

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 35/468

C04B 35/628 H01G 4/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98804246.0

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252782A

[22]申请日 1998.2.12 [21]申请号 98804246.0
[30]优先权

[32]1997.2.18 [33]US [31]08/801,450
[32]1997.2.20 [33]US [31]08/801,406
[32]1997.5.5 [33]US [31]60/045,633
[32]1997.9.4 [33]US [31]08/923,680

[86]国际申请 PCT/US98/02849 1998.2.12

[87]国际公布 WO98/35920 英 1998.8.20

[85]进入国家阶段日期 1999.10.15

[71]申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 斯蒂芬·A·科斯坦蒂诺
罗伯特·A·哈德
斯利德哈·维尼加拉

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所
代理人 巫肖南

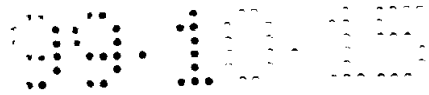
权利要求书 5 页 说明书 17 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 可分散的涂有金属氧化物的钛酸钡材料

[57]摘要

具有含除钡或钛之外的金属的氧化物、水合的氧化物、氢氧化物或有 机酸盐的涂层的钛酸钡基颗粒,其中至少 90%的所述颗粒在经高剪切分散时,其颗粒尺寸小于 0.9 μm ,该颗粒可用于制造高击穿电压的多层陶瓷电容器的薄的、细颗粒的介电层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 具有含除钡或钛之外的金属的氧化物、金属的水合氧化物、金属的氢氧化物或金属有机酸盐的涂层的钛酸钡基颗粒，其中至少 90% 的所述带有
- 5 涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.9\mu\text{m}$ 。
 2. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其初级颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 。
 3. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其初级颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。
 4. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其初级颗粒尺寸小于 $0.4\mu\text{m}$ 。
 5. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其初级颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。
 - 10 6. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其初级颗粒尺寸小于 $0.2\mu\text{m}$ 。
 7. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中所述的带涂层的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 4。
 8. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中所述的带涂层的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 3。
 - 15 9. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中所述的带涂层的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 2.5。
 10. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中当所述颗粒用高剪切混合分散时，至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $0.8\mu\text{m}$ 。
 11. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中当所述颗粒用高剪切混合被分
 - 20 散时，至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $0.7\mu\text{m}$ 。
 12. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中当所述颗粒用高剪切混合被分散时，至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 。
 13. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中当所述颗粒用高剪切混合被分散时，至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。
 - 25 14. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中当所述颗粒用高剪切混合被分散时，至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $0.4\mu\text{m}$ 。
 15. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中当所述颗粒用高剪切混合被分散时，至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。
 16. 权利要求 1 的钛酸钡基颗粒，其中基本上全部所述颗粒为等轴的
 - 30 或球形的。
 17. 含至少 50% 重量的权利要求 1 的所述带涂层的颗粒的稀浆、分散体



或浆料。

18. 权利要求 17 的浆料, 它还含 3-20%重量的粘合剂组合物, 该粘合剂组合物含溶解的或悬浮的成膜聚合物。

5 19. 含有权利要求 1 的被涂覆的颗粒及 15-35%重量的含水液体的湿饼。

20. 权利要求 19 的湿饼, 它包含防水膜, 该膜提供了这样的贮存寿命: 在 30 天后, 所述湿饼可通过高剪切混合与分散剂相混可分散成带涂层颗粒的含水分散体, 90%的该颗粒的颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

10 21. 初级颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 并具有至少一种金属的氧化物、水合氧化物、氢氧化物涂层的钛酸钡基颗粒, 所述金属选自 Li、Mg、Ca、Sr、Sc、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Co、Ni、Zn、B、Si、Sb、Sn、Y、La、Pb、Bi 或镧系元素, 其中至少 90 % 的该带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.9\mu\text{m}$ 。

22. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。

15 23. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.4\mu\text{m}$ 。

24. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。

25. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.2\mu\text{m}$ 。

26. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 4。

20 27. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 3。

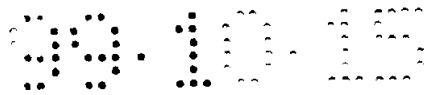
28. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 2.5。

25 29. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中当以高剪切混合分散所述颗粒时, 至少 90%的所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.8\mu\text{m}$ 。

30. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中当以高剪切混合分散所述颗粒时, 至少 90%的所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.7\mu\text{m}$ 。

31. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中当以高剪切混合分散所述颗粒时, 至少 90%的所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 。

30 32. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时, 至少 90%的所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。



33. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时, 至少 90% 的所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.4\mu\text{m}$ 。

34. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时, 至少 90% 的所述带涂层的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。

5 35. 权利要求 21 的钛酸钡基颗粒, 其中基本上全部所述颗粒为等轴或球形的。

36. 含至少 50% 重量的权利要求 21 的所述带涂层颗粒的稀浆、分散体或浆料。

10 37. 权利要求 36 的浆料, 它还含 3-20% 重量的粘合剂组合物, 该粘合剂组合物含溶解的或悬浮的成膜聚合物。

38. 含权利要求 21 的带涂层的颗粒及 15-35% 重量的含水液体的湿饼。

15 39. 权利要求 38 的湿饼, 它还包含防水膜, 该防水膜提供了这样的贮存寿命: 使所述湿饼在 30 天后通过高剪切混合与分散剂相混可分散成该带涂层的颗粒的分散体, 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。

40. 非碾磨的、带有含除钡或钛之外的金属的氧化物、金属的水合氧化物、金属的氢氧化物或金属有机酸盐的涂层的钛酸钡基颗粒, 其中在以高剪切使所述的带有涂层的未经碾磨的钛酸钡基颗粒分散时, 至少 90% 所述的带涂层的未经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.9\mu\text{m}$ 。

20 41. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 。

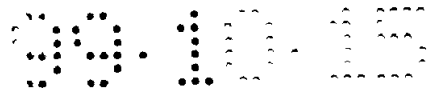
42. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。

25 43. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.4\mu\text{m}$ 。

44. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。

45. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒, 其初级颗粒尺寸小于 $0.2\mu\text{m}$ 。

30 46. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒, 其中所述带涂层的未经碾磨的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 4。



47. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中所述带涂层的未经碾磨的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 3。

48. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中所述带涂层的未经碾磨的颗粒的颗粒尺寸分布的十分位数比 D_{90}/D_{10} 小于 2.5。

5 49. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时，至少 90% 的所述带涂层的非经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.8\mu\text{m}$ 。

10 50. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时，至少 90% 的所述带涂层的非经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.7\mu\text{m}$ 。

51. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时，至少 90% 的所述带涂层的非经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 。

15 52. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时，至少 90% 的所述带涂层的非经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 。

53. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时，至少 90% 的所述带涂层的非经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.4\mu\text{m}$ 。

20 54. 权利要求 40 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中当以高剪切混合使所述颗粒分散时，至少 90% 的所述带涂层的非经碾磨的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 。

55. 权利要求 1 的未经碾磨的钛酸钡基颗粒，其中基本上所述全部的未经碾磨的颗粒为等轴的或为球形。

25 56. 含至少 50% 重量的权利要求 40 的所述带涂层的未经碾磨的颗粒的稀浆、分散体或浆料。

57. 权利要求 56 的浆料，它还含 3-20% 重量的粘合剂组合物，该组合物含溶解的或悬浮的成膜聚合物。

30 58. 含权利要求 40 的带涂层的未经碾磨的钛酸钡基颗粒及 15-35% 重量的含水液体的湿饼。

59. 权利要求 56 的湿饼，它还含防水膜，该膜所提供的贮存寿命能使



所述湿饼在 30 天后可通过高剪切混合与分散剂相混而分散成带涂层的未经研磨的颗粒的含水分散体，90%的该颗粒的颗粒尺寸小于 $1\mu\text{m}$ 。



说明书

可分散的涂有金属氧化物的钛酸钡材料

5

发明背景

以钛酸钡为基的材料的高介电常数使其适用于通常称为“MLC”的多层陶瓷电容器。MLC包含交替的介电材料和电导体材料的层。MLC的例子公开了美国专利US 3,612,963和4,435,738中。用于MLC中的常规导电体材料是Pd、Ag、Pd-Ag合金及Ni。MLC的介电层通常用本技术领域中公知的“浆料”(slip) - 高固体含量的分散体制成。这种浆料一般含被制成粉末的,以钛酸钡为基的材料及溶于水的或非水溶剂中的聚合的粘合剂。以流延或涂覆浆料而制成的粘合剂 - 经稳定化的粉末的膜经干燥而得到未经烧结的陶瓷介电层。未经烧结的各层按一定图案涂以导体材料,然后重叠在一起从而得到交替的未经烧结的陶瓷介电层和导体层的层压制件。将该叠层切成符合MLC尺寸的立方体,它经加热以烧掉有机材料,如粘合剂和分散剂,然后经烧制以便将钛酸钡材料为基的颗粒烧结,结果形成带有叠层的,致密的陶瓷介电层和导体层的电容器结构。烧结温度一般为1000-1500℃。在烧结过程中由于熔融和固结从而形成颗粒使陶瓷的电通量密度增大。即使采用颗粒生长抑制剂,MLC中的陶瓷颗粒尺寸通常也较大,比如是原初级颗粒尺寸的3-5倍。此外,在烧结过程中丝毫未消除孔隙率。一般在MLC介电层中留有2-10%的孔隙率。介电层中的这些孔洞或空隙缺陷趋于在较大颗粒尺寸的陶瓷中变大。某些严格的电容器性能,如击穿电压和DC漏电高介电厚度、颗粒尺寸及孔隙缺陷的影响。比如,认为有效的介电层需有几倍,如,至少3-5倍的颗粒厚度。因为MLC中任何一层内的缺陷对其性能是致命的,所以用足够厚的介电层来制造MLC以有效地降低陶瓷缺陷的影响,所述缺陷可能是因无序的大颗粒或孔隙引发的,它们对MLC的性能有负面影响。

