



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 196 35 406 B4 2005.09.01

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 196 35 406.4

(22) Anmelddetag: 31.08.1996

(43) Offenlegungstag: 05.03.1998

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 01.09.2005

(51) Int Cl.⁷: H01G 4/12

H01G 4/33, C04B 35/46, C04B 35/48

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:

Philips Intellectual Property & Standards GmbH,
20099 Hamburg, DE

(72) Erfinder:

Hansen, Peter, Dr., 52076 Aachen, DE; Hennings,
Detlef, Dr., 52076 Aachen, DE; Schreinemacher,
Baby Seriati, 52078 Aachen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht

gezogene Druckschriften:

DE 38 26 801 A1

DE 37 23 082 A1

DE 37 14 819 A1

US 53 19 517 A

US 52 19 812 A

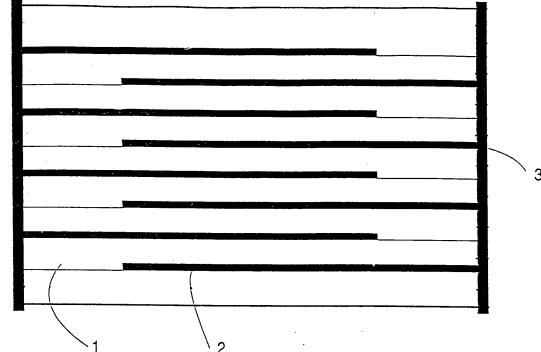
US 46 42 732

JP 04-2 60 665 A

JP 03-1 12 860 A

(54) Bezeichnung: **Kondensator und Vielschichtkondensator mit einem Dielektrum aus wolframhaltiger BCZT-Keramik**

(57) Hauptanspruch: Kondensator mit einem keramischen Dielektrum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Dielektrum im wesentlichen aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das dotierte Barium-Calcium-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung $(Ba_{0.96}Ca_{0.04})_a[Ti_{0.82-y}Zr_{0.18}Mn_y]O_3$ mit $0.001 \leq y \leq 0.01$, $1.000 < a \leq 1.02$ hat und mit Wolfram in einer Menge r von 0.001 bis 0.005 Mol /Formeleinheit und mit mindestens einem Element A der Gruppe Aluminium, Gallium, Yttrium, Zink, Nickel und Ytterbium in einer Menge s mit 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit dotiert ist.



Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Kondensator mit einem keramischen Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Dielektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen Zusammensetzung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat (BCZT) besteht, insbesondere ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Unedelmetallen.

[0002] Die Erfindung betrifft weiterhin ein keramisches Dielektrikum für einen Kondensator, insbesondere einen Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Unedelmetallen.

[0003] Keramische Vielschichtkondensatoren werden üblicherweise hergestellt, indem man Schichten für das Dielektrikum aus einer grünen, dielektrischen keramischen Zu bereitung abwechselnd mit Schichten für die Elektroden aus einer Metallpaste übereinanderstapelt und anschließend die Stapel aus Keramik- und Metallschichten gemeinsam sintert.

[0004] Die Qualität von Vielschichtkondensatoren wird sowohl durch die chemische Zusammensetzung des Materials für das Dielektrikum bzw. für die Elektroden als auch durch die Herstellungsbedingungen bestimmt. Bei den Herstellungsbedingungen spielen vor allem die Bedingungen für die Sinterung eine Rolle. Abhängig von der Sinteratmosphäre können bei der Sinterung verschiedene, gegenläufige Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen. Beim Sintern in reduzierender Atmosphäre werden Bariumtitantitanat und seine Derivate, wie die dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanate, halbleitend, sie sind in diesem Zustand als Dielektrikum ungeeignet. Die Sinterung der Vielschichtkondensatoren unter oxidierenden Bedingungen kann nur dann erfolgen, wenn das Elektrodenmaterial aus Rhodium, Palladium oder Platin besteht. Rhodium und Platin sind jedoch sehr teuer, ihr Anteil an den Herstellungs kosten kann bis zu 50% betragen. Die Entwicklung geht daher dahin, statt Rhodium und Platin das sehr viel billigere Nickel oder dessen Legierungen zu verwenden. Nickel oxidiert jedoch bei einer Sinterung unter oxidierenden Bedingungen, deshalb müssen Vielschichtkondensatoren mit Nickelelektroden in inerter oder leicht reduzierender Atmosphäre gesintert werden. An sich würde bei einer reduzierenden Sinterung das vierwertige Titan im Bariumtitantitanat zu dreiwertigem reduziert, wodurch der Isolationswiderstand der Kondensatoren extrem erniedrigt wird. Inzwischen ist es aber gelungen, die Reduzierbarkeit des Bariumtitantitanates durch Dotierung mit Additiven, die Akzeptoren sind, wie Cr_2O_3 , Co_2O_3 oder MnO , abzuschwächen.

