

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 05403

(54) Compositions céramiques diélectriques, condensateurs utilisant de telles compositions et procédé de fabrication desdites compositions.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 B 3/12; H 01 G 4/12.

(22) Date de dépôt..... 18 mars 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71) Déposant : Société dite : LCC-CICE (COMPAGNIE EUROPEENNE DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES), résidant en France.

(72) Invention de : Alain Lagrange et Alain Beauger.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Philippe Guilguet, THOMSON-CSF, SCPI,
173, bd Haussmann, 75360 Paris Cedex 08.

1

COMPOSITIONS CERAMIQUES DIELECTRIQUES, CONDENSATEURS
UTILISANT DE TELLES COMPOSITIONS ET PROCEDE
DE FABRICATION DESDITES COMPOSITIONS

La présente invention concerne des compositions céramiques diélectriques de nature ferro-électrique ainsi que des condensateurs utilisant de telles compositions. Elle concerne également un procédé de fabrication de ces compositions.

5 De telles compositions céramiques sont bien connues notamment dans leurs applications pour la réalisation de condensateurs, du fait de leur très haute constante diélectrique. De telles compositions céramiques bien connues de l'homme de l'art sont par exemple décrites dans les brevets américains N° 2 402 518, 2 443 211, 3 529
10 978 et 3 612 963. Généralement, ces compositions céramiques sont frittées à l'air ou sous atmosphère réductrice à des températures voisines de 1200 à 1400 degrés Celsius. Lorsqu'on réalise en particulier des condensateurs tels que par exemple des condensateurs du type multi-couches, les électrodes métalliques de ces condensateurs
15 sont bien entendu déposées sur la matière céramique avant le frittage. Par conséquent, ceci nécessite d'utiliser des électrodes en métaux précieux tels que le platine, le palladium, l'or ou leurs alliages. Ces électrodes sont généralement déposées par sérigraphie à l'aide d'un écran de soie. Mis à part le coût élevé des électrodes
20 desdits condensateurs, il est important que les matériaux utilisés n'aient pas d'interaction avec la céramique au cours du frittage et qu'il ne se produise aucune discontinuité dans les électrodes. Or, plus la température de frittage est élevée plus la probabilité d'obtenir de tels défauts augmente.

25 Plus récemment, il a été décrit dans le brevet américain N° 4 082 906 un condensateur céramique multi-couche dont la couche de céramique comporte au moins 50% de titanate de baryum et de

0,25% à 10% de fluorure de lithium. Une telle composition présente l'avantage d'une part d'être frittale c'est-à-dire engendrer un corps après cuisson qui soit plus dense qu'avant cuisson, et d'autre part d'avoir une température de frittage nettement moins élevée que les compositions céramiques connues auparavant, cette température étant comprise entre 750° Celsius et 1250° Celsius. Il est d'ailleurs à noter que les propriétés de telles compositions étaient déjà connues, notamment de l'article intitulé "Densification and strength of Ba Ti O₃ with LiF and MgO additives" publié dans la revue AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN - 1976, volume 55, N° 3, page 273 à 285. De telles compositions utilisent habituellement des titanates de baryum sensiblement stoechiométriques, c'est-à-dire comportant sensiblement le même nombre d'ions baryum et d'ions titane.

Or, on sait qu'habituellement les compositions céramiques à base de titanate de baryum n'utilisent pas ce corps sous une forme stoechiométrique. En effet, l'homme de l'art sait qu'habituellement la température de frittage du titanate de baryum tend à diminuer lorsque l'on met un léger excès d'ions titane par rapport aux ions baryum, ceci généralement dans des proportions de l'ordre de 2%. Inversement, il est bien connu qu'une diminution du nombre d'ions titane par rapport au nombre d'ions baryum dans le titanate de baryum conduit habituellement à une augmentation de la température de frittage. (Par température de frittage, on entend bien entendu la température ou plage de température à laquelle on obtient une densification maximum du produit).

Les compositions telles que décrites ci-dessus comportant un léger excès d'ions titane par rapport aux ions baryum permettent d'obtenir des céramiques diélectriques parfaitement utilisables pour la réalisation de condensateurs et en particulier de condensateurs céramiques multi-couches.

Compte tenu de l'art antérieur exposé ci-dessus, il a maintenant été trouvé de façon totalement inattendue, de nouvelles compositions céramiques à base de titanate de baryum et de

fluorure de lithium ayant des propriétés améliorées par rapport à celles des compositions connues jusqu'à ce jour et conservant une basse température de frittage.