随着市场对电子器件设计小型化的需求,在MLC行业中就有着对这样的陶瓷材料的需求:它将使介电介层减薄,但又不会招致与介电层厚度相关的、大颗粒和孔隙尺寸的灾难性后果。



用现有技术的方法，如煅烧或水热法生产的钛酸钡粉末具有大的颗粒及/或强烈集聚的细颗粒，它们的尺寸实质上大于 $1\mu\text{m}$ ，而且这类颗粒或团块不适于生产具有细颗粒的，超薄的，如小于 $4\text{--}5\mu\text{m}$ 的介电层。因此，提供一种适于无需进一步碾磨就可制造具有较薄的，如，小于 $4\mu\text{m}$ 的介电陶瓷层，及可接受的或优选的电性能(这包括 DC 漏电及击穿电压)的 MLC 的钛酸钡基材料是本领域中的一大进步。

发明简述

本发明提供具有涂层的，以钛酸钡为基的颗粒，该涂层含除 Ba 或 Ti 之外的金属的氧化物、金属水合氧化物、金属氢氧化物或金属的有机酸盐，其中至少 90% 的所述颗粒的颗粒尺寸，在以高剪切混合分散该经涂覆的颗粒时，小于 $0.9\mu\text{m}$ 。本文中所述的术语“以钛酸钡为基”指的是钛酸钡、具有另一种金属氧化物涂层的钛酸钡和具有通式 ABO_3 的，以钡和钛为基的其它氧化物，式中的 A 代表一种或多种二价金属，如 Ba、Ca、Pb、Sr、Mg 和 Zn，而 B 代表一或几种四价金属，如 Ti、Sn、Zr 和 Hf。本发明还提供包含本发明的这类钛酸钡基颗粒的，具有各种形态，如稀浆(slurry)、湿饼、粉末、分散体和浆料的组合物。

这类颗粒无需碾磨而易于分散成亚细微的分散体，该颗粒在制造具有亚细微颗粒尺寸和高击穿电压的薄介电层的 MLC 时是有益的。高剪切混合对于减小本发明颗粒的团块尺寸是有效的，而且它还关系到无需碾磨，如用坚硬的碾磨介质(比如棒、球或氧化锆颗粒等)冲击该颗粒就可将团块解聚成较小的，带涂层的颗粒。由于碾磨可将颗粒分成尺寸比初级颗粒尺寸小的颗粒，从而产生具有暴露的即未涂覆的表面的非等轴的颗粒，按一较佳实施方案，本发明的颗粒未经碾磨，即其特征是颗粒的大部表面被涂层包覆。按照本发明的另一特点，未经碾磨的颗粒的特征是等轴的或球状的。

本发明另一目的是提供一种制造带有金属氧化物涂层的，以钛酸钡为基的颗粒的方法，该法包括：

(a) 提供处于液体介质中的亚细微的，钛酸钡基的颗粒；

(b) 向该液体介质中加一或几种可溶的金属盐，以产生带有涂层的颗粒，该涂层包括所述金属的氧化物、水合氧化物、氢氧化物及有机酸盐。

本发明再一目的是提供一种制造处于液体介质中的亚细微的钛酸钡基颗粒的 CD 分散体的方法，该法包括使该液体介质中的钛酸钡基颗粒分散体



中的团块解聚，直至颗粒尺寸分布小于 $0.9\mu\text{m}$ 时为止。这种团块解聚最好用高剪切混合进行。

附图简述

图 1A 和 1B 是说明本发明的钛酸钡基颗粒的显微照片；被展示的颗粒具有金属氧化物涂层，其初级颗粒的尺寸为 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 。

图 2 示出了滴定曲线，它展示了分散剂对本发明的一实施方案的粘度的影响。

图 3A 和 3B 是展示本发明的一实施方案中的钛酸钡的颗粒尺寸分布的直方图，其中 3A 是用湿饼制成的该颗粒的尺寸分布，而 3B 是同样的分散体在高剪切混合后的颗粒尺寸分布。

图 4 是展示现有技术的钛酸钡颗粒的颗粒尺寸分布的直方图，该颗粒包含强结团的颗粒。

图 5A 和 5B 是展示本发明一实施方案的钛酸钡颗粒的颗粒尺寸分布的直方图，其中 5A 是用湿饼制成的分散体中颗粒尺寸分布，而 5B 是同样的分散体在高剪切混合后的颗粒尺寸分布。

对较佳实施方案的详细说明

本发明提供了具有涂层的钛酸钡基颗粒，该涂层包含金属氧化物、金属水合氧化物或金属的氢氧化物或它们的混合物，其中所述的经涂覆的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.9\mu\text{m}$ 。

这种颗粒无需碾磨就易于分散成亚细微的分散体，而这种亚细微的分散体对于制造具有亚细微颗粒尺寸及高的击穿电压的薄介电层的 MLC 是有益的。高剪切混合对减小本发明颗粒的团块尺寸是有效的，而且它还关系到无需碾磨，如用坚硬的碾磨介质、比如棒、球或氧化锆等冲击该颗粒就将团块解聚或分开为较小的带涂层的颗粒。由于碾磨可将颗粒分为较小的颗粒尺寸，从而产生带有暴露的，即未经涂覆的表面的非等轴的颗粒，所以在一较佳实施方案中，本发明的颗粒是未经碾磨的，即其以具有被涂料覆盖的主要部分表面为特征。在本发明的另一特点中，未经碾磨的颗粒的特征是其为等轴的或球形的。

这类颗粒对于提供如下的整体电容器是有用的：该电容器包括颗粒尺寸小于 $0.3\mu\text{m}$ 的陶瓷体。较佳的 MLC 具有 XTR 的电容温度系数，其介电层厚度小于 $4\mu\text{m}$ ，而介电强度至少为 $100\text{伏}/\mu\text{m}$ 。



参照扫描电镜显微照片，如参照图 1 所示的照片，很容易确定本发明颗粒的初级颗粒尺寸。虽然可以理解的是，本发明的颗粒包括各种尺寸的初级颗粒，但按本发明的一优选方面，包有金属氧化物的，钛酸钡基的颗粒的初级颗粒尺寸，如平均初级颗粒尺寸小于 $0.6\mu\text{m}$ 。按本发明另一优选方面，该颗粒具有小于 $0.5\mu\text{m}$ 或更小，而更好是小于 $0.4\mu\text{m}$ 的初级颗粒尺寸。在本发明的更为优选的方面，该颗粒具有小于 $0.3\mu\text{m}$ 或更小的初级颗粒尺寸，而在某些情况下更好是具有小于 $0.2\mu\text{m}$ 的尺寸。

本发明的颗粒除以初级颗粒的形态存在外还可以，比如初级颗粒的聚集体和/或初级颗粒聚集体的团块的形态存在。SBM 对于鉴定初级颗粒，初级颗粒聚集体及初级颗粒聚集体团块中的尺寸分布是无效的。因此，颗粒尺寸分布，如通过光散射技术所作的分析是鉴定本发明的钛酸钡基颗粒的颗粒尺寸特征的优选方法，但条件是为分析所作的准备不包括改变聚集的或团块的颗粒分布的处理，如不包括因超声波处理、高剪切或碾磨而产生的团块分解。因此，本文所用的术语“颗粒尺寸”指的是初级颗粒、初级颗粒聚集体和聚集体团块的尺寸。有一种简便的自动的光散射技术采用了 Horiba LA-900 激光散射颗粒尺寸分析仪或类似装置。这类分析一般体现颗粒的不连续尺寸的，按出现频率规范化的体积份额，所述颗粒包括以图 3-5 中的直方图所示的，分 10 组的，如以十分位数(decile)表示的初级颗粒，聚集体和团块。按本发明的较佳特点，至少 90% 的包有金属氧化物的钛酸钡颗粒的颗粒尺寸小于 $0.8\mu\text{m}$ 或更小，而更好的是小于 $0.7\mu\text{m}$ 。按本发明一甚佳的特点，至少 90% 的颗粒的颗粒尺寸小于 $0.5\mu\text{m}$ 或更低，而更好的是小于 $0.3\mu\text{m}$ 。