[0005] Durch diese Dotierungen lässt es sich aber nicht verhindern, daß während des Sinterprozesses in reduzierender Atmosphäre auch Sauerstoffleer-

stellen im Kristall entstehen, die die Lebensdauer der Kondensatoren drastisch verkürzen. Die Sauerstoffleerstellen haben eine hohe Beweglichkeit im Kristallgitter und wandern unter dem Einfluß von elektrischer Spannung und Temperatur. Dadurch verringert sich mit der Zeit der Isolationswiderstand.

[0006] Die Bildung von Sauerstoffleerstellen kann teilweise rückgängig gemacht werden, wenn die Kondensatoren anschließend an das Sintern in reduzierender Atmosphäre in schwachoxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 600°C und 1100°C getempert werden. Dabei füllen sich die Sauerstoffleerstellen im Gitter wieder auf. Nachteil der Temperung ist die deutliche Abnahme der Dielektrizitätskonstante ϵ und der negative Einfluß auf die $\Delta \text{C}/\Delta t$ – Kurve, d.h. auf die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.

[0007] Um diese komplexen Schwierigkeiten bei der Herstellung von keramischen Kondensatoren mit Unedelmetallelektroden zu überwinden, wird von der US 5,319,517 ein keramischer Vielschichtchipkondensator mit inneren Elektroden und dielektrischen Schichten vorgeschlagen, dessen dielektrisches Material ein dielektrisches Oxid enthält, das die folgende Zusammensetzung hat: $[(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Sr}_y)\text{O}]_m(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_2$, wobei $0 \leq x \leq 0,25$, $0 \leq y \leq 0,05$, $0,1 \leq z \leq 0,3$ und $1,000 \leq m \leq 1,020$ ist und dem ein Manganoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, berechnet als Oxid (MnO), ein Yttriumoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet als Oxid (Y_2O_3), ein Vanadinoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,005 bis 0,3 Gew.-%, berechnet als Oxid (V_2O_5), ein Wolframoxid und/oder eine Verbindung, die beim Brennen in das Oxid umgewandelt wird, in einer Menge von 0,005 bis 0,3 Gew.-%, berechnet als Oxid (MnO), zugefügt ist und dessen Material für die inneren Elektroden Nickel oder eine Nickellegierung ist. Die ständig steigenden Anforderungen an Lebensdauer und Zuverlässigkeit können diese Vielschichtkondensatoren jedoch noch nicht erfüllen. Dielektrische keramische Zusammensetzungen für Kondensatoren sind z. B. auch aus US 5 319 517 A, JP 04-260 665 A, US 5 219 812 A, DE 37 14 819 A1, DE 38 26801 A1, JP 03-112 860 A, DE 37 23 082 A1 und US 4 642732 A bekannt.

Aufgabenstellung

[0008] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen keramischen Kondensator, insbesondere einen Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Unedelmetallen, zu schaffen, mit einem keramischen Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Dielektrikum im wesentlichen

aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat besteht, der sich durch eine verlängerte Lebensdauer, größere Zuverlässigkeit, eine hohe Dielektrizitätskonstante und eine niedrige Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten über einen weiten Temperaturbereich auszeichnet.

