

文章编号: 1000-324X(2006)03-0683-06

环保型多重掺杂 X7R 瓷料的多元非线性回归分析

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

摘 要: 通过引入自制复合氧化物掺杂剂, 应用多元非线性回归分析方法, 建立了多元非线性回归数学模型 $y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{iii} x_i^3$, 确立了环保型多重掺杂 X7R 多层陶瓷电容器 (MLCC) 瓷料中各种掺杂剂的用量对介电常数及电容量温度变化率 ($\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$) 的多元非线性回归方程, 并进一步解释了部分掺杂剂的改性机理. 回归方程表明, 介电常数随 Nb、Ce 掺杂量的增加而降低, 这与当前较为成熟理论“壳-芯”结构模型完全吻合. 最后通过回归方程优化瓷料配方, 研制了环保型 X7R MLCC 瓷料系统. 在空气中于 1140°C 下烧成的 BaTiO₃ 陶瓷材料的主要性能指标达到: $\varepsilon_{298\text{K}} = 2900 \pm 50$, $\text{tg}\delta \leq 1.0\%$, $\rho \geq 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}(-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}) \leq \pm 15\%$.

关键词: X7R; 多层陶瓷电容器; 多元非线性回归; 钛酸钡

中图分类号: TM 534 **文献标识码:** A

1 引言

X7R 型 MLCC 由于具有良好的温度稳定性, 在电子信息技术领域具有广泛的应用, 因而对 X7R 瓷料的研究也引起了广大学者的重视. BaTiO₃ 的高介性能使得它被大量应用于介电材料中^[1]. 从国内外开展 X7R 瓷料研究来看, 目前 X7R 型 MLCC 大多采用 BaTiO₃ 基介质材料, 但它的烧成温度较高, 一般在 $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$ ^[2]. 低温烧成的 BaTiO₃ 系材料, 虽然降低了烧成温度, 但介电常数也会随之下降. 在 MLCC 的生产中, 通过降低 BaTiO₃ 的烧结温度来使用相对便宜的 Ag/Pd 内电极显得非常重要^[3]. 国外这方面的研究起步较早, 可在 1140°C 烧成、介电常数达 3800 的瓷料体系已工业化生产并有产品销售^[4]. 但是, 该瓷料中使用了有害重金属元素 Cd, 并且, 国外具有更低烧结温度的低烧高介 X7R 瓷料体系也正在进一步完善中. 而国内烧结温度低于 1150°C 、室温介电常数达到 2800 的不含 Pb、Cd 等有害重金属元素的瓷料配方尚未达到应用阶段. 因此, 研制较低温度烧成的环保型高介 BaTiO₃ 系 X7R 瓷料具有重要的实际意义和广阔的应用前景.

本研究在瓷料中引入了不含 Pb、Cd 等重金属元素的自制复合氧化物掺杂剂, 运用多元非线性回归分析方法, 通过回归方程探讨不同配比的掺杂剂对瓷料性能指标的影响, 快速优化实验配方, 达到在较低温度下烧成高介、环保型 BaTiO₃ 系 X7R 瓷料的目的.

2 实验过程

2.1 复合氧化物掺杂剂的制备

以正硅酸乙酯、Na₄B₄O₇ 和 Mn(NO₃)₂ 分别作为 SiO₂、Na₂O、B₂O₃ 和 MnO₂ 的前驱物, 加入无水乙醇为溶剂, HNO₃ 溶液为催化剂制备溶胶, 将此溶胶陈化 24h 后在 85°C

收稿日期: 2005-05-13, 收到修改稿日期: 2005-09-06

作者简介: 周晓华 (1971-), 男, 博士研究生, 讲师. E-mail: zzh@uestc.edu.cn

下烘干得干凝胶. 此干凝胶在 600°C 下热处理即可得到复合氧化物掺杂剂粉体, 研磨后备用. 本文中简记为 Nano.

2.2 瓷料制备与陶瓷的介电性能测试

采用传统氧化物固相法, 以平均粒度为 0.5 μm 的 BaTiO₃(BT) 粉体为原料, 市售的分析纯 Nb₂O₅、ZnO、CeO₂ 及自制的复合氧化物 (Nano) 为掺杂剂, 按一定比例用锆球混合球磨 8h, 经烘干、过筛、与 5wt%PVA 混合造粒后, 压成 $\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的样品, 置于空气烧结炉中于 1140°C 保温 2~3h 烧结.