颗粒尺寸分布的特征包括最大颗粒的十分位数中的最小颗粒尺寸 D_{90} ，代表中等直径的 D_{50} 及最小颗粒的十分位数中的最大颗粒尺寸 D_{10} 。 D_{90}/D_{10} 之比是便于确定颗粒尺寸分布曲线宽度的特征。按本发明的各种特点，颗粒尺寸分布是狭窄的，较好是 D_{90}/D_{10} 小于 4，更好是小于 3，在某些情况下甚至小于 2.5。

本文所用的术语“分散体”指的是悬浮于液体介质中的固体颗粒的两相体系。在一较佳实施方案中，分散体的稳定性，即其抗沉降的能力可因使用分散剂而提高。可用于含水系统中的分散剂是一种带电的，水可溶的聚合物，如聚丙烯酸。

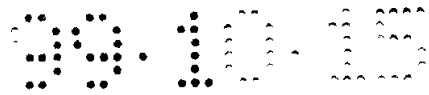


除去上、下文中已明确的之外，本文中所用的术语“金属氧化物”仅用于表述金属氧化物、金属氢氧化物，水合的金属氧化物和金属的有机酸盐。这类有机酸盐可通过，比如在为烧掉陶瓷粘合剂和/或烧结陶瓷而进行的加热期间发生的热分解，而转变成氧化物或氢氧化物。

5 本文中使用的术语“高剪切混合”指的是在液体介质中的混合，它提供足够的能量将本发明的带涂层的颗粒的团块分成较小的颗粒而无需固体介质如棒、圆柱体或坚硬的球形介质、如氧化锆球的冲击。坚硬的介质用于某些高剪切混合设备中，其中小尺寸的介质用于形成剪切而不是冲击。虽然高剪切混合可用下文所述的设备进行，但在高剪切混合中精确限定用于使各团块分开的力是困难的。

10 本文所用的术语“钛酸钡基”指的是钛酸钡、具有其它金属氧化物涂层的钛酸钡及以钡为基的其它氧化物和具有通式结构 ABO_3 的钛酸盐，其中 A 代表一或几种二价金属，如钡、钙、铅，锶、镁和锌，而 B 代表一或几种四价金属，如钛、锡、锆和铪。优选的钛酸钡基材料具有 $Ba_{(1-x)}A_xO \cdot Ti_{(1-y)}B_yO_2$ 的结构，其中 x 和 y 的范围为 0-10，A 代表除 Ba 之外的一或几种二价金属，如 Pb、Ca 或 Sr，B 代表一或多种除 Ti 之外的四价金属，如 Sn、Zr 和 Hf。其中存有作为杂质的其它金属，x 和 y 的值将很小，如小于 0.1。在其它的情况下，可加入其它金属以产生可被明显鉴别的化合物，如钛酸钡-钙、钛酸钡-锶、钛酸-锆酸钡等。在其中 x 和 y 为 1 的另一情况下 Ba 或 Ti 可被价位适宜的其它金属取代，以便产生如钛酸铅或锆酸钡之类的化合物。在另一情况下，该化合物有多处的 Ba 或 Ti 被局部取代。这种多次被局部取代的化合物的例子以下式表示： $Ba_{(1-x-x'-x'')}Pb_xCa_xSr_{x''}O \cdot Ti_{(1-y-y'-y'')}Sn_yZr_yHf_{y''}O_2$ ，其中 x、x'、x''，y、y'和 y''各 ≥ 0 ，而且 $(x+x'+x'') < 1$ ， $(y+y'+y'') < 1$ 。在很多情况下，该钛酸钡基材料将具有钙钛矿结晶结构。在 25 很多情况下，该钛酸钡材料具有钙钛矿结构是可取的。

现已发现，当经水热作用而产生的钛酸钡颗粒经常规干燥而成为粉末时，这些颗粒形成相当强固地结团的、用简单的高剪切碾磨不能有效地使之分开的颗粒。因此，用具有亚细微初级颗粒尺寸的干的，结团的钛酸钡粉末制成的分散体需长时间的冲击碾磨以产生微米级的颗粒及需要长时间的更强的碾磨以产生亚细微颗粒。相反，具有亚细微初级尺寸的，本发明 30 组合物中的结团的涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒，无论是以湿态的，如



稀浆，湿饼，分散体或浆料，还是以令人惊讶的干粉态的，都能通过适度的对含有这种颗粒的分散体的高剪切混合作用被分解成亚细微尺寸范围的带涂层的颗粒。

5 体现于本发明各种特点中的钛酸钡基颗粒可用未经干燥，而至少在直至带有金属氧化物涂层时仍保持湿态的，经水热作用产生的钛酸钡颗粒制成。可取的是，将该经水热作用产生的钛酸钡基颗粒保持在含水稀浆中，直至带有金属氧化物涂层为止。亚细微的，钛酸钡基颗粒可用，如，公开于美国专利 4,832,939、4,829,033 及 4,863,833 中的水热法产生。按这种水热法，一般将过量的，如最多约 20 摩尔百分比的过量的氢氧化钡水溶液加于水合的氧化钛稀浆中，然后一般加热到 100-200 °C 的温度范围，结果形成具有钙钛矿结晶结构的亚细微颗粒。颗粒尺寸及其分布可通过控制工艺变量，如稀浆和溶液湿度，添加速度，加热至钙钛矿形成温度的加热速度及自该温度起的冷却速度而得以控制。遵循下述结晶原理的本领域中的普通技术人员很容易确定对用于得到所需粒状产物的工艺变量的选择。15 比如，可通过相当缓慢地向保持在相当低的温度，如约 35 °C 下的稀浆加氢氧化钡来制备较大的颗粒，而通过迅速地向保持在相当高的温度下，如约 95 °C 下的稀浆加氢氧化钡则制成较小的颗粒。良好的搅动对于制备均匀的颗粒是重要的。

20 在通过对浆料热处理使钛酸钡颗粒具有钙钛矿结构后，最好洗涤该颗粒以除掉未反应的金属物料，如钡离子。洗涤用 pH10 的氨化的去离子水进行，以防钡从该颗粒中溶出。洗涤水经过滤或滗折可从已制好的颗粒中去除。洗涤周期次数可由水相中所需的纯度确定，如使低离子溶液态的稀浆具有小于 5 毫姆欧，更好是小于 1 毫姆欧的导电率的纯度确定。已发现 4-5 个洗涤周期适于将水相中的离子含量降至低水平，该水平是以不大于约 25 100 微姆欧的导电率表征的。

本发明的钛酸钡基颗粒有一涂层，它包含除钡和钛之外的至少一种金属的氧化物、水合氧化物、氢氧化物或有机酸盐。由于其很多金属盐的溶解度低而可用的有机酸包括：草酸、柠檬酸、酒石酸和棕榈酸。可以相信，这些有机酸盐在烧去粘合剂的过程中可转变为金属氧化物。最好在加强 MLC 30 的工艺或提高其性能的基础上选择金属。涂层中的金属一般选自 Bi、Li、Mg、Ca、Sr、Sc、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、Co、Vi、Zn、B、



Si、Sb、Sn、Y、La、Pb 及镧系元素。按本发明的一较佳特点，该钛酸钡颗粒含有无钡及无钛的金属氧化物涂层。当希望得到具有 X7R 介电性能的陶瓷电容器时，提供一种含有与氧化镍或氧化钴结合的掺杂物，如氧化铈、氧化钽或氧化钪的钛酸钡颗粒是有用的。当希望得到在与 1300-1600 °C 相比为相对低的温度，如 1000-1200 °C 烧结的陶瓷电容器时，提供含有促进低温烧结的掺杂物的钛酸钡颗粒是有效的。这类低温烧结助剂包括氧化铋、氧化锌、硼酸锌、钒酸锌、硼酸锂及它们的组合。在颗粒经过洗涤之后及在形成可分散的湿饼之前向该钛酸钡基颗粒中加改变介电性能及降低烧结温度的金属氧化物是可行的。通过向搅动过的钛酸钡基颗粒的稀浆加与所需涂层相适应的金属的盐，如其硝酸盐、硼酸盐、草酸盐等可产生该金属氧化物涂料。由于适宜的 pH 值，如使用氢氧化铵可促使金属氧化物沉积在涂层上。可将盐溶液作为形成单层的均匀涂层的一种盐的混合物加入，也可分别而顺序地加盐的溶液以形成各种金属氧化物层。在金属的溶解度较高的情况下，如在 Ni 和 Co 的情况下，不经再增溶则较难施加和保持氧化物涂料；因此，将这些较易溶的金属作为顶部涂层施加在易沉积的金属氧化物层上常是可取的。碱性环境还将钡的溶解减至最少，因而易提供含有无钡和无钛的金属氧化物的涂层。准备用于陶瓷电容器用途的颗粒的金属涂层的厚度一般小于该颗粒直径的 10%，经常是小于 20 纳米最好不大于 5-10 纳米。

涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒的稀浆可以相对低的固体含量，如 30% 重量的钛酸钡基颗粒方便地生产。对于生产 MLC 来说，较高的固体含量，如大于 30% 重量通常是可取的。因此，在准备将本发明的稀浆直接用来制造 MLC 的情况下，浓缩稀浆，如通过过滤去掉水而浓缩至至少含 40% 的固体，或至少含 50% 的固体而更好是至少含 55% 重量的固体是有效的，而在某些情况下甚至浓缩到至少含约 60% 或 75% 重量的本发明的颗粒则尤为可取。在某些情况下希望通过溶剂替换，用有机液相，如醇来替代水相。可向浓缩的稀浆中加分散剂和粘合剂以提供一种钛酸钡基颗粒的浆料或稳定的分散体。

在将金属氧化物涂料施于经水热作用而产生的钛酸钡基颗粒上之后，可洗涤此稀浆，而稀浆中的水份可被减少，从而提供一种浓的浆，湿饼或粉末，如湿的或干的粉末。此外还可用分散剂处理浆料、湿饼或粉末以产



生分散体，或还可用粘合剂及其它添加剂处理以产生一种浆料。最好借助于能避免或至少将强烈结团的颗粒减至最小的方法，如煅烧来去除水。因为某些金属氧化物未经煅烧或干燥，所以它们会保持水合的金属氧化物的形态。若不保持于接近金属氧化物的最小溶解度点时的 pH，则它们可被溶解。比如，若不将 pH 保持在接近 10 时，氧化镍或氧化钴是稍可溶的。因此，为保持正常的被涂覆的颗粒，本发明组合物中的含水组份的 pH 最好保持在 9-11 的范围内。

稀浆也可以，比如通过过滤被浓缩，以便产生固态的湿饼，即一种含涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒及液体的不流动的固体。含水的湿饼可为固态，它含至少约 60%重量的，与一种水溶液混合的固体，如，在一连续的液相中颗粒的固体质量为约 60%。较好地是，湿饼含至少 65%重量的颗粒，更好是含至少 70%重量的颗粒。湿饼最多可含约 85%的颗粒，较好是含约 80%重量的颗粒，或在某些情况下含低到 75%重量的颗粒则更为可取。在含水的湿饼中，水溶液的 pH 值应为大于 8，以抑制金属溶解。较好的 pH 为 8-12，更好是 9-11。这种用钛酸钡基颗粒制成的湿饼是一种胶体状的分散体前体。即，该湿饼，比如，可通过与分散剂混合而分散。需要少量的，若有的话，辅助的液态介质将湿饼从固态转为流态的分散体。

至少在含水湿饼的情况下，只要该饼保有至少 15%重量，更好是至少 20%重量或更高，甚至更好是至少 25%重量的水份，则该饼中的颗粒长期保持弱结团状态。

本发明的一较佳实施方案提供了可贮存和可运送的湿饼。这种具有长的贮藏寿命的湿饼被封闭在防水层 (moisture barrier) 中以抑制水份的损失，这种损失会促进强烈结团的颗粒形成，这种颗粒是不易分解的。这种防水层，如聚乙烯袋，或涂有聚乙烯纤维的桶可提供长的贮藏寿命，如至少一天或更长如 3 天，更好是至少 30 天，甚好是至少 90 天。

本发明的固体湿饼无需加大量含水流体，仅向其中加分散剂就很容易地将其转变为流态的分散体。虽然可向该饼加流体，但将固态饼转变成流体的分散体所需的分散剂的量是极少的，比如，一般小于钛酸钡基材料重量的 2%重量。在某些情况下，不需要除分散剂的流体体积之外的辅助流体来将湿饼转变成流态的分散体。可设想到的分散剂是聚电解质，这包括带有阳离子或阴离子官能团的有机聚合物。具有阴离子功能有机聚合物包括



羧酸聚合物，如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸；具有阳离子功能的聚合物包括聚酰亚胺，如聚乙酰亚胺和聚乙烯酰亚胺。对于很多用途而言，聚丙烯酸是较好的。虽然聚合酸族可以质子化，但最好是具有反阳离子的酸，它可避免将分散体的 pH 降低到促使钡或其它金属，如在存有掺杂物的涂层时那样，被溶解的程度。对于电容器用途而言，优选的阳离子是铵离子。在某些情况下，用掺杂物金属作聚合酸分散剂的反阳离子是有利的。无论所选的分散剂如何，本领域中的技术人员通过滴定工艺所产生的图 2 所示的曲线很易确定分散剂的适宜用量。图 2 展示了对作为所用分散剂的量的函数的分散体粘度的影响。当所选的分散剂的量是提供分散体最低粘度的量时，则分散剂的浓度可根据分散体的用途而降低，如通过稀释或与添加剂的相互反应而降低，从而使该粘度升高到不希望的高度。因此，对于多数用途而言，采用“使粘度为最小量”的分散剂量是合乎要求的，该量指的是使最终分散体的粘度在最小粘度范围内分散剂的量，而该粘度为图 2 所示的滴定曲线中的肩台 A 处的粘度。

已知准备在作电容器及进行这类测试的胶体状的分散体中所用的优选分散剂是氯化聚丙烯酸，其数均分子量为约 8000。比如，已发现 0.75% 重量的这种氯化聚丙烯酸（作为 40% 重量的水溶液）对于将湿饼转变成液态分散体是有效的。用简便的方法，如机械地将分散剂混入湿饼，可完成分散剂的加入。当采用高剪切混合时，过量的分散剂被因解聚而暴露部分的新表面积所消耗。因此，在高剪切混合过程中逐渐增加分散剂是适当的。

湿饼与稀浆、分散体、浆料和干粉的不同之处在于湿饼是不流动的固体，而稀浆，分散体和浆料是流动的液体，干粉是可流动的固体。根据其中存有的液体的量，潮湿的粉末可能流动或可能不流动。当去除较多的水时，潮粉逐渐变得较干。但应理解，不需要使干粉完全脱水。喷雾干燥、冷冻干燥和低温真空辅助干燥是优选的，提供包有金属氧化物的钛酸钡基颗粒干粉的方法，该干粉仅通过混合，如高剪切混合就能分散于含分散剂的水溶液中。因此，本发明的涂有金属氧化物的，钛酸钡基颗粒无需长时间的冲击碾磨，如冲击棒碾磨或振动碾磨就可令人惊异地分散成亚细微颗粒的分散体。与现有技术材料不同，为将颗粒尺寸减小到使本发明的涂有金属氧化物的，钛酸钡基颗粒的分散体或浆料能用于制造具有细颗粒、薄介电层及高击穿电压的电容器的程度，不需要长达数小时的高能量碾



磨。

本发明的另一目的提供一种通过使大的(大于 $1\mu\text{m}$),弱结团的涂有金属氧化物的,钛酸钡基颗粒的分散体解聚,直至基本上全部所述颗粒小于 $1\mu\text{m}$ 或更小,从而制成处于水溶液中的亚细微的,涂有金属氧化物的,钛酸钡基颗粒分散体的方法。按本发明的一优选方法,高固体含量的分散体,如含约 30-75%重量颗粒的分散体,通过与分散剂高剪切混合而被解聚。高剪切混合的最佳时间很容易用常规实验确定。高剪切混合可在离心泵解聚碾磨机中进行。如在 Siverson Machine Inc. of East Longmeadow, Massachusetts 建议的设备中进行。可用于使本发明的分散体解聚的其它设备包括公知的超级磨,胶体磨及气蚀磨(cavitation mill)。Premier Mill of Reading, Pennsylvania 推荐的超级磨具有充有介质的研磨室,在其中心轴上设有高速转盘。Premier Mill of Reading Pennsylvania 推荐的胶体磨在高速转子和固定的定子的延伸表面之间有一研磨间隙。在得自 Arde Barinco Inc. of Norwood, New Jersey 的气蚀磨中,流体经一系列迅速开及闭的室被泵送,该室使此流体增压和解压,从而产生可使颗粒解聚的高频剪切效应。所期望的是,浓缩的稀浆、分散体、湿饼、湿粉或干粉在提供用于制造本发明的高性能电容器的浆料方面有同样好的表现,而根据独特的电容器制造方式或方法,特选分散体、饼或粉末。

确定本发明的弱结团的涂有金属氧化物的,钛酸钡基颗粒的实验包括将设有四方形筛孔的高剪切筛网的 Silveson Model L4R 高剪切实验室混合器用于高剪切混合 500g 分散体试样,该分散体包括混于碱性水溶液中的 70% 重量的该被涂过的颗粒,溶液温度为 $25-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,其 pH 值要使得涂层不溶解,并且含有效量的分散剂,使经涂覆的颗粒以有效的时间解聚。分散剂的有效量是足以保持较小颗粒尺寸的,分开的团块和聚集体,而且使之不再结团的量。分散剂的有效量将根据一些因素,如颗粒尺寸,涂料的特性和分散剂的能力而变。分散剂的有效量及有效时间可用少量常规实验,通过本领域中的技术人员观察那些变量,如分散剂浓度及高剪切时间对降低颗粒尺寸分布的影响很易确定。那些变量的有效量将能使反映高剪切混合对解聚的真实影响的颗粒尺寸分析得以进行。对于大多数情况而言,已找到氨化的聚丙烯酸分散剂(数均分子量为约 8000)的有效量是颗粒和分散剂总量的 1%重量,而有效的高剪切混合时间为 1 分钟。