5 Selon l'invention, ces compositions sont caractérisées en ce qu'elles comportent de 90% à 98,5% en poids de titanate de baryum et de 1,5% à 10% en poids de fluorure de lithium, ledit titanate de baryum ayant pour formule :

$$\text{Ba Ti O}_3 \text{ avec un rapport molaire } x = \frac{\text{Ti O}_2}{\text{Ba O}} \text{ inférieur à 1.}$$

10 Selon un mode préférentiel de réalisation, les compositions selon l'invention sont caractérisées en ce que x est inférieur à 0,99 et de préférence compris entre 0,98 et 0,97.

On a constaté en effet de façon totalement surprenante que les compositions décrites ci-dessus, bien que possédant un défaut d'ions titane par rapport au nombre d'ions baryum, permettaient
15 d'obtenir non seulement un frittage à très basse température, de l'ordre de 900° Celsius, mais que par ailleurs ces compositions possédaient des propriétés électriques tout à fait exceptionnelles comparées aux compositions pour lesquelles on a un excès d'ions titane. En particulier, lorsque x est compris entre 0,97 et 0,98 ces
20 propriétés électriques sont tout à fait exceptionnelles.

Par ailleurs, le temps nécessaire pour fritter ces compositions à une température de l'ordre de 900° C et obtenir les résultats annoncés ci-dessus est très inférieur au temps habituellement requis pour des compositions similaires.

25 De préférence, on utilisera une concentration en poids de fluorure de lithium dans les compositions de l'invention variant entre 2 et 5%.

Par ailleurs, compte tenu des propriétés de température et de temps du procédé mentionné ci-dessus, les condensateurs multicouches réalisés à l'aide des compositions selon l'invention, peuvent
30 utiliser des électrodes comportant une très forte proportion d'argent ou même utiliser de l'argent pur, ce qui conduit également à de très sérieuses économies.

En règle générale, les compositions selon l'invention seront réalisées à partir d'un mélange de titanate de baryum et de fluorure de lithium tel que défini ci-dessus, dans lequel on rajoute un liant acrylique et éventuellement un plastifiant, le mélange s'effectuant
5 dans un solvant choisi parmi les cétones, les alcools, le trichloréthylène, le benzène et ses dérivés alkylés. De préférence, on utilisera le trichloréthylène, le toluène, le xylène, l'acétone ou la méthyl-éthyl-cétone.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de
10 réalisation ci-joints donnés à titre non limitatif :

EXEMPLES 1 à 6 :

Dans un broyeur à billes, on introduit 98 grammes de titanate de baryum à stoechiométrie variable, 2 grammes de fluorure de lithium, 150 cm³ d'alcool, et 200 grammes de billes. Le mélange est
15 effectué pendant 15 heures à température ambiante. Après avoir retiré les billes, la barbotine obtenue est séchée, tamisée, et mélangée à 130 grammes de solution de latex à 3%. On obtient ainsi une pâte qui est mise sous forme de disques de diamètre 8,3
20 millimètres et d'épaisseur 0,5 millimètre. Chacune des faces de ces disques est revêtue d'une électrode en argent d'environ 10 microns d'épaisseur. Pour chacune des stoechiométries indiquées dans le tableau ci-dessous, on a réalisé une vingtaine de disques tels que décrits ci-dessus, l'ensemble de ces disques comportant du titanate
25 de baryum à stoechiométrie variable étant introduit dans un four de frittage simultanément. L'ensemble des disques est fritté à une température de 900° Celsius pendant 1 heure 30. Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau I ci-dessous :

EXEMPLE N°	1	2	3	4	5	6
Ti O ₂ /Ba O	0,94	0,97	0,98	1	1,02	1,03
d(g/cm ³)	5,15	5,50	5,43	4,11	3,48	3,48
ϵ_{20}	1363	5284	5507	2482	1160	1258
$\text{tg} \delta_{20} \times 10^4$	400	32	70	460	240	224
RI (100 V) (G Ω)	240	1000	600	500	35	30
$\Delta C/C$ en fonction de la température						
- 30°	- 2%	- 15%	- 32%	- 52%	- 35%	- 38%
+ 85°	- 14%	- 58%	- 55%	+ 18%	+ 7%	+ 9%

TABLEAU I

Dans ce tableau, d indique la densité après frittage du matériau obtenu, ϵ la constante diélectrique du matériau, tangente δ la tangente de l'angle de perte, RI la résistance d'isolement du condensateur mesurée sous 100 volts et exprimée en Giga ohms, tandis que les deux dernières lignes donnent la variation de la capacité du condensateur en fonction de la température, à - 30° Celsius et + 85° Celsius. Les mesures sont effectuées à 20° C et les mesures électriques à l'aide d'un signal de fréquence 1 KHz.

