 离子大小适当, 就能够形成钙钛矿型<sup>[1]</sup>, 例如, 钛酸钡、钛酸锶等。SrTiO<sub>3</sub> 在室温下为立方顺电相, 而 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷为四方铁电相, 图 1 和图 2 分别为 SrTiO<sub>3</sub> 和 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷在室温下所测的电滞回线。SrTiO<sub>3</sub> 陶瓷当电场加到 30kV/cm 时仍为直线, 即呈现介电系数 - 电场强度关系线性关系, 可见 SrTiO<sub>3</sub> 系介质材料适合于交流高压下工作<sup>[2]</sup>。而 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷当电场加到 13kV/cm 时明显出现电滞回线, 在高电压下 BT 陶瓷的介电系数 - 电场强度关系呈现非线性关系, 不经过改性则不适合在高电压情况下应用。

### 2.1 BaTiO<sub>3</sub> 基介质陶瓷

BaTiO<sub>3</sub> 基介质材料由于存在自发极化, 在高电场中会产生电致伸缩, 耐压强度不高。为此, 利用细晶理论对其进行有效改性。目前多采用掺杂稀土元素和细化瓷料颗粒度的方式, 来改善和提高其介电性能。

BaTiO<sub>3</sub> 在常温下为铁电体, 具有较高的介电常数。因此, BaTiO<sub>3</sub> 基介质陶瓷被广泛用作低频大容量电容器介质。但是通常 BaTiO<sub>3</sub> 基介质材料为非线性、未经改性的粗晶陶瓷, 当其平均晶粒尺寸 10μm 时, 在 -55~+125 的范围内电容量温度变化率

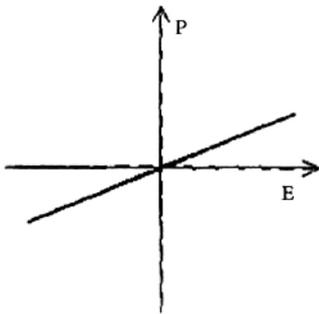


图 1 SrTiO<sub>3</sub> 陶瓷的 E-P 图(30kV/cm)

Fig.1 E-P diagram of SrTiO<sub>3</sub> (30kV/cm)

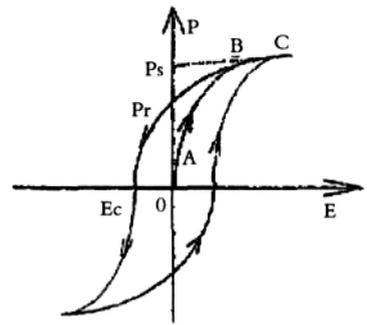


图 2 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的电滞回线(13kV/cm)

Fig.2 Electric hysteresis loop of BaTiO<sub>3</sub> (13kV/cm)

C/C 很大。即使将晶粒尺寸控制在 3~10 μm 之间,但由于 BaTiO<sub>3</sub> 的强铁电性,其介电性能往往受外加直流偏压、温度变化的影响,变化率仍很大,且易于击穿。所以要利用 BaTiO<sub>3</sub> 基介质陶瓷制成高压高热稳定电容器时,必须对其进行改性<sup>[3-4]</sup>,以提高耐压强度,获得较高的介电常数并使其在工作温区内介电常数较为平坦<sup>[5]</sup>。

国内外一直进行大量的材料改性试验、工艺试验和生产实践。BaTiO<sub>3</sub> 基介质陶瓷的改性与特性归纳与表 1 中。

由上可见, Ca<sup>2+</sup> 的 B 位掺杂加宽了居里温度到四方和斜方相变温度的范围,有利于 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷材料温度稳定性的改善; Bi<sup>3+</sup> 置换 Ba<sup>2+</sup> 产生钡空位提高了晶格能量,促进了质点在烧成过程中的扩散,降低了烧成温度。Sr<sup>2+</sup>、Zr<sup>4+</sup>、Sn<sup>4+</sup> 的掺杂使居里温度降