根据本发明的某些特点，用水热法产生的涂有金属氧化物的，钛酸钡基颗粒，如图 1 显微照片所示，其外观基本上为球形，即为等轴的，这与经琢磨的和/或煅烧转化的颗粒所共有的不规则的形状和/或成角度的表面的外观不同。这些颗粒即使在用高剪切混合减小了尺寸之后，仍基本上为球形的颗粒。偶而，基本上为球形的颗粒会结对，即成为连接的，一起生长的颗粒。但很少希望出现结对的颗粒。与非球形的经琢磨粉末相比，利用球形颗粒提供了异乎寻常的高表面积，如每 g 至少 4m^2 的 BET 表面积 (m^2/g)，或更高的，如至少 $8\text{m}^2/\text{g}$ ，或甚至约 $12\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

本发明的涂有金属氧化物的，亚细微的钛酸钡颗粒可用含水或非水的溶剂与各种粘合剂、分散剂及隔离剂一同悬浮，从而提供一种陶瓷铸造浆料。当将本发明的钛酸钡基颗粒用于制造陶瓷电容器时，它易于，比如，用氧化的聚丙烯酸分散剂，以 50-80%重量的固体含量分散于含有 5-20%重量的溶解或悬浮的，成膜的聚合物粘合剂的水溶液中，从而提供一种浆料。这种用于陶瓷工艺中的，极性的，成膜的聚合粘合剂是聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚(乙酸乙烯酯/氯乙烯)、聚丁酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯。在某些含水体系中，采用如于 US. 4, 968, 460 中所公开的(经参照已将其结合于本文中的)胶乳粘合剂，如聚丙烯酸酯、聚苯乙烯丙烯酸酯、聚丙烯晴丙烯酸酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚(丁苯二烯)的乳液是可取的。就含水体系而言，优选水不溶的聚合物或水可溶的聚合物的乳液，如聚乙

烯醇。

当优选用非水浆料时，将该钛酸钡基颗粒分散在含有溶解的聚合的粘合剂，及任选地含其它的溶解的物料，如增塑剂、隔离剂、分散剂、反萃剂、防污剂及湿润剂的有机溶剂中。常用的有机溶剂的沸点低，它包括：苯、甲基乙基酮、丙酮、二甲苯、甲醇、乙醇、丙醇、1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烷、乙酸叔戊酯、2,2,4-三乙基戊二醇-1,3-单异丁酯、甲苯、二氯甲烷、松节油与水的混合物，如甲醇/水混合物。在通常用于非水浆料的聚合材料中有聚乙烯基缩丁醛、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、纤维素聚合物，如甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、甲基羟乙基纤维素、聚丙烯、聚乙烯、硅聚合物，如聚甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷、聚苯乙烯、丁二烯/苯乙烯共聚物，聚乙烯基吡咯烷酮、聚酰胺、聚酯、聚(环氧乙烷-环氧丙烷)、聚丙烯酰胺，及丙烯酸聚合物，如聚丙烯酸钠、聚丙烯



酸甲酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)和共聚物,如甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯的共聚物。优选的丙烯酸酯聚合物是可得自 Rohm & Haas compang 的 Acryloid B-7。有机溶剂悬浮体和浆料的常用分散剂包括鲑油、玉米油、聚乙烯亚胺及氨化的丙烯酸。

- 5 含量范围为 5-20%重量的聚合粘合剂是有效的。有机介质还常含少量的增塑剂,以降低该粘合剂聚合物的玻璃转变温度(Tg)。增塑剂的挑选主要取决于必须改性的聚合物,它主要包括邻苯二甲酸酯,如邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸丁苄酯、磷酸烷基酯、聚乙二醇、甘三醇、聚环氧乙烯、羟乙基化的烷基酚、二烷基二硫代磷酸酯及聚异丁烯。

- 10 为制备有机溶剂中的分散体,从含水的钛酸钡基颗粒的湿饼中去除水份,如在 200 °C 下的真空烘炉中烘烤。再经粗筛分,如 100 目筛分去除水份。通过在有机溶剂和分散剂的混合物中使钛酸钡颗粒高剪切混合可制得有用的悬浮体。聚合的粘合剂和增塑剂可在高剪切混合之前或之后加入。
- 15 在一实施方案中,本发明的有机溶剂基的浆料含(以每 100 重量份的钛酸钡基颗粒为基准):

- 25-40 份有机溶剂,
- 2-5 份分散剂,
- 5-20 份聚合的粘合剂,
- 20 0-15 份增塑剂。

- 按普通技术人员公知的方法,可用含水的和有机溶剂基的浆料在载体表面上形成未经烧结(green)的带。比如可见 williams of page 173-197 of Ceromic Fabrication Processes. Volume 9 of Treatise on Materials Science and Technology, Acadmic Press (1976)及美国专利 US 3, 717, 487
- 25 和 4, 640, 905, 这些文献的内容经参考已经结合于本文中。

- 此外有着多种将浆料转化为薄膜,未经烧结的层及烧制成陶瓷体的方法。可以相信,通过很少的改变,如选择优选的悬浮介质和和粘合剂、稀释至所需流体粘度等,本发明的悬浮体将能在用于生产 MLC 的介电层的各种陶瓷工艺中找到用途。可通过在因由水流而移动的板上或模上(如用医用刮刀)进行喷洒、成层及可用 MLC 行业中所用的其它方法将浆料形成薄膜。当
- 30 从该膜中去除了足够的水后,产生粘性的,固态的“生”膜,它可按规定



的图形在一或二侧涂以导电材料或导电材料前体，如含细粒的铂、银、镍或铂-银合金的油墨。这种导电的油墨可含细粒的金属和陶瓷。一般将带有生膜的板叠合，如高达 250 层或更多，然后按 MLC 的尺寸切成立方体，它们经烧制以烧掉聚合的粘合剂及分散剂，再经烧结，结果形成带有细粒结构介电层的多层电容器结构。加于端部的导电金属可与交替的导电中间层连接，从而形成 MLC。

可以期望本发明的钛酸钡基颗粒的独特的颗粒尺寸特征能产生新颖的 MLC，如，产生具有含亚细微颗粒的介电层的多层 MLC。这类介电材料将有利于大大提高体积电容量。此外，可以期望 MLC 有极高的击穿电压。缺少大的，如大于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒将得以以高的，如大于 98% 的产率工业规模地生产包含多层，如大于 40 层的介电层的 MLC。可以预料本发明的颗粒适用于生产具有这样的介电陶瓷层的 MLC：其中的最大颗粒尺寸为 $0.9\mu\text{m}$ 或更小，如 $0.8\mu\text{m}$ ，甚至小到，如 $0.7\mu\text{m}$ 。本发明的另一特征提供了 X7R 电容器，它包含 20 层以上的烧结成陶瓷结构的钛酸钡基材料的介电层，其中所述的层厚小于 $5\mu\text{m}$ ，如在 $2-4\mu\text{m}$ 的厚度范围内。根据 MLC 的设计，较高的介电层数，如 250 或 500 层是可取的。薄的介电层使 MLC 具有增多了的介电层数，从而可用于具有固定层数的标准尺寸的 MLC，以便与尺寸较小的单元相适应。结果使标准尺寸的 MLC 的单元的电容量迅速提高 4-9 倍或更多。

为提供整体的 X7R MLC，用于制造介电体的颗粒最好涂有 Nb、Co、Ni 和 Mn 的氧化物。对于低的烧制能力而言，如在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下烧结，优选的金属涂料还含氧化铋。为得到厚度小于 $4\mu\text{m}$ 的超薄介电层，该颗粒的初级颗粒尺寸最好小于 $0.3\mu\text{m}$ ，如该尺寸在 $0.1-0.2\mu\text{m}$ 的范围内。超薄介电层中的细颗粒尺寸，如小于 $0.3\mu\text{m}$ 的尺寸提供了超过 100 伏/ $1\mu\text{m}$ 的优越的介电强度及低的耗散系数。这些性能提供了提高的高电容可靠性、高电压的陶瓷电容器。提供薄介电层的能力得以生产有 5-10 倍电容的标准尺寸的电容器。这种 MLC 最好包含整体的陶瓷体，如涂有金属氧化物的钛酸钡陶瓷体，2 组烧埋在所述陶瓷体中并各自向所述陶瓷体的对端延伸的指状结构的电极，及 2 个分别与在所述对端处的，与所述 2 组电极接触的接点。具有 X7R 特性的 MLC 的电容温度系数在 $-55-125\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内，该值与 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电容的差异不大于 $\pm 15\%$ 。按本发明的优选特点，X7R MLC 中的陶瓷体的颗粒大小小于 $0.3\mu\text{m}$ ，而且含 93-98% 重量的钛酸钡基陶瓷及 2-7% 重量



