



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 205 426

Int.Cl.³ 3(51) C 04 B 35/46

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 04 B/ 2340 334

(22) 13.10.81

(44) 28.12.83

(71) AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR; DD;

(72) GESEMANN, HANS-JUERGEN, DR.-ING. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) ADW DER DDR, ZI FUER FESTKOERPERPHYSIK UND WERKSTOFFFORSCHUNG, PATENTB., 8027 DRESDEN,
HELMHOLTZSTR. 20

(54) DIELEKTRISCHER KERAMISCHER WERKSTOFF

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik/Elektronik und betrifft einen dielektrischen keramischen Werkstoff für Keramikkondensatoren und Dickschichtpasten. Ziel der Erfindung ist es, eine Qualitätsverbesserung und eine Kostensenkung zu erreichen. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff mit niedriger Sintertemperatur zu entwickeln, der eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, dabei einen geringen Gehalt seltener Oxide aufweist und bei dessen Herstellung nur kurze Reaktionszeiten erforderlich sind. Die Aufgabe ist nach der Erfindung mit einem Werkstoff gelöst, dessen Grundzusammensetzung innerhalb des Gebietes ABCD der ternären Mischung $\text{PbTiO}_3 - \text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3 - \text{XZO}_3$ ($\text{E} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $\text{Z} = \text{Sn}, \text{Zr}$) liegt. Das Gebiet ist wie folgt abgegrenzt:

	PbTiO_3	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3} \text{W}_{1/3})\text{O}_3$	XZO_3
A	0,8	0,2	—
B	0,2	0,8	—
C	0,2	0,6	0,2
D	0,6	0,2	0,2

Dielektrischer keramischer Werkstoff

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik/Elektronik und betrifft einen dielektrischen keramischen Werkstoff, welcher als Dielektrikum für Keramik Kondensatoren, vorzugsweise für Keramikvielschichtkondensatoren, und auch als Wirksubstanz für Dickschichtpasten, die zum Drucken von Kondensatoren eingesetzt werden, anwendbar ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Realisierung von Kondensatoren im Rahmen der Mikroelektronik werden in steigendem Maße dielektrische keramische Werkstoffe mit niedrigen Sintertemperaturen benötigt. Die niedrige Sintertemperatur ist bedeutungsvoll für Einbrennpasten der Dickschichttechnik aber auch für Vielschicht- oder Monolithkondensatoren. Im letzten Falle vor allem für eine Pd-Substitution beim Elektrodenmaterial und für eine vereinfachte Herstellungstechnologie. Niedrig sinternde dielektrische Werkstoffe werden zur Zeit so hergestellt, daß keramische Pulver verschiedener Zusammensetzung in eine Glassubstanz mit niedrigem Schmelzpunkt eingebettet werden. Mit diesen Glaskeramiken erreicht man DK-Werte von 20 bis 1200 im besten Falle von 2000 wobei mit steigender DK Qualitätsabstriche in Bezug auf Haftbarkeit u.a. erfolgen müssen. Zur Realisierung sehr hoher DK-Werte für große Volumenkapazitäten sind Glaskeramiken nicht verwendbar. Dielektrische Werkstoffe mit niedriger Sintertempe-

ratur und DK-Werten ab 3000 können nur aus kombinierten Ferroelektrika, die im Perowskit-Typ kristallisieren, aufgebaut werden. Teilweise werden auch Antiferroelektrika mit eingesetzt. Die Zahl der möglichen Werkstoffsysteme mit hoher DK ist durch die Forderung nach einer niedrigen Sintertemperatur stark eingeengt. Außerdem besitzen diese Werkstoffe den Nachteil eines hohen Preises durch den Einsatz sehr seltener Oxide (WO_3 und Nb_2O_5). Einer dieser bekannten Werkstoffe besteht aus $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ -Pb ($\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2}$) O_3 und kommt zwar ohne Nioboxid aus, enthält aber immer noch etwa 18 % WO_3 und liegt mit der Sintertemperatur von etwa 1000 °C bereits an der oberen Grenze. Die Dielektrizitätskonstante ist nur 4000. Weiterhin sind zur Vorbildung der Verbindungen Reaktionszeiten von 8 Stunden notwendig, was für praktische Zwecke als ungeeignet anzusehen ist.

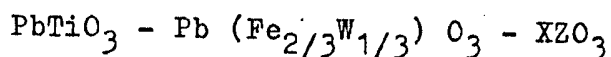
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Schaffung von Voraussetzungen für die Herstellung eines hochwertigen und kostengünstig herstellbaren dielektrischen keramischen Werkstoffs.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Werkstoff mit niedriger Sintertemperatur zu entwickeln, der eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, dabei einen geringen Gehalt seltener Oxide aufweist und bei dessen Herstellung nur kurze Reaktionszeiten zur Vorbildung der Verbindungen erforderlich sind.