低,加入量适当都可使峰值介电常数显著提高,过多加入又使居里峰降低并展宽。玻璃的加入可降低烧结温度,烧结温度可以控制在 1150~1400 的范围内。

### 2.2 SrTiO<sub>3</sub> 基介质陶瓷

高压瓷介器的实际应用不但要求有高的耐压,同时要具有较低的介电损耗,所以寻求高耐压和低损耗之间最佳组合成了一项重要的课题<sup>[11]</sup>。SrTiO<sub>3</sub> (ST) 的居里温度很低,约为 -250,居里点处介电常数很高,可达几万,但室温下仅为 250 左右。因此,ST 经过改性可以应用于高电压领域。近年来国内外在这方面进行了一系列的研究和生产试验。ST 基介质陶瓷的改性与特性归纳与表 2 中。

综上所述,一般在制备 ST 基高压陶瓷电容器时一般采用球磨混合的方法,大多数采用先一次预烧得到基体材料,再加入掺杂剂或两次烧结以保证充分固

表 1 BaTiO<sub>3</sub> 基介质陶瓷的改性与特性

Tab.1 Modification and characterization of BaTiO<sub>3</sub> dielectric ceramics

| 研究人员             | 主要性能参数  | 主要材料   | 掺杂物   | 烧结温度      | 参考文献 |
|------------------|---|--|---|-----------|------|
| 张其土,张校平等         | $\epsilon_r=3802, tg \delta=4.2 \times 10^{-3}, E_b=9.2 \text{ MV/m}$ | BaCO <sub>3</sub> , SrCO <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>   | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>  | 1200~1280 | [6]  |
| 靳正国,戴维迪等         | 3000, tg $\delta < 1.5\%$ , E <sub>b</sub> 7~8kV/mm                   | BaTiO <sub>3</sub>   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1260~1300 | [7]  |
| 杨金平,江涛等          | 14000, 交流抗电强度 4~6MV/m   | BaTiO <sub>3</sub>   | CaZrO <sub>3</sub> , CaSnO <sub>3</sub>   | 1290~1330 | [8]  |
| S.P.Gupta        | 7000, E <sub>b</sub> =1,000V/mm                                       | BaTiO <sub>3</sub>   | 掺杂剂及玻璃  | 1150      | [9]  |
| Sakabe, Ken-ichi | 8000~19000, tg $\delta < 2.5\%$                                       | BaCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> 及 ZrO <sub>2</sub> | Nb, Y, Sm, La 的氧化物  | 1350~1400 | [10] |

表2 SrTiO<sub>3</sub>系介质陶瓷材料研究现状Tab.2 Present research status of BaTiO<sub>3</sub> dielectric ceramic materials

| 研究人员                              | 主要性能参数   | 主要材料  | 掺杂物   | 烧结温度                 | 参考文献 |
|-----------------------------------|--|---|---|----------------------|------|
| 黄建洵, 张其土                          | 1500~ 2000, E <sub>b</sub><br>12MV/m, tan δ 6 × 10 <sup>-4</sup> | SrTiO <sub>3</sub> - PbTiO <sub>3</sub> - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub> | CaTiO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub>  | 1200~1260            | [12] |
| U.Kumar, S.F. Wang                | 1500, tg δ 2.5%,<br>晶粒尺寸 2.3 μm                                  | Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> TiO <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | --                   | [13] |
| Baba-kishi K Z 等                  | 2000, tg δ<br>0.1~0.5%, E <sub>b</sub> = 10kV/mm                 | BaTiO <sub>3</sub>  | SrTiO <sub>3</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 1250                 | [14] |
| C.L.Mak 等                         | SBN75 Eb><br>57kV/cm SBN25 Eb<br>2~10kV/cm                       | BaTiO <sub>3</sub> SrCO <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                       | --  | 1200<br>1300<br>1350 | [15] |
| Yoshitaka Somiya, Amar S.Bhalla 等 | tg δ < 0.1%, E <sub>b</sub><br>20kV/cm                           | SrCO <sub>3</sub> , PbOTiO <sub>2</sub>   | --  | 1350                 | [16] |

相反应。通常加入 Pb、Bi 来提高 ST 介电常数, 含铅产品制备过程和废弃物会造成环境污染, 目前在高压陶瓷电容器的生产中已被摒弃了。目前用于高压电容器的 ST 基材料主要是钛酸锶铋(SBT)瓷, 它有较低的介质损耗、较高的耐电强度、较好的 tan δ 和较小的电致应变, SBT 不足之处是温度特性较差, 85 相对于 20 的电容量变化率大于 20%。