的其它氧化物。

下面的实施例说明本发明各方面的实施方案，但无意于以其限制本发明的范围。

实施例 1

5 本实施例说明一种制备钛酸钡基颗粒稀浆的水热处理方法，该法是用
于制备本发明的带涂层的钛酸钡基颗粒的。通过在反应器中混入约 9 份水
使 37%重量的氧氯化钛($TiOCl_2$)水溶液稀释，氢氧化铵被滴定为 pH4，从而
产生稠的白色胶体。经过滤去除可溶的氯化铵，然后用热的去离子水洗涤，
10 经再浆化产生 85 °C 的， TiO_2 的浓度为约 4.2%重量的水合氧化钛稀浆。通过
将氢氧化钡八水合物溶于 95 °C 的水中从而制成约含 25%重量氢氧化钡的溶
液。以约 9 分钟的时间将过量的氢氧化钡溶液(120 摩尔百分比)加于该氧化
钛稀浆中，然后加热至约 200 °C 的温度，结果形成具有狭窄尺寸分布的，
等轴形态的亚细微钙钛矿型钛酸钡颗粒。将此稀浆冷至 100 °C 以下，再用
15 约 400 升氨化去离子水(pH10)洗。滗去洗涤水，接着洗 4 次以上，直到洗
涤水的导电率低于 100 微姆欧为止。所得的低导电率稀浆含基本上为球形
的初级颗粒的团块状的钛酸钡颗粒，其中用 SEM 测定的典型的团块颗粒尺
寸在约 10 μm 的范围内；用 SEM 测定的初级颗粒尺寸为约 0.15 μm 。这类稀
浆是用于施加金属氧化物涂料，从而形成本发明的涂有金属氧化物的钛酸
钡基颗粒的源材料。

20 实施例 2

为说明高剪切对无金属氧化物涂层的钛酸钡颗粒的作用，将以实施例 1
中的方式生产的稀浆在压滤机中以 1000KPa (150psi) 的压降浓缩，结果产生
含约 72%重量的固体的湿饼。在混合器中，该湿饼被聚丙烯酸(平均分子量：
8000，作分散剂)分散，其用量为每 100g 钛酸钡用 0.75g 聚丙烯酸。所得
25 的分散体的颗粒尺寸分布为 D_{90} 为 1.8 μm 。用没有方筛孔的高剪切筛的，以
8000rpm 运行的 Silverson Model L4R 高剪切实验混合机处理原来得到的分
散体 1 分钟后， D_{90} 值为 2.1 μm 。

实施例 3

本实施例说明本发明的一个制备涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒的实
30 施方案。基本上按实施例 1 中的方式制取稀浆，它含约 22kg 钛酸钡颗粒及
200 升 pH10 的氨化去离子水。将溶于 2 重模(molal)的硝酸中的 1 克-摩尔



/千克(1重模)的硝酸铋溶液加于该稀浆中,其量为每100g钛酸钡用3g铋,同时加29%重量的氢氧化铵,其量要将稀浆保持在pH10。在钛酸钡颗粒上迅速形成氧化铋涂层。加了该含铋的溶液后,向涂有铋的颗粒的浆料中加草酸氢铋溶液(含过量草酸的约5%重量铋的溶液),其量为每100g钛酸钡用1.5g铋,同时加29%重量的氢氧化铵,其用量为使浆料保持于pH10。在该颗粒上迅速形成氧化铋涂层。加了含该铋溶液后,该浆料用氨水洗涤,在pH10的200升氨水中再成浆。添加溶于水中的1重模的硝酸钴溶液,其用量为100g钛酸钡用0.18g钴。在该颗粒上形成氧化钴涂层。用氨水将该稀浆洗涤数次,然后过滤,从而产生含72%重量的,处于pH9-10的连续水相中的涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒的湿饼。用氨化的聚丙烯酸,以大致与实施例2中相同的方式使该湿饼分散,从而得到该涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒的分散体,其中95%重量以上通过10 μ m目的尼龙网。这种颗粒的颗粒尺寸分布以图3A的直方图示出。颗粒尺寸分析表明:中等直径 D_{50} 为0.64 μ m, D_{10} 为0.37 μ m, D_{90} 为1.2 μ m。这种狭窄的颗粒尺寸分布以约为3的 D_{90}/D_{10} 表示。以基本上同实施例2的方式,用高剪切混合处理该分散体的样品,以降低结团颗粒的尺寸。经高剪切混合的分散体的颗粒尺寸分布以图3B的直方图表示。颗粒尺寸分析表明:中等直径降至0.28 μ m, D_{10} 为0.20 μ m,而 D_{90} 为0.46 μ m。狭窄的颗粒尺寸分布以约为2的 D_{90}/D_{10} 表示。将约1.2g的该颗粒的高固体含量分散体(70%重量的固体)注入置于多孔的石膏对模(paris mold)上方的12.5mm的塑料管中,再使之于高温室中干燥24小时。将干燥的碟片(直径12.5mm,厚2mm)与模分离,再于1125 $^{\circ}$ C下烧结2小时,以达到94%的理论密度(5.64g/cc)。该烧结成的钛酸钡基陶瓷碟片的25 $^{\circ}$ C时的介电常数为2105。以自-55 $^{\circ}$ C至125 $^{\circ}$ C时电容的热变化(TCC)表示的X7R特性在 $\pm 15\%$ 的规定范围中;TCC在-55 $^{\circ}$ C为-6.28,在125 $^{\circ}$ C时为3.45。

实施例4

该实施例对比地说明在如按现有技术可得的,用水热生产的,干的钛酸钡颗粒制备的分散体中存有强结团的颗粒。以基本上同实施例1的方式制备亚细微的钛酸钡稀浆,但该稀浆经过滤、干燥,从而得到粉末。将约22kg粉末于去离子的,氨化至pH10的水中再浆化,然后按实施例3中所述方式涂以金属氧化物涂料。压制该浆料的形成含72%重量固体的湿饼,然后



使其干燥。接着用聚丙烯酸分散剂将此涂有金属氧化物的粉末分散于水溶液中，从而产生强结团颗粒的大团块 ($>10\mu\text{m}$) 的分散体。基本上所有的钛酸钡颗粒都聚成这样的尺寸：它们被滞留在 $10\mu\text{m}$ 网目的尼龙网上。高剪切混合后，基本上全部钛酸钡颗粒都留在 $5\mu\text{m}$ 网目的尼龙网上，这表明强结团的颗粒，如粉末经干燥而结团的颗粒，促使颗粒的相当强的粒子间的结合强度结团，这些颗粒是未经高剪切解团的。颗粒尺寸分析示出了具有峰值 (约 0.3 、 1.2 及 $12\mu\text{m}$) 的三种分布状态，而 D_{10} 为约 $0.5\mu\text{m}$ ， D_{50} 约为 $6.4\mu\text{m}$ ， D_{90} 约为 $35\mu\text{m}$ (见图 4)。 D_{10}/D_{90} 为 70 的比值还成为这种很宽的颗粒尺寸分布的特征。

10 实施例 5

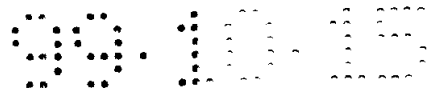
该实施例进一步说明制备本发明的涂有氧化物的钛酸钡基颗粒分散体。该涂有金属氧化物的钛酸钡颗粒的分散体用湿饼，以基本上同实施例 3 中的方式制备，并被确定为具有图 5A 中的直方图所示的颗粒尺寸分布，其中 D_{10} 为 $0.525\mu\text{m}$ 、 D_{50} 为 $1.7\mu\text{m}$ ， D_{90} 为 $4.1\mu\text{m}$ 。在 premier Mill supermill model HM-1.5 中将体积为 3.8 升 (1 加仑) 的该分散体以高剪切混合处理 45 分 (以 30 加仑/分的流量循环)；该磨机中装有涂有钇的氧化锆研磨介质，其直径为 0.65mm 。团块的颗粒尺寸为减小到如图 5B 中的直方图所示的分布，其中 D_{10} 为 $0.13\mu\text{m}$ 、 D_{50} 为 $0.19\mu\text{m}$ ， D_{90} 为 $0.36\mu\text{m}$ 。用这种分散体制成的介电陶瓷的粒度为 $0.2-0.3\mu\text{m}$ 。

20 实施例 6

该实施例说明生产本发明的涂有金属氧化物的钛酸钡基颗粒的另一实施方案。将基本上按实施例 3 的方式生产的湿饼在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 -100 千帕真空的真空烘箱中干燥 24 小时，结果得到涂有金属氧化物的钛酸钡粉末的可分散粉末。通过混合，该粉末被分散成含 72% 重量固体和 0.75% 重量氯化聚丙烯酸分散剂的水溶液。该分散体具有 D_{90} 为 $1.9\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸分布。该分散体中结团颗粒经过在 Silverson Model L4R 高剪切实验混合机中高剪切混合 1 小时，从而产生 D_{90} 为 $0.6\mu\text{m}$ 的胶状分散体。

实施例 7

该实施例对比地说明现有技术的涂有金属氧化物的钛酸钡粉末没有通过高剪切混合解开结块的能力。将得自 Degussa Comporation 的涂有金属氧化物的钛酸钡粉末，如 X7R MLC Dielectric Powder AD302L (经鉴定为其