[0009] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch einen Kondensator mit einem keramischen Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Dielektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat besteht, der dadurch gekennzeichnet ist daß das dotierte Barium-Calcium-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung $(Ba_{0.96}Ca_{0.04})_a[Ti_{0.82-y}Zr_{0.18}Mn_y]O_3$ mit $0.001 \leq y \leq 0.01$, $1.00 < a \leq 1.02$ hat und mit Wolfram in einer Menge r von 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit und mit mindestens einem Element A aus der Gruppe Aluminium, Gallium, Yttrium, Zink, Nickel und Ytterbium in einer Menge s mit 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit dotiert ist. Er zeichnet sich durch eine hohe Dielektrizitätskonstante ϵ bei gleichzeitig hoher Stabilität des Kapazitätswertes, niedrigem Verlustfaktor, hohem Isolationswiderstand und einer wenig spannungsunabhängigen Kapazität aus. Die Temperaturabhängigkeit seiner Dielektrizitätszahl ϵ entspricht der EIA-Norm Y5V. Der Einsatzbereich umfaßt insbesondere Kopplung und Entkopplung sowie die Funkentstörung bei Kleinspannungsanwendungen.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß das Material für die Elektroden Nickel oder eine Nickellegierung ist.

[0011] Es ist besonders bevorzugt, daß er ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Nickel oder einer Nickellegierung ist.

[0012] Es ist weiterhin bevorzugt, daß $y \leq 0.005$ und das atomare Verhältnis n von $Mn + A/W$ kleiner 1 ist. Durch dieses atomare Verhältnis zwischen Mangan, Yttrium und Wolfram mit einem ausgewogenen Verhältnis von Donatoren und Akzeptoren wird eine geringe Ionenbeweglichkeit und damit eine besonders hohe Lebensdauer bei hohen Temperaturen und elektrischen Feldern erreicht. Gleichzeitig ist die Akzeptorkonzentration hoch genug, um die Redoxreaktionen bei der Sinterung des Vielschichtkondensators mit Unedelmetallelektroden kontrollierbar zu machen und um ein gutes Kornwachstum zu erreichen.

[0013] Es ist besonders bevorzugt, daß $y \leq 0.005$, $1 < a = 1.01$, $r = 0.0025$ Mol/Formeleinheit und $s < 0.010$ Mol/Formeleinheit ist. Mit dieser Zusammensetzung des Barium-Calcium-Zirkon-Titanates wird ein optimales Kornwachstum und ein hohes dielektrisches Maximum bei Raumtemperatur erreicht.

[0014] Es kann ebenfalls bevorzugt sein, daß die dielektrische keramische Zubereitung 0,1 – 1 Gew.-% Sinterhilfsmittel, bestehend aus 0,16 bis 0,29 Mol Lithiumoxid, 0, 004 bis 0,39 Mol eines der Oxide CaO, MgO, BaO oder SrO sowie Siliziumoxid, enthält. Durch Zugabe dieses Gemisches kann die Sintertemperatur auf 1150°C gesenkt werden.

[0015] Die Erfindung betrifft auch eine dielektrische keramische Zubereitung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat, das die Zusammensetzung $(Ba_{0.96}Ca_{0.04})_a[Ti_{0.82-y}Zr_{0.18}Mn_y]O_3$ mit $0.001 \leq y \leq 0.01$, $1.00 < a \leq 1.02$ hat und mit Wolfram in einer Menge r von 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit und mit mindestens einem Element A aus der Gruppe Aluminium, Gallium, Yttrium, Zink, Nickel und Ytterbium in einer Menge s mit 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit dotiert ist.

Ausführungsbeispiel

[0016] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Figur und von Beispielen weiter erläutert. [Fig. 1](#) zeigt die Querschnittsansicht einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Kondensators. In dieser bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Kondensator ein Vielschichtkondensator.