### 3 电容器结构

#### 3.1 普通高压电容器结构

早先高压电容器的结构根据不同的用途有鼓型、筒型、穿心型等, 但体积都比较大, 随着电子产品向小型化发展, 近年来以圆片型为多。但是, 在制作陶瓷介质过程中圆片型电容器容易产生气孔。加上电压后, 可能在较低的电压下被击穿。村田制作所的金井一彦在申报了五项专利<sup>[17]</sup>, 采用中心电极多层叠片结构, 采用多块陶瓷生片和电极组成多个串联电容器, 在面和底上加有陶瓷盖板。由于陶瓷生片可制得很薄, 膜内所含的气孔少, 可提高瓷片本身的耐压强度, 该电容器的平均介电强度可达 43.8kV/mm, 为一般电容器介电强度的 8 倍以上, 另外可通过调整生产叠合数量来调节所需的耐压强度。

#### 3.2 高压多层陶瓷电容器的结构

主要包括等效电路构造、等效电路相对应的内电极结构、内电极形状三个方面。

(1) 等效电路构造。普通 MLCC 中电介质层与相邻的电极构成单个电容, 整个电容器的电容由这些单个电容通过并联而成; 高压 MLCC 中每层电介质与相邻的内电极构成若干个串联电容, 这些串联电容再经端电极并联起来, 构成整个电容器的电容。这些串联电容牺牲了较大的整体电容, 但能够经受比单个介质层高出几倍的电压, 是高压 MLCC 的一个基本特征<sup>[18]</sup>。

(2) 等效电路相对应的内电极结构。普通 MLCC 中所有的内电极均为同样尺寸的矩形, 相邻内电极分别连接相反的端电极, 内电极排列为 ABAB...AB, 有效介质层数为奇数。高压 MLCC 的内电极结构具有更高的对称性, 典型的情况包括两种图样: A 型内电极分为 3 段, 中间一段较长, 其余两段较短, 分别与两个端电极相连; B 型内电极分为同样长的两段, 与端电极之间没有连接。相邻内电极层之间的电极片段互相交叠, 构成一组串联电容器, 内电极排列为 ABABA...BA, 有效介质层数为偶数。在实际高压 MLCC 中, A 型内电极可以是两段、三段、四段甚至更多 (N 段), 相应地 B 型内电极分别是一段、二段、三段 (N-1 段), 分段数量可以根据所选陶瓷介质的电学性能及工作电压等设计要求进行调整。

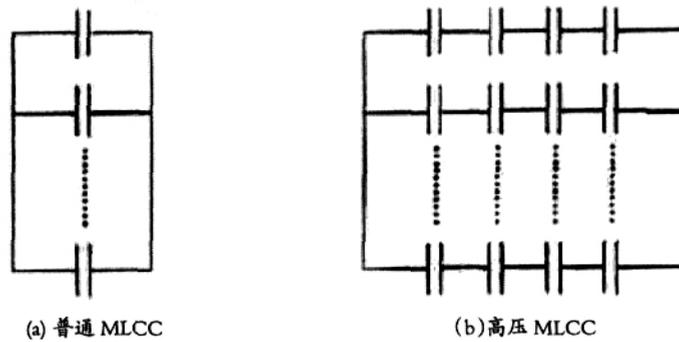


图3 普通 MLCC 和高压 MLCC 的等效电路示意图

Fig.3 Schematic equivalent circuits of average and high voltage MLCC

(3) 内电极形状。普通 MLCC 的内电极形状一般为直角矩形，而高压 MLCC 的内电极形状为圆角矩形<sup>[19]</sup>。圆角可以有效防止在内电极拐角处的电场集中，圆角的半径由 MLCC 两端所加电压和介质层厚度共同决定。

高压 MLCC 复杂的内电极结构引出了更多的特征尺寸，这些特征尺寸的设定取决于构成 MLCC 的陶瓷电介质材料的电学性能和 MLCC 的设计工作电压。合理的特征尺寸组合对于保证高压 MLCC 的电学性能和可靠性具有重要意义<sup>[20]</sup>。