颗粒尺寸分布为 90% 小于 $1.2\mu\text{m}$), 基本上以实施例 6 的方式分散在含有分散剂的水溶液中。该被分散的颗粒的 D_{90} 为 $1.8\mu\text{m}$ 、 D_{50} 为 $1.1\mu\text{m}$ 。在 Siverson Model L4R 高剪切实验混合器中经 1 分钟的高剪切混合后, D_{90} 和 D_{50} 均未变。在振动磨中经 2 小时高能量研磨后, D_{90} 降至 $1.2\mu\text{m}$, D_{50} 降至 $0.7\mu\text{m}$ 。

5 实施例 8

该实施例说明用本发明的钛酸钡基颗粒制取的 MLC 的性能。基本上 实施例 3 的方式制得的涂有金属氧化物的钛酸钡颗粒与聚合的粘合剂混合, 然后流延成数层厚度各异的薄膜, 该膜经干燥而成为未经烧结的生带。该生带按适当的图案涂以导电油墨、切成片, 然后叠合, 再切成小块, 于 $1125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烧制而形成 40 层陶瓷介电层的 MLC, 层厚为约 3.5 、 4.2 和 $7.2\mu\text{m}$ 。该 40 层的 MLC 的性能列于下表中, 其中 TCC 为热电容得数

40 层的 MLC 的性能

	<u>介电层厚度</u>		
	<u>$7.2\mu\text{m}$</u>	<u>$4.2\mu\text{m}$</u>	<u>$3.5\mu\text{m}$</u>
介电常数	2265	2410	2260
击穿电压	680V	520V	440V
TCC@ $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$	-2.2%	-6.2%	-15%
TCC@ $125\text{ }^{\circ}\text{C}$	-7.8%	-14%	-2.4%