[0017] Der erfindungsgemäße keramische Vielschichtkondensator umfaßt ein keramisches Dielektrikum 1, das aus einer Vielzahl von oxidischen dielektrischen Schichten mit einer Dicke von nicht mehr als 50 μ besteht, sowie einer Vielzahl von inneren Elektroden 2, die schichtförmig in dem Dielektrikum übereinander angeordnet sind und sich abwechselnd zu zwei gegenüberliegenden Endflächen des Dielektrikums erstrecken. Auf den Endflächen des keramischen Dielektrikums sind metallische Kontaktéléktroden 3 als äußere Anschlüsse vorgesehen, die mit den entsprechenden inneren metallischen Elektroden verbunden sind.

[0018] Die Herstellung erfolgt nach den üblichen Fertigungstechniken für keramische Kondensatoren, wobei je nach der gewünschten Form und den Abmessungen, der angestrebten Genauigkeit und dem Anwendungsgebiet zahlreiche Herstellungsvarianten möglich sind.

[0019] Material für das keramische Dielektrikum ist eine dielektrische keramische Zubereitung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat mit der Zusammensetzung $(Ba_{0.96}Ca_{0.04})_a[Ti_{0.82-y}Zr_{0.18}Mn_y]O_3$ mit $0.001 \leq y \leq 0.01$, $1.00 < a \leq 1.02$ und das mit Wolfram in einer Menge r von 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit und Yttrium in einer Menge s mit 0.001 bis 0.005 Mol/Formeleinheit dotiert ist.

[0020] Vorzugsweise enthält die dielektrische keramische Zubereitung SiO_2 als Sinterhilfsmittel. Für ein

erfindungsgemäßes Barium-Calcium-Zirkon-Titanat mit $a = 1,005$ wird der Zubereitung 0,125 Gew.-% SiO_2 , für $a = 1,01$ wird 0,25 Gew.-% SiO_2 zugefügt. Alternativ zu dieser Standardsinterhilfe kann der Mischung auch 0,1–1 Gew.-% Sinterhilfsmittel, bestehend aus 0,16 bis 0,29 Mol Lithiumoxid, 0,004 bis 0,39 Mol eines der Oxide CaO , MgO , BaO oder SrO sowie Siliziumoxid, zugefügt werden. Durch dieses Sinterhilfsmittel kann die Sintertemperatur von 1300°C auf 1150°C gesenkt werden.

[0021] Die Materialauswahl für die Elektroden unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, sodaß man hierfür ein Metall oder eine Kombination von zwei oder mehreren üblicherweise angewandten Metallen verwenden kann. Die Elektroden können aus Edelmetallen, wie Platin, Palladium, Gold oder Silber bestehen. Sie können auch Chrom, Zirkonium, Vanadium, Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Mangan, Molybdän, Wolfram, Titan oder Aluminium enthalten. Bevorzugt bestehen sie aus einem Nichtedelmetall ausgewählt aus der Gruppe Nickel, Eisen, Cobalt und deren Legierungen.

[0022] Die Herstellung der dielektrischen keramischen Zubereitung kann nach den üblichen Methoden zur Pulverherstellung, z.B. durch das Mischoxid-Verfahren, Copräzipitation, Sprühtrocknung, Sol/Gel-Verfahren, Hydrothermalverfahren oder Alkoxid-Verfahren erfolgen. Bevorzugt ist das Mischoxid-Verfahren, bei dem die Ausgangsoxide oder thermisch zersetzbare Verbindungen, wie z.B. Carbonate, Hydroxide, Oxalate oder Acetate, gemischt und gemahlen werden. Anschließend wird das Ausgangspulver bei 1000°C bis 1400°C kalziniert.

[0023] Für die Formgebung zum Grünkörper können ebenfalls alle üblichen Methoden verwendet werden. Für keramische Kondensatoren in Vielschichttechnologie wird zur Formgebung aus dem kalzinierten Pulver zunächst eine Suspension hergestellt, die neben dem Pulver als weitere Komponente Lösungsmittel, Bindemittel und gegebenenfalls Weichmacher und Dispergierhilfsmittel enthält. Das Lösungsmittel kann beispielsweise Wasser, ein Alkohol, Toluol, Xylol oder Trichloräthylen sein. Als Bindemittel werden üblicherweise organische Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral oder Polymethacrylat verwendet. Als Weichmacher kann man Glyzerin, Polyglykole oder Phtalate verwenden. Weiterhin kann man der Suspension Dispergiermittel wie Alkylaryl-polyätheralkohole, Polyäthylenglykoläthyläther oder Octylphenoxyäthanol zusetzen.