## 4 制造工艺的研究

### 4.1 原料合成

目前制作瓷介电容器所需的原料绝大部分是采用高温合成的方法。预烧质量起着较大的影响。原料预烧温度偏低，则所得原料质地疏松。容易被磨细，但合成率不高。如果预烧温度太高，则所得原料硬度过大，瓷料研细就需要延长研磨时间，带入杂质就增多。如果瓷料细度较粗，也将影响瓷片的致密度。预烧温度过高将使瓷粉的活性降低，从而引起烧成温度的提高。

### 4.2 成型工艺

在中高压陶瓷电容器的生产过程中，成形工序也起着重要的作用。一般要求成型后坯体的致密度应尽量高且要均匀。主要有干压成型、轧膜成型和等静压成型等。

### 4.3 烧成工艺

烧成温度的高低，在高温下保温时间的长短都对陶瓷电容器的质量有很大的影响<sup>[21]</sup>。烧成温度偏高或保温时间过长，则造成“过烧”，引起晶粒异常长大，从而影响电容器性能。反之，烧成温度过低或保温时间不够，则将造成“欠烧”，瓷片的致密度下降，致使耐压性降低或损耗增大。各种瓷料的性质不同，则烧成制度的选择也不同，应根据实际情况选择最佳的烧成制度。

### 4.4 电极工艺

电极材料的选择和形成电极的质量是影响高压陶瓷电容器性能(特别对击穿电压)的一个重要因素<sup>[22]</sup>。多采用外表涂覆 Ag 或 Ni 的金属层端电压或采用 Ni-Fe 合金为端电极，为了使电极金属与陶瓷介质很好接触，需要增加电极金属层的厚度，但这将增加产品的成本。

在涂覆银浆前，瓷体表面须进行清洁处理，然后将瓷片边缘屏蔽后，在上下两面印刷活性电极浆料。待涂覆在陶瓷片上的电极料浆稍干后，于 80~100 干燥，挥发掉溶剂，再在 800 下烧成。这种方法可防止 Ag 迁移，特别适用于在恶劣环境下工作的高压陶瓷电容器。另外，根据专利报道，在电容器留边处涂覆一层特制的玻璃釉料能明显提高电容器的耐高电压和高温负载特性<sup>[23]</sup>，是采用在玻璃材料中加入 20wt%~50wt% 由 92mol% SnO<sub>2</sub> 和 8mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配制成的半导体材料而制成的。另一种釉料是采用在硼酸铅玻璃中加入 0.01wt%~5wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 0.01wt%~5wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 MnO<sub>2</sub> 中任何一种制成的。经处理后的电容器，其直流和交流耐压性均有大幅度提高。

### 4.5 包封工艺

为了提高高压陶瓷电容器的防潮性能并提高可靠性,一般要对陶瓷电容器进行包封。包封具有提高电晕电压和击穿强度,提高电容器的机械强度以及装饰性的作用。但是,如果包封不适当也容易造成瓷件或包封料开裂或电容器介电性能恶化等不良现象。实践表明,包封层电容器包封料或瓷件的开裂以及电容器介电性能的恶化都往往与包封后残余应力的存在密切相关。

目前通常采用改性环氧树脂或改性酚醛树脂类高分子化合物包封料进行包封,而且包封料通常应该是热固性的,即涂覆包封料时,包封料具有流动性,便于操作,静加热到适当温度,树脂即通过聚合作用而固化。陈寿田等<sup>[24]</sup>研究表明:环氧包封型高压陶瓷电容器在受固化环氧包封层内应力和电场力联合作用下,其耐电压合格率和包封固化后停放时间有关。采用高温退火处理、延长停放时间均可以使应力得以松弛,提高产品耐电压合格率。适当提高包封料体系填料硅微粉的含量,当大于200phr(per hundred resin)时,高压陶瓷电容器的耐电压合格率得到大幅度提高。对包封料增韧、增加包封层厚度也能得到较高的耐电压合格率。

## 5 结束语

高压电容器是电子设备中大量使用的主要元件之一。现代移动通信、数字家电、激光等设备的快速发展,对其核心配套器件-高压陶瓷电容器的提出了更高的要求,这就促进了高压陶瓷电容器的技术不断地发展,生产工艺日臻成熟,性能不断完善。高压陶瓷电容器的发展已进入一个新阶段。