样品表面涂覆银电极后进行介电性能测试. 采用 YY2812 型 LCR 仪与配套的计算机自动控制系统在 1kHz、1V_{rms} 下测试圆片电容器的介电温度特性, 温度实验箱的升温速率为 2°C/min. 采用 HM2672A 型高阻计测量室温绝缘电阻, 测量电压为直流 100V.

3 多元非线性回归分析

3.1 实验数据及多元非线性回归方程的建立

为了实验数据具有代表性, 选用均匀设计法安排实验. 由于固定了 BT 的用量 (100g), 于是有 4 个因素需要考虑, 即 Nb₂O₅、ZnO、CeO₂、Nano 的含量. 根据建立的数学模型

表 1 X7R 陶瓷的实验数据
Table 1 Experimental data of X7R ceramics

No.	Nb ₂ O ₅ /g	ZnO/g	CeO ₂ /g	Nano/g	E	$\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}/\%$		tg $\delta/\%$
						-55°C	125°C	
1	1.558	0.500	0.527	1.855	2801	-6.00	4.38	1.30
2	2.175	0.444	0.186	1.336	2822	0.80	5.48	0.98
3	1.881	0.667	0.732	0.818	2673	-1.77	7.93	2.00
4	2.629	0.571	0.391	0.300	2426	-8.49	11.13	4.50
5	2.149	0.851	0.050	2.027	2665	-12.15	-4.58	2.90
6	3.050	0.709	0.595	1.509	2305	-5.12	13.32	1.30
7	2.351	1.056	0.255	0.991	2803	0.46	5.43	0.80
8	3.435	0.857	0.800	0.473	2191	-6.86	9.96	1.70
9	2.477	1.284	0.459	2.200	2446	-2.14	-1.58	0.60
10	3.779	1.018	0.118	1.682	2264	-6.54	5.17	2.30
11	2.513	1.539	0.664	0.991	2586	-0.97	8.14	2.40
12	4.076	1.194	0.323	0.645	2185	-0.17	11.23	4.00

$y = b_0 + \sum b_i x_i + \sum b_{ii} x_i^2 + \sum b_{iii} x_i^3$, 一次项、二次项和三次项各有四项, 实验数不能少于 12 次, 因此实验中选用均匀设计表 U₁₃(13)¹² 来安排实验. 实验指标为介电常数 ϵ 及高温变化率 ΔH , 对两个指标分别进行多元非线性回归. 实验方案及结果见表 1. 图 1 和 2 分别给出了 12 种配比实验的 $\epsilon - T$ 曲线和 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} - T$ 曲线.

当用满足 X7R 要求的瓷料生产成多层陶瓷电容器时, 其高温峰将会被压低, 有可能使高温峰的电容温度变化率低于 -15% 而不再满足 X7R 的要求. 所以在实验中要求不仅仅是电容温度变化率 $< \pm 15\%$, 而是要求高温峰为正值, 并且越大越好, 以适应生产 MLCC 的要求. 而低温峰由于相对平滑, 一般不会超标, 所以实验中需要注重高温变化率的改善.

实验的两个主要指标是介电常数 ϵ 及高温变化率 ΔH , 通过建立相应的回归方程来讨论

它们随不同掺杂剂用量的变化情况. 回归方程的建立需要借助统计软件 minitab, 可以快速得到介电常数 ϵ 以及高温变化率 Δ_H 的多元非线性回归方程数据. 并检验了回归方程的有效性, 用逐步求优法, 去除不显著的项, 最终得到 ϵ 和 Δ_H 的最优回归方程.