Diese Aufgabe ist nach der Erfindung mit einem dielektrischen keramischen Werkstoff gelöst, dessen Grundzusammensetzung innerhalb des Gebietes ABCD der ternären Mischung



liegt, wobei X eines oder mehrere der Elemente Ca, Sr, Ba und Pb und Z das oder die Elemente Sn und Zr sind und wobei für

ABCD folgende Koordinaten im Dreistoffkoordinatensystem fest-
liegen:

	PbTiO_3	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	XZrO_3
A	0,8	0,2	-
B	0,2	0,8	-
C	0,2	0,6	0,2
D	0,6	0,2	0,2

Vorzugsweise liegt die Grundzusammensetzung des Werkstoffs
innerhalb des Gebietes EFGH, wobei folgende Koordinaten die
Grenze bilden:

	PbTiO_3	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	XZrO_3
E	0,6	0,35	0,05
F	0,35	0,6	0,05
G	0,35	0,47	0,18
H	0,47	0,35	0,18

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung enthält
der Werkstoff den Curiepunkt abflachende Zusätze in einer
Menge bis zu 2 Gew.%, wie z.B. MgO oder Sb_2O_3 . Außerdem kann
der Werkstoff bis zu 2 Gew.% Dotierungen zur Senkung des Ver-
lustfaktors oder zur Erhöhung der Gleichspannungsfestigkeit
enthalten, insbesondere MnO_2 , NiO und ZnO . Schließlich kön-
nen in dem Werkstoff zusätzlich Gläser in einer Menge von
1 bis 15 Mol% enthalten sein.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist nachstehend an einem Ausführungsbeispiel
näher erläutert.

Aus den Rohstoffen Pb_3O_4 , TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , SrCo_3 und SnO_2
wird eine Mischung eingewogen, die folgender Bruttozusammen-
setzung entspricht:

50 Mol %	Pb (Fe _{2/3} W _{1/3}) O ₃
39 Mol %	PbTiO ₃
11 Mol %	SrSnO ₃

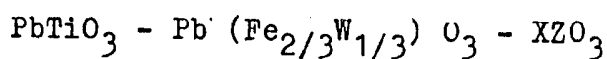
Die Mischung wird bei 850°/2 Std. verglüt und danach in einer Trommelmühle 30 Std. feingemahlen. Nach Anfeuchtung des Produkts mit 4 % Wasser werden Tabletten mit einem Druck von 200 MPa gepreßt. Diese sintern bei 950°/1 Std. Haltezeit völlig dicht. Nach der Kontaktierung mit Hilfe eines Einbrennsilbers (400 °C) können an den Scheiben die dielektrischen Daten gemessen werden

DK (20 °C, 1 kHz)	3000
tan δ (20 °C, 1 kHz)	250 · 10 ⁻⁴
Isolationswiderstand	> 10 ¹² Ω

Hervorzuheben ist auch der Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten; im Bereich von - 25 °C bis + 85 °C beträgt die Änderung nur 25 %.

Erfindungsanspruch

1. Dielektrischer keramischer Werkstoff, gekennzeichnet dadurch, daß seine Zusammensetzung innerhalb des Gebietes ABCD der ternären Mischung



liegt, wobei X eines oder mehrere der Elemente Ca, Sr, Ba und Pb und Z das oder die Elemente Sn und Zr sind und wobei für ABCD folgende Koordinaten im Dreistoffkoordinatensystem festliegen:

	PbTiO_3	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	XZO_3
A	0,8	0,2	-
B	0,2	0,8	-
C	0,2	0,6	0,2
D	0,6	0,2	0,2

2. Dielektrischer keramischer Werkstoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß seine Zusammensetzung innerhalb des Gebietes EFGH liegt, wobei folgende Koordinaten die Grenze bilden:

	PbTiO_3	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	XZO_3
E	0,6	0,35	0,05
F	0,35	0,6	0,05
G	0,35	0,47	0,18
H	0,47	0,35	0,18

3. Dielektrischer keramischer Werkstoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er den Curiepunkt abflachende Zusätze in einer Menge bis zu 2 Gew.% enthält, wie z.B. MgO oder Sb_2O_3 .
4. Dielektrischer keramischer Werkstoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er bis zu 2 Gew.% Dotierungen zur Senkung des Verlustfaktors oder zur Erhöhung der Gleichspannungsfestigkeit enthält, insbesondere MnO_2 , NiO , ZnO .

5. Dielektrischer keramischer Werkstoff nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Senkung der Sintertemperatur zusätzlich Gläser zugegeben sind, deren Anteile 1 bis 15 Mol % betragen.