Ainsi qu'on peut le constater, pour un rapport Ti O₂/Ba O compris entre 0,97 et 0,98, les résultats obtenus sont excellents.

EXEMPLES 7 à 12 :

On effectue les mêmes préparations de disques que précédemment dans les mêmes conditions, en effectuant le frittage à la température de 930° Celsius, pendant la même durée. Toutes choses égales par ailleurs, les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau II ci-dessous :

EXEMPLE N°	7	8	9	10	11	12
Ti O ₂ /Ba O	0,94	0,97	0,98	1	1,02	1,03
d (g/cm ³)	5,05	5,60	5,65	4,90	3,60	4,01
ϵ_{20}	1213	4957	5484	3688	2167	3158
$\tan \delta_{20} \times 10^4$	1450	70	139	319	606	390
RI(100V)G Ω	24	1300	600	26	40	19
Variation de $\Delta C/C$ en fonction de la température						
- 30°	-16%	- 15%	- 40%	- 48%	- 42%	- 45%
+ 85°	- 14%	- 50%	- 40%	+ 10%	+ 42%	+ 50%

10

TABLEAU II

Comme dans le cas des exemples précédents, on constate que les résultats obtenus pour un rapport Ti O₂/Ba O variant entre 0,97 et 0,98 sont particulièrement excellents.

EXEMPLES 13 et 14 :

15 Cet exemple montre l'influence du procédé de préparation sur les résultats de la composition céramique obtenue. On prépare comme dans le cas des exemples 1 à 6 des échantillons pour former des disques qui sont ensuite métallisés. Tous les paramètres sont identiques à ceux des exemples précédents 1 à 6 avec toutefois les

20 modifications suivantes : le rapport Ti O₂/Ba O est égal à 0,97, la température de frittage est de 930° C, pendant 1 heure 30 mn. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III ci-dessous :

EXEMPLE N°	13	14
	Préparation à l'eau	Préparation à l'alcool
$d(g/cm^3)$	4,60	5,44
ϵ 20	2252	4957
$tg \delta \times 10^4$	540	70
RI(100V) (G Ω)	2	1300
Variation de $\Delta C/C$ en fonction de la température		
- 30°	- 40%	- 15%
+ 85°	+ 28%	- 50%
Tc	+ 90°	+ 10°

TABLEAU III

Sur ce tableau, les symboles ont les mêmes significations que dans les tableaux précédents. Dans ce tableau, Tc désigne la température de Curie de la céramique obtenue. Dans le cas de l'exemple 13, on a mis la même quantité en volume d'eau que dans l'exemple 14 où l'on utilise l'alcool. Cette quantité est, ainsi que cela a été précisé plus haut, de 150 cm³. Il est très important de constater sur ce tableau que l'utilisation d'un solvant organique au lieu d'eau, pour réaliser la barbotine, donne de bien meilleurs résultats.

EXEMPLE 15 :

Cet exemple concerne la réalisation d'un condensateur multicouches comportant 20 couches diélectriques actives et réalisé selon la technique bien connue telle que décrite par exemple dans le brevet américain 4 082 906. La préparation de la composition diélectrique s'effectue comme dans le cas des exemples 1 à 6, avec

toutefois un rapport $\text{Ti O}_2/\text{Ba O}$ égal à 0,98, une température de frittage de 930°C , pendant 1 heure 30 mn. On prend 1 kg de mélange Ba Ti O_3 et LiF tel que décrit ci-dessus auquel on ajoute 675 g de trichloréthylène, 460 g d'une solution organique à 20% d'un
5 liant acrylique et 15 g de plastifiant à base de dibutylphtalate. L'ensemble est mélangé dans un broyeur à billes pendant 15 heures. La barbotine obtenue est coulée ensuite sur un support. L'épaisseur de diélectrique déposée avant frittage est de 38 microns, l'épaisseur de chaque couche diélectrique après frittage étant d'environ 30
10 microns. On réalise un condensateur multi-couches constitué d'une alternance de 20 feuilles diélectriques telles que définies ci-dessus et d'encre métallique déposée à l'aide d'un écran de soie à base d'un mélange de 10% en poids de palladium et 90% en poids d'argent. Les électrodes superficielles sont bien entendu comme cela est couram-
15 ment pratiqué dans la technique, recouvertes d'un certain nombre de couches diélectriques telles que définies ci-dessus qui sont inactives dans le fonctionnement du condensateur mais qui ont un rôle de protection de celui-ci. Les conditions de frittage du condensateur sont celles qui ont été définies plus haut. Les résultats obtenus sont
20 mentionnés dans le tableau IV ci-dessous :