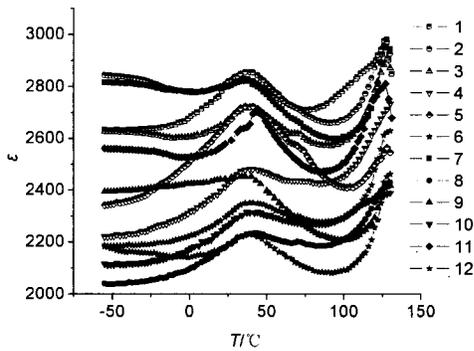


图 1 不同陶瓷的介电常数温度曲线

Fig. 1 $\epsilon - T$ curves for different ceramics

ϵ 的最优回归方程为:

$$\epsilon = 3318 - 313\text{Nb}_2\text{O}_5 - 345\text{CeO}_2 + 425\text{Nano} - 196\text{Nano}^2 + 23.6\text{ZnO}_3$$

Δ_H 的最优回归方程为:

$$\Delta_H = -8.41 + 3.45\text{Nb}_2\text{O}_5 - 5.28\text{ZnO} + 37.3\text{CeO}_2 + 10.2\text{Nano} - 33.7\text{CeO}_2^2 - 5.48\text{Nano}^2$$

整理得到表 2 中的回归方程数据:

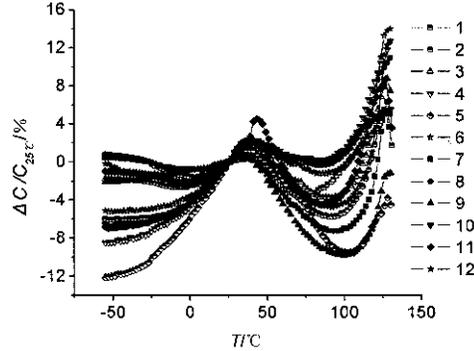


图 2 不同陶瓷的电容量温度变化率

Fig. 2 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} - T$ curves for different ceramics

表 2 实验指标的多元非线性回归方程

Table 2 Multiple non-linear regression equations of experimental parameters

Dielectric constant	$\epsilon = 3318 - 313\text{Nb}_2\text{O}_5 - 345\text{CeO}_2 + 425\text{Nano} - 196\text{Nano}^2 + 23.6\text{ZnO}^3$			①
ϵ	$S = 53.70$	$R - S_q = 97.3\%$	$F = 43.54 > F_{0.01}(5,6) = 8.8$	
Variation rate at 125°C Δ_H	$\Delta_H = -8.41 + 3.45\text{Nb}_2\text{O}_5 - 5.28\text{ZnO} + 37.3\text{CeO}_2 + 10.2\text{Nano} - 33.7\text{CeO}_2^2 - 5.48\text{Nano}^2$			②
Δ_H	$S = 1.569$	$R - S_q = 95.9\%$	$F = 19.70 > F_{0.01}(6,5) = 10.7$	

其中: R 、 S 的大小反映了此拟和方程的可信度, R 越大则说明拟和得越好. 一般 $R > 0.8$ 就可以认为拟和得很好. S 与置信区间有关, 越小表示越精确. F 检验能说明此回归方程回归效果的显著性, 一般能大于 $F_{0.05}(m, n - m - 1)$, 就表示回归效果显著, 若能大于 $F_{0.01}(m, n - m - 1)$, 就表示回归效果特别显著, 其中的 m 为变量个数, n 为样本容量 (数据单元个数). R 的数值和 F 检验都说明以上两个回归方程是有意义的. 从表 2 中的 R 值及 F 检验值还可以看出, 以上两个多元非线性回归方程对介电常数 ϵ 和高温变化率 Δ_H 拟和得都很好, 它们在显著性水平 $\alpha = 0.01$ 上均符合要求.

3.2 回归方程的有效性实验

为进一步检验表 2 中 ① 式和 ② 式的有效性, 新做一次实验来验证. 实验数据如表 3 所示:

表 3 验证多元非线性回归方程的实验数据

Table 3 Experimental data to prove the multiple non-linear regression equations

No.	BaTiO ₃ /g	Nb ₂ O ₅ /g	ZnO /g	CeO ₂ /g	Nano /g	ϵ		Δ_H	
						Theory	Experiment	Theory	Experiment
14	100	1.89	0.72	0.6	1.2	2756	2768	8.979	9.520

当置信水平为 0.05 时, 可以知道在上述掺杂条件下, ε 的置信区间为 (2678.2, 2833.9), Δ_H 的置信区间为 (6.586, 11.373), 这表示实验结果在置信区间内. 表 3 的数据还可以验证表 2 中 R 值及 F 检验值对回归方程的可信度讨论, 即两个方程都是有意义的, 拟和的多元非线性回归方程①式对介电常数 ε 拟和得很好, 而②式对高温变化率 Δ_H 的拟和在显著性水平 $\alpha=0.05$ 上同样符合要求.