[0024] Aus der Suspension werden nach dem bevorzugten Verfahren durch ein Foliengießverfahren grünen keramischen Folien hergestellt. Bei dem Foliengießverfahren wird die Suspension auf eine sich bewegende Trägeroberfläche gegossen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt je nach Bin-

dersystem eine mehr oder weniger flexible Folie zurück, die geschnitten, mit einer Metallpaste im Muster der inneren Elektroden im Siebdruckverfahren bedruckt und laminiert wird. Aus dem Laminat werden die einzelnen Vielschichtkondensatoren ausgeschnitten. Diese werden zunächst in schwach reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 1100 und 1400°C gesintert und anschließend in schwach oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 600 und 1100°C getempert. Als schwach reduzierende Atmosphäre kann man mit Wasserdampf gesättigten Stickstoff mit einer Beimengung von 0,5 bis 2 Vol.-% Wasserstoff, als schwach oxidierende Atmosphäre Stickstoff mit 5 ppm bis 100 ppm Sauerstoff verwenden.

[0025] Zur Bildung der äußeren Elektroden werden an den Endflächen der Kondensatoren eine Metallpaste, die beispielsweise Nickel enthält, aufgetragen und eingearbeitet. Die äußeren Elektroden können aber auch durch Aufdampfen einer Metallschicht, beispielsweise aus Gold, aufgebracht werden.

[0026] Das gesinterte keramische Dielektrikum hat eine homogene Mikrostruktur mit Korngrößen unter 5 μm .

[0027] Zur Charakterisierung der erfindungsgemäß Kondensatoren wurden in bekannter Weise die Dielektrizitätskonstante ϵ bei 25°C, der Verlustfaktor $\tg \delta$ gemessen. Die Lebensdauer τ wird in einem beschleunigten Lebensdauertest (ALT) bei 350°C und 900 V gemessen. Dazu werden mit Elektroden kontaktierte Test-Pillen mit 5 mm Durchmesser und einer Schichtdicke von 0,05 mm hergestellt, auf 350°C aufgeheizt und es wird Spannung von 1800 V/mm angelegt. Man mißt den Strom, aus dem der Isolationswiderstand berechnet wird. Nach Start des Tests ist der Isolationswiderstand zunächst hoch. Im weiteren bleibt der Isolationswiderstand im wesentlichen konstant auf hohem Niveau. Erst nach einer gewissen charakteristischen Degradationszeit beginnt der Isolationswiderstand abzufallen. Der Leckstrom wächst in einer zur bisherigen Meßzeit kurzen Zeit um mehrere Größenordnungen an. Die Lebensdauer τ ist definiert als die Zeit, in dem der Leckstrom um eine Größenordnung angewachsen ist.

Ausführungsbeispiel 1

[0028] Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung

$(\text{Ba}_{0,96}\text{Ca}_{0,04})_{1,005}[\text{Ti}_{0,815}\text{Zr}_{0,18}\text{Mn}_{0,005}]_{\text{O}_3}$ mit Wolfram und Yttrium in einer Menge von jeweils 0,0025 Mol/Formeleinheit und 0,125 Gew.-% SiO_2 als Sinterhilfe werden 190,40 g BaCO_3 ($d_{50} = 1,1 \mu\text{m}$, BET: 2,1 m^2/g), 1,03 g CaCO_3 ($d_{50} = 0,8 \mu\text{m}$), 65,12 g TiO_2 ($d_{50} = 0,48 \mu\text{m}$, BET: 7 m^2/g), 22,18 g ZrO_2 ($d_{50} = 0,12 \mu\text{m}$, BET: 21,9 m^2/g), 0,57 g MnCO_3 , 0,58 g WO_3 ($d_{50} =$

0,15 µm), 0,56 g Y_2O_3 ($d_{50} = 0,34$ µm) und 0,36g SiO_2 (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ-Kugeln in Isopropanol gemahlen. Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einer Suspension. Die Suspension verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

[0029] Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N_2 und 1 % H_2 geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 50–100 ppm Sauerstoff geleitet.