### 参考文献

- 1 R. C. Evans. An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge university Press, 1976
- 2 Jin- Sa Kim, Chung- Hyeok Kim, Joon- Ung Lee. Study on the dielectric properties of (Sr, Ca) TiO<sub>3</sub>- based ceramics for the capacitor materials. Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 1997, 2: 900- 902
- 3 Kamiya T. et al. Ceramic powder and multilayer ceramic device. USA: 6905995, June 14, 2005
- 4 Constantino S. A., et al. Dispersible, metal oxide- coated, barium titanate materials. USA: 6268054, November 9, 2001
- 5 徐廷献等. 电子陶瓷材料. 天津:天津出版社, 1993
- 6 张其土, 张校平等. BaTiO<sub>3</sub>基无铅高压陶瓷电容器材料性能的研究. 电子元件与材料, 2005,24(12): 38- 41
- 7 靳正国, 戴维迪等. Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对 BaTiO<sub>3</sub>铁电陶瓷介电特性的影响. 硅酸盐学报, 2001,29(5): 397- 401
- 8 杨金平, 江涛等. 研究了 BT 基 Y5V 高压电容瓷织构对抗电强度的影响. 电子元件与材料, 2005,24(4): 41- 43
- 9 S. P. Gupta, C. R. Koripella. Low fire Z5U ceramic dielectric for surface mount MLC. Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1992, 8: 206- 208
- 10 Yukio Sakabe, Hiroshi Takagi. Non- reducible mechanism of { (Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>)O }<sub>m</sub>TiO<sub>2</sub> (m>1) ceramics. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2002, 41(11): 6461- 6465
- 11 Woon - Shik Choi, Jin - Sa Kim, Chung - Hyeok Kim, Joon - Ung Lee. Study on the dielectric properties of (Sr,Ca)TiO<sub>3</sub>- based ceramics for the capacitor materials. Proceedings of the IEEE International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 1994, 2: 900- 902
- 12 黄建洧.高性能 SrTiO<sub>3</sub>基高压瓷介电容器材料.电子元件与材料,2002,12(21):27- 19
- 13 U .Kumar, S. F. Wang. Preparation of dense ultra- fine grain barium titanate- based ceramics. Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1992, 9: 70- 73
- 14 Babakishi K Z. Preparation and properties of (Sr<sub>x</sub>Pb<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramic for high voltage capacitors. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63: 313.
- 15 C. L. Mak, K. H. Wong. Structure and electrical properties of strontium barium niobate ceramics. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 503- 513
- 16 Yoshitaka Somiya, Amar S. Bhalla, L. Eric Cross. Study of (Sr, Pb)TiO<sub>3</sub> ceramics on dielectric and physical properties. International Journal of Inorganic Material, 2001, 3: 709- 714
- 17 株式会社村田制作所. 高压用电容器. 日本, JP60- 85507. 1985
- 18 Kurodo Y, Chikashige C. US Patent: US - 6134098, 2000- 08- 07
- 19 Pascal Le Ga1. France Pat.: FR- 2529709A1, 2000- 10- 25

- 20 The inner electrode structure optimization of high voltage MLCCs. Ceramic Transactions, 2004, 150: 367- 376
- 21 Chatterjee S., Yu Z.B., Krstic, V. D., Smovzh A. Effects of sintering temperature and annealing in N<sub>2</sub> atmosphere on the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> based X7R dielectric materials. Canadian Metallurgical Quarterly, 2003, 42(2): 141- 148
- 22 Hwang J. H., Kirkpatrick K. S. Experimental limitations in impedance spectroscopy: Part IV. Electrode contact effects. Solid State Ionics, 1997, 98(1): 93- 104(12)
- 23 村田等. 机器用高压保护装置. 日本 JP63- 177507. 1988
- 24 陈寿田等. 环氧包封层对高压陶瓷电容器耐电压水平的影响研究. 电工电能新技术, 2002, 21(4): 26- 28

## RESEARCH SITUATION AND DEVELOPMENT OF MEDIUM/HIGH VOLTAGE CERAMIC CAPACITORS

Xu Yingwei Zhuang Zhiqiang

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

### Abstract

The research situation and development of medium/high voltage ceramic capacitors were reviewed in this paper. Ceramic dielectric material and structure were discussed. The effects of production process on medium/high voltage ceramic capacitors were also analyzed

Keywords medium/high voltage, ceramic capacitors, dielectric material, structure, production process