3.3 讨论

由 BaTiO₃ 陶瓷 (1140°C 烧成) 的介电常数 ε 的回归方程①式可以看出, 随着 Nb₂O₅ 含量的增加, 介电常数 ε 降低. 根据“壳-芯”结构模型^[5], Nb₂O₅ 在 BT 晶粒中的扩散速率很低, 形成晶粒壳-芯结构. 陶瓷的介电性能由铁电相 BT 晶粒芯和顺电相掺 Nb⁵⁺ 的 BT 晶粒壳层共同决定. Nb₂O₅ 含量增加, 顺电相含量也随之增加, 由于整个晶粒中非铁电相的增加, 使陶瓷的总自发极化电矩减少, 故介电常数 ε 值下降. 这说明回归方程与“壳-芯”理论相吻合.

Park Y 等人利用 XRD、TEM、膨胀计、DSC 等分析方法得出, CeO₂ 掺杂 BT 属于化学非均匀掺杂, 同样具有壳-芯结构^[6]. 他们通过对纯 BT 和经 CeO₂ 掺杂的 BT 的对比实验发现, 掺杂后的 BT 具有较小的四方率 c/a , 四方性铁电相减少, 导致瓷体铁电性降低. 他们指出可以用对数混合法则来计算该 CeO₂ 掺杂 BT 的介电常数:

$$\log k = v_{\text{core}} \log k_{\text{core}} + v_{\text{con}} \log k_{\text{con}} + v_{\text{shell}} \log k_{\text{shell}}$$

其中, v_{core} 、 v_{con} 、 v_{shell} 分别是晶粒芯, 浓度梯度区域以及晶粒壳层的体积分数. 可以看出, 随着 Ce 掺杂量的增加, BT 的四方性铁电相减少, 介电常数 ε 值也相应下降, 回归方程与此相符合.

ZnO 由于熔点较低, 在陶瓷烧结过程中可以作为有效的助烧剂, 它聚集在晶界处, 促进烧结, 可以减少成瓷的气孔率, 改善介电性能. 用 sol-gel 法制备的复合氧化物掺杂剂除改性外, 主要作为一种助熔剂来降低烧结温度. 研究表明^[7], 高温熔融的助熔剂在低的烧结温度下可以与瓷料粉体的其他元素相互反应, 其融化促进了液相烧结, 起到比较复杂的改性作用, 助熔剂在烧结过程中还可能具有交换陶瓷内部阳离子以及助熔剂本身的阳离子功能.

3.4 瓷料配方优化

确定了方程的有效性, 可以假定介电常数 ε 和高温变化率 Δ_H 会按照①式及②式的相关关系变化, 实验目的是通过改变回归方程中各种掺杂剂的用量, 优化瓷料配方, 达到本次实验的最终指标, 即: 烧结温度为 1140°C 时, 瓷料性能能够达到 $\varepsilon \geq 2800$, $\text{tg}\delta \leq 1.5\%$, $\rho \geq 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} (+55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}) \leq \pm 15\%$, 并且 $\Delta_H = (C_{125^\circ\text{C}} - C_{25^\circ\text{C}})/C_{25^\circ\text{C}}$ 为正值.

高温变化率 Δ_H 是一个很关键的指标, 需要首先考虑它的改善. 由②式可以推演出对应于 Δ_H 最大值的 CeO₂ 和 Nano 的添加量,

$$\frac{d\Delta_H}{d\text{CeO}_2} = -2 \times 33.7\text{CeO}_2 + 37.3 = 0$$

$$\text{CeO}_2 = 0.553\text{g}$$

$$\frac{d\Delta_H}{d\text{Nano}} = -2 \times 5.48\text{Nano} + 10.2 = 0$$

$$\text{Nano} = 0.931\text{g}$$

于是, 实验中取 CeO₂ 为 0.553g; 复合氧化物掺杂剂是一种助熔剂, 主要起降低烧结温度的作用, Nano 量过少时由于容易引起陶瓷烧不熟而导致瓷料系统介电损耗 $\text{tg}\delta$ 过大不能达到指标要求, 综合考虑, 取 Nano 分别为 0.731、0.931 和 1.131g; 最后调整 Nb₂O₅ 及 ZnO