由于上述实施例仅用来说明数目有限的实施方案, 所以本发明的全部范围及精神列于下面的各权利要求中。

说明书附图

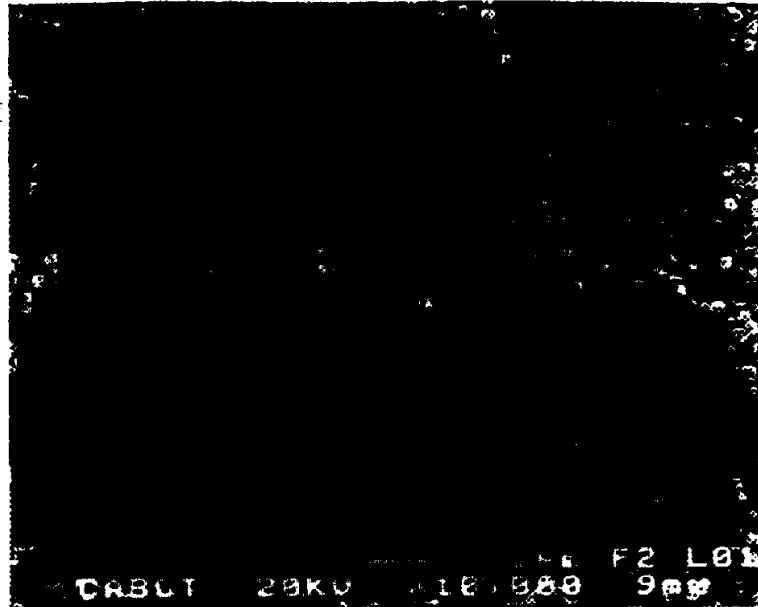


图 1A

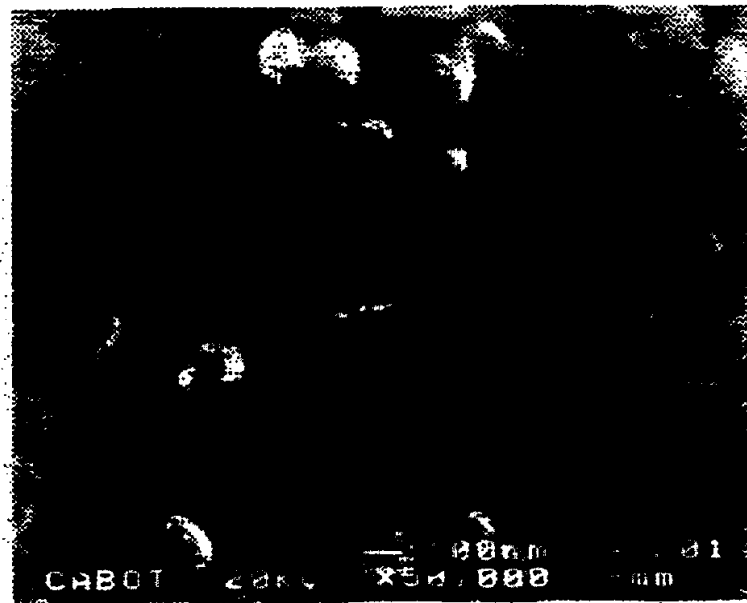


图 1B

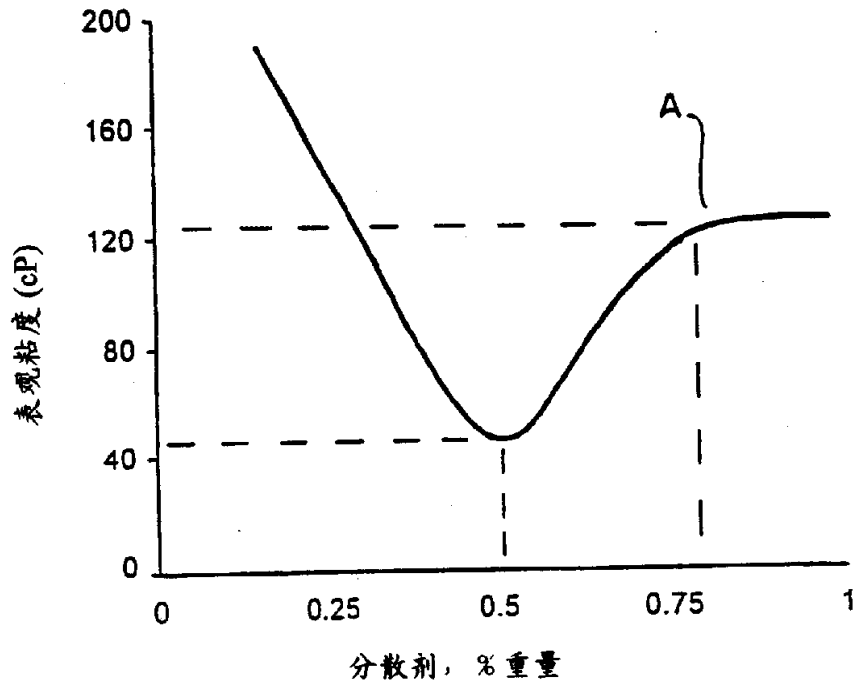


图 2

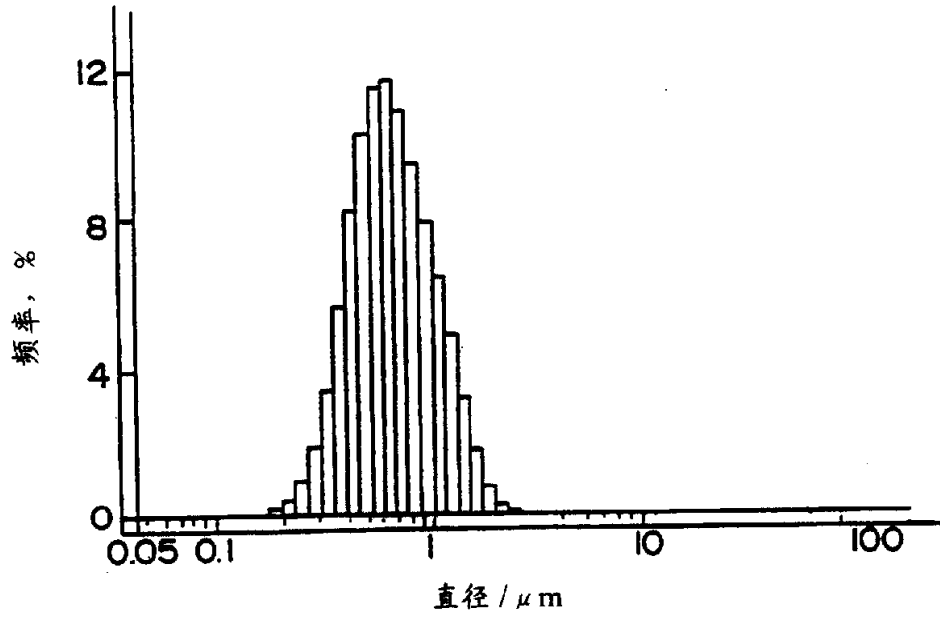


图 3A

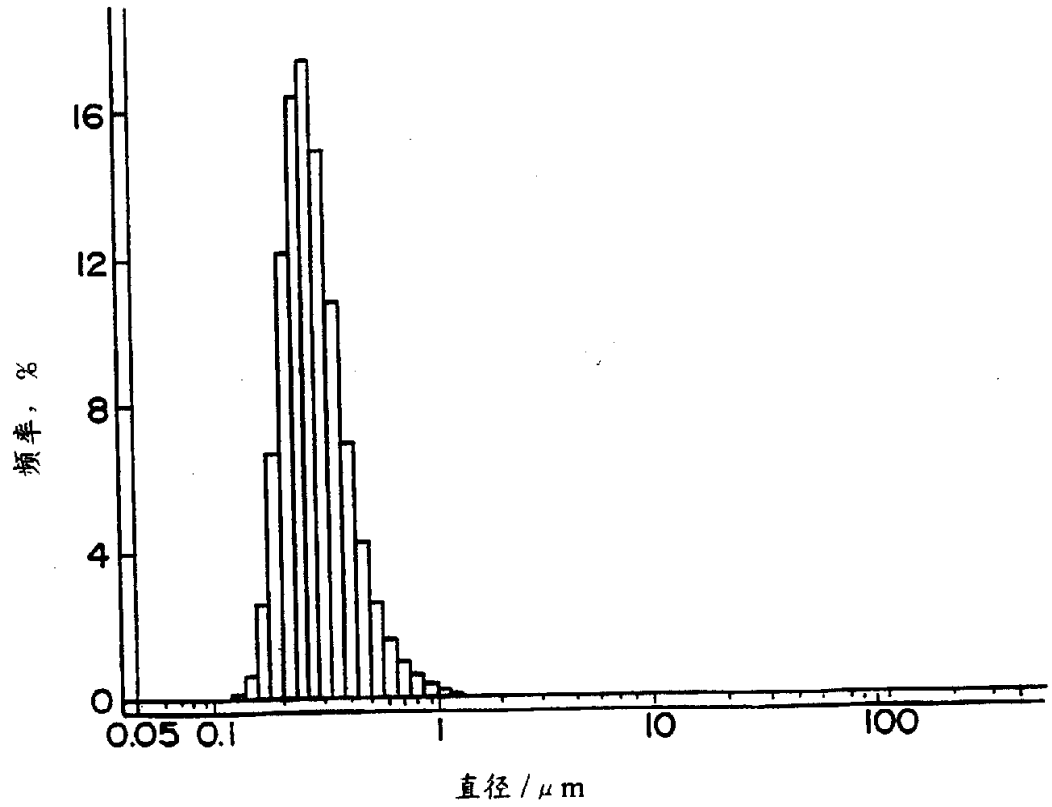


图 3B

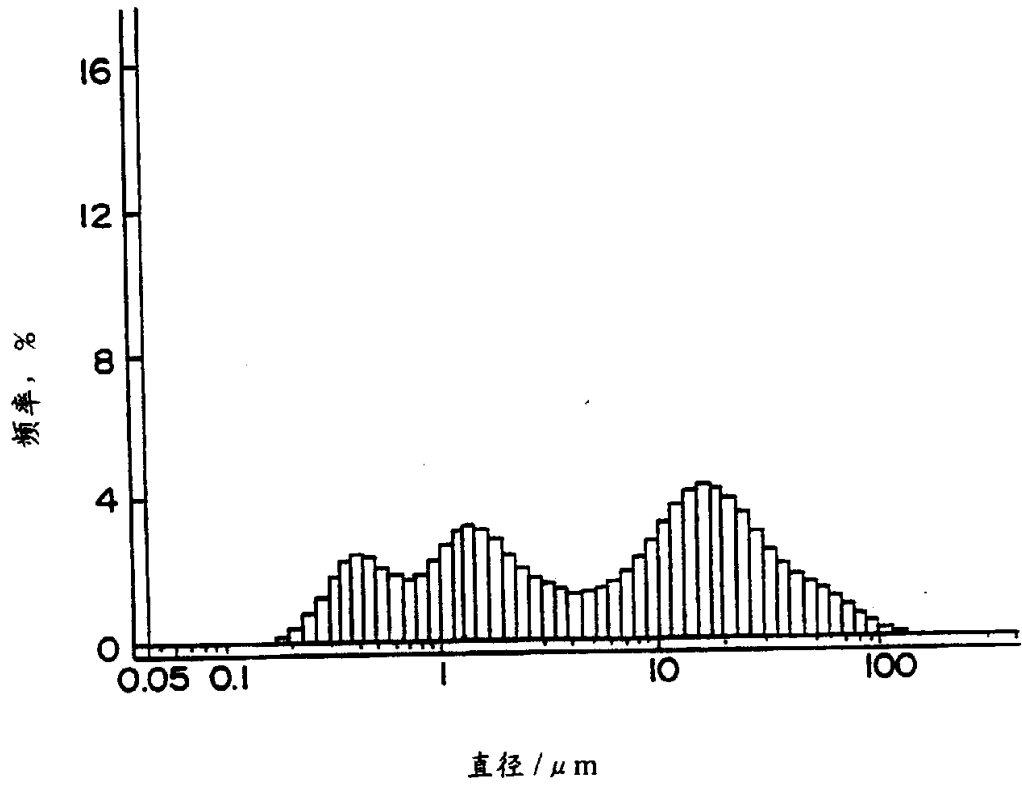


图 4

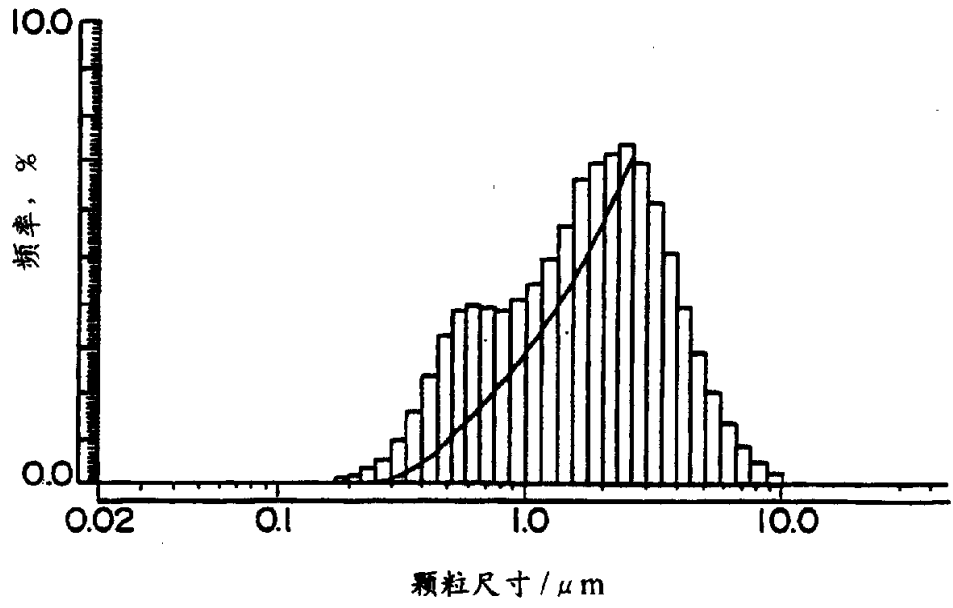


图 5A

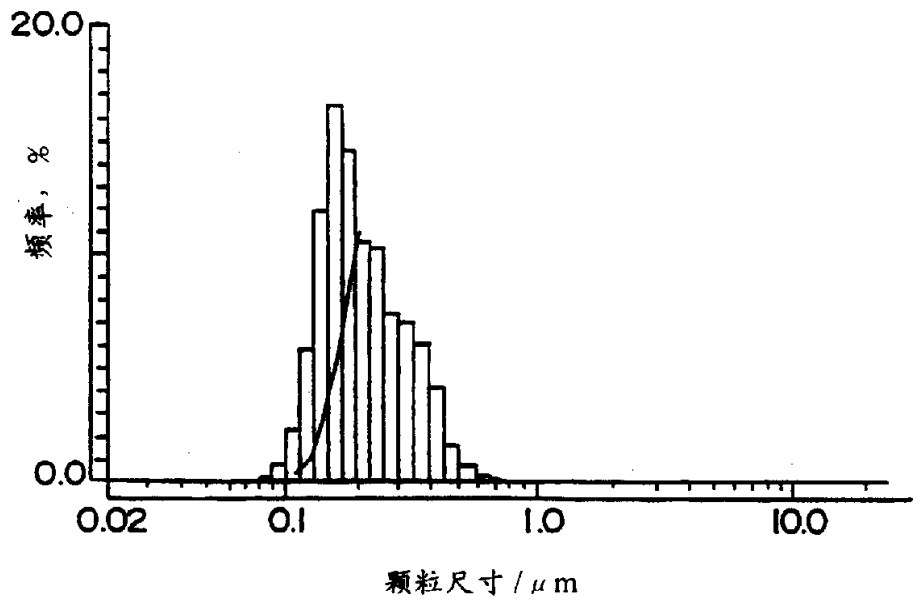


图 5B