EXEMPLE N°	15
Capacité	289 nF
ϵ 20	9000
$\text{tg } \delta \times 10^4$	140
RI(100V)	90 G Ω
Variation $\Delta C/C$ en fonction de la température	
- 30°	- 45%
+ 85°	- 59%
Tc	+ 25°C

TABLEAU IV

Il est à noter que dans ce tableau, la tangente de l'angle de
perte a été mesurée sous 1 volt efficace à 1 KHz.

On constate donc que les résultats obtenus sur des condensateurs du type disques sont également obtenus avec des condensateurs multi-couches. Ceux-ci possèdent les mêmes propriétés inattendues que les condensateurs disques précédemment testés.

EXEMPLES 16 à 22 :

Les exemples ci-dessous montrent l'influence de la variation de la proportion de fluorure de lithium et donc de titanate de baryum dans la composition selon l'invention. Les compositions céramiques sont préparées comme dans le cas des exemples 1 à 6 avec un rapport $\text{Ti O}_2/\text{Ba O}$ égal à 0,97 et une température de frittage de 930° C. Comme dans le cas de tous les exemples précédents, sauf l'exemple 15, les tests électriques sont effectués sur des condensateurs disques. Les résultats obtenus sont consignés

dans le tableau V ci-dessous :

EXEMPLE N°	16	17	18	19	20	21	22
% LiF	0,5	1	1,5	2	3	5	10
d(g/cm ³)	3,89	3,93	4,71	5,60	5,58	5,49	4,96
ϵ_{20}	1229	1123	2262	4957	6548	5909	2104
tg $\delta 10^4$	180	128	180	70	40	45	218
RI(100V)G Ω	0,7	0,15	3,5	1300	700	450	30
Variation de $\Delta C/C$ en fonction de la température							
- 30°	- 20%	- 15%	- 15%	- 15%	- 27%	- 20%	- 28%
+ 85°	+ 4%	0	- 15%	- 50%	- 60%	- 62%	- 36%

TABLEAU V

15 Ainsi qu'on peut le constater sur le tableau V ci-dessus, les meilleurs résultats sont obtenus pour un pourcentage de fluorure de lithium variant entre 1,5 et 10% en poids par rapport au poids de la composition totale, ces résultats étant toutefois encore nettement améliorés entre 2 et 5% en poids.

20 Les résultats indiqués dans ce tableau montrent qu'une concentration de l'ordre de 3% en fluorure de lithium apporte le meilleur compromis dans le cas de réalisation d'un condensateur.

REVENDICATIONS

1. Composition céramique diélectrique, caractérisée en ce qu'elle comporte de 90% à 98,5% en poids de titanate de baryum et de 1,5% à 10% en poids de fluorure de lithium, ledit titanate de baryum ayant pour formule :

5 Ba Ti O^3 avec un rapport molaire $x = \frac{\text{Ti O}_2}{\text{Ba O}}$ inférieur à 1.

2. Composition céramique selon la revendication 1, caractérisée en ce que x est inférieur à 0,99.

3. Composition céramique selon la revendication 1, caractérisée en ce que x est supérieur ou égal à 0,97 et inférieur ou égal à 10 0,98.

4. Composition céramique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comporte de 2 à 5% en poids de fluorure de lithium.

15 5. Composition céramique selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comporte environ 3% en poids de fluorure de lithium.

20 6. Condensateur céramique multi-couches comportant une pluralité d'électrodes en matériau électriquement conducteur, séparées par une pluralité de couches diélectriques céramiques, deux électrodes successives étant séparées par au moins une couche diélectrique, les électrodes de rangs pairs et de rangs impairs étant respectivement connectées électriquement entre elles, caractérisé en ce que la composition céramique est conforme à l'une des revendications 1 à 5.

25 7. Procédé pour la fabrication d'une composition céramique selon des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à introduire à sec les éléments de ladite composition dans un solvant organique, en l'absence d'eau, et à mélanger intimement lesdits composants pendant une durée suffisante pour 30 obtenir une barbotine homogène.

8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi parmi les alcools, les cétones, le benzène et ses dérivés alkylés et le trichloréthylène.