用量, 用①式和②式进行数据拟和, 使 $\varepsilon \geq 2800$, $\Delta_H = (C_{125^\circ\text{C}} - C_{25^\circ\text{C}})/C_{25^\circ\text{C}}$ 为正值, 并且越大越好, 拟和数据如表 4 所示:

表 4 用多元非线性回归方程优化后的 X7R 瓷料配方

Table 4 X7R ceramic formulas optimized by multiple non-linear regression equation

No.	BaTiO ₃ /g	Nb ₂ O ₅ /g	ZnO/g	CeO ₂ /g	Nano/g	ε		Δ_H	
						Theory value	Confidence interval	Theory value	Confidence interval
15	100	1.42	0.419	0.553	0.731	2890	(2796,2985)	9.18	(6.11,12.25)
16	100	1.42	0.419	0.553	0.931	2910	(2818,3003)	9.40	(6.37,12.44)
17	100	1.42	0.419	0.553	1.131	2914	(2822,3007)	9.19	(6.13,12.26)

表 5 X7R 瓷料优化配方实验数据

Table 5 Experimental data of optimized X7R ceramic formulas

No.	Nb ₂ O ₅ /g	ZnO/g	CeO ₂ /g	Nano/g	ε	$\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}$		tg δ /%	$\rho/\Omega\cdot\text{cm}$
						-55°C	125°C		
15	1.42	0.419	0.553	0.731	2880	-1.58	8.94	0.77	4×10^{11}
16	1.42	0.419	0.553	0.931	2929	-0.81	11.30	0.74	1.5×10^{11}
17	1.42	0.419	0.553	1.131	2950	-0.80	10.22	0.91	3.6×10^{11}

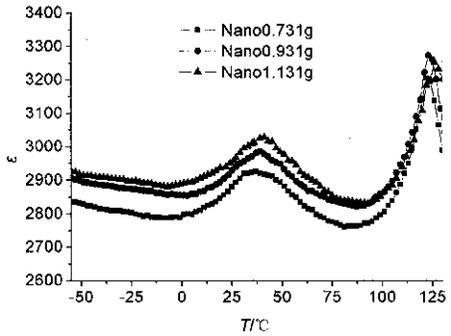


图 3 不同 Nano 用量 $\varepsilon - T$ 图

Fig. 3 $\varepsilon - T$ curves with different Nano content

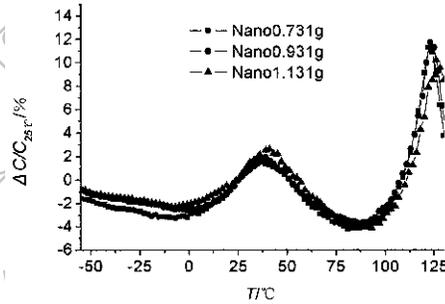


图 4 不同 Nano 用量的 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25^\circ\text{C}} - T$ 图

Fig. 4 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{25^\circ\text{C}} - T$ curves with different Nano content

表 4 的数据是用①式和②式进行拟和后的 ε 和 Δ_H 的理论值以及在置信水平为 0.05 时的置信区间, 置信区间表明, 只要实验得出的性能指标中介电常数 ε 和高温变化率 Δ_H 能够在上述置信区间内, 就表明回归方程是有意义的, 也满足了瓷料系统对介电常数 ε 和高温变化率 Δ_H 的指标要求. 按照表 4 的配方要求进行实验, 经过相同工艺, 测试得数据如表 5 所示. 图 3 和 4 分别给出了 Nano 用量不同时的 $\varepsilon - T$ 曲线和 $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}} - T$ 曲线.

从表 4、5 的数据以及图 3、4 的介温特性曲线可以看出, 按照①式和②式设计出来的配方—15#、16#、17# 完全能够满足本研究的最终要求. 通过多元非线性回归方程对各种掺杂剂用量进行优化, 于 1140°C 下烧成的无有害元素 BaTiO₃ 体系瓷料的主要性能指标达到: $\varepsilon_{298\text{K}} = 2900 \pm 50$, $\text{tg}\delta \leq 1.0\%$, $\rho \geq 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}(-55^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}) \leq \pm 15\%$.

4 结论

1. 对多重掺杂的 X7R 瓷料系统的优化采用多元非线性回归分析方法, 建立了介电常数

ε 及电容温度变化率 Δ_H 随掺杂剂含量变化的最优回归方程。

结果表明,介电常数随 Nb_2O_5 、 CeO_2 掺杂量的增加而降低,这与当前较为成熟理论“壳-芯”结构模型完全吻合;在掺杂剂含量 CeO_2 为 0.553g,自制复合氧化物 Nano 为 0.931g 时,电容温度变化率 Δ_H 达到最优。

2. 研究工作将均匀设计法及多元非线性回归分析方法引入多重掺杂的陶瓷系统的试验方案设计,极大地减少了试验工作量,取得了显著效果。

3. 通过多元非线性回归分析法对试验的优化,最终于 1140°C 下烧成的 BaTiO_3 陶瓷材料的主要性能指标达到: $\varepsilon_{298\text{K}} = 2900 \pm 50$, $\text{tg}\delta \leq 1.0\%$, $\rho \geq 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}(-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}) \leq \pm 15\%$ 。该瓷料不含 Pb、Cd 等有害重金属掺杂剂,在采用 $\text{Ag}(70\%)/\text{Pd}(30\%)$ 内电极的大容量 X7R 多层陶瓷电容器的生产中有重要的应用价值。

参考文献

- [1] RAE A, Chu M, Ganine V. *Ceram. Trans.*, 1999, **100**: 1–12.
- [2] Lee Y C, Lee W S, Shieu F S. *J. Mat. Sci.*, 2002, **37(13)**: 2699–2705.
- [3] Wang S F, Yang T C K, Wang Y R, et al. *Ceram. Inter.*, 2001, **27(2)**: 157–162.
- [4] Maher G H, Maher S, Wilson J M. High dielectric constant very low fired X7R ceramic capacitor, and powder for making. U.S Pat., No.6723673. 2004.
- [5] Hennings D, Rosenstein G. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1984, **67(4)**: 249–254.
- [6] Park Y, Kim H G. *Ceram. Inter.*, 1997, **23(4)**: 329–336.
- [7] Maher G H, Bheemini V. High dielectric constant X7R ceramic capacitor, and powder for making. U.S Pat, No. 6043174. 2000.

Multiple Non-linear Regression Analysis for Complex Doping of X7R MLCC Ceramics

ZHOU Xiao-Hua, ZHANG Shu-Ren, TANG Bin, LI Bo

(School of Microelectronic and Solid State Electronic, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: The multiple non-linear regression analysis method was applied to build up the non-linear regression mathematical model $y = b_0 + \sum b_{1i}x_i + \sum b_{2i}x_i^2 + \sum b_{3i}x_i^3$, and the complex oxides were used as effective dopants to X7R ceramic powders of multilayer ceramic capacitor (MLCC). The non-linear regression equation regarding the relationship between the dosage of different dopants and the dielectric properties was established based on the testing data. Moreover, the modification mechanism of dopants on the characteristics of the ceramics was explained in this paper. The regression equation suggests that with the increase of Nb and Ce addition to BaTiO_3 , the dielectric constant decreases, which is consistent with “core-shell” structure theory. According to the multiple regression equation analysis results, the dosage of different dopants was adjusted to develop the environmental friendly X7R MLCC ceramics. The main features of the BaTiO_3 ceramics sintered in air atmosphere at 1140°C are $\varepsilon_{298\text{K}} = 2900 \pm 50$, $\text{tg}\delta \leq 1.0\%$, $\rho \geq 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$, $\Delta C/C_{25^\circ\text{C}}(-55^\circ\text{C} \sim +125^\circ\text{C}) \leq \pm 15\%$.

Key words X7R; MLCC; non-linear regression multi-analysis; barium titanate