[0030] Als äußere Elektroden werden eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse: $\epsilon = 21\ 3000$; $\tan \delta < 5\%$, $\tau > 100$ h.

Ausführungsbeispiel 2

[0031] Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung

$(\text{Ba}_{0,96}\text{Ca}_{0,04})_{1,01}[\text{Ti}_{0,8175}\text{Zr}_{0,18}\text{Mn}_{0,0025}]\text{O}_3$ mit Wolfram in einer Menge von 0,0025 Mol/Formeleinheit, Yttrium in einer Menge von 0,005 Mol/Formeleinheit und 0,25 Gew.-% SiO_2 als Sinterhilfe werden 191,35 g BaCO_3 ($d_{50} = 1,1$ µm, BET: 2,1 m^2/g), 1,04 g CaCO_3 ($d_{50} = 0,8$ µm), 65,12 g TiO_2 ($d_{50} = 0,48$ µm, BET: 7 m^2/g), 22,18 g ZrO_2 ($d_{50} = 0,12$ µm, BET: 21,9 m^2/g), 0,29 g MnCO_3 , 0,58 g WO_3 ($d_{50} = 0,15$ µm), 1,12 g Y_2O_3 ($d_{50} = 0,34$ µm) und 0,71 g SiO_2 (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ-Kugeln in Isopropanol gemahlen.

[0032] Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampf-

fer an Luft getrocknet und danach 6 h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einer Suspension. Die Suspension verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

[0033] Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N_2 und 1 % H_2 geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 10 – 50 ppm Sauerstoff geleitet.

[0034] Als äußere Elektroden werden eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse: $\epsilon = 21\ 3000$; $\tan \delta < 5\%$, $\tau > 100$ h.

Ausführungsbeispiel 3

[0035] Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung

$(\text{Ba}_{0,96}\text{Ca}_{0,04})_{1,01}[\text{Ti}_{0,8175}\text{Zr}_{0,18}\text{Mn}_{0,0025}]\text{O}_3$ mit Yttrium in einer Menge von 0,01 Mol/Formeleinheit, Wolfram in einer Menge von 0,025 Mol/Formeleinheit und 0,125 Gew.-% SiO_2 als Sinterhilfe werden 191,35 g BaCO_3 ($d_{50} = 1,1$ µm, BET: 2,1 m^2/g), 1,04 g CaCO_3 ($d_{50} = 0,8$ µm), 65,12 g TiO_2 ($d_{50} = 0,48$ µm, BET: 7 m^2/g), 22,18 g ZrO_2 ($d_{50} = 0,12$ µm, BET: 21,9 m^2/g), 0,57 g MnCO_3 , 0,58 g WO_3 ($d_{50} = 0,15$ µm), 2,24 g Y_2O_3 ($d_{50} = 0,34$ µm) und 0,36g SiO_2 (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ-Kugeln in Isopropanol gemahlen.

[0036] Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einem Schlicker. Den Schlicker verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

[0037] Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N₂ und 1 % H₂ geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist.. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 50–100 ppm Sauerstoff geleitet.

[0038] Als äußere Elektroden werden eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse: $\epsilon = 14300$; $\tan \delta < 5\%$, $\tau > 220$ h.

Ausführungsbeispiel 4

[0039] Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung

(Ba_{0,96}Ca_{0,04})_{1,01}[Ti_{0,815}Zr_{0,18}Mn_{0,005}]O₃ mit Wolfram und Zink in einer Menge von jeweils 0,0025 Mol/Formeleinheit und 0,125 Gew.-% SiO₂ als Sinterhilfe werden 191,35 g BaCO₃ ($d_{50} = 1,1$ µm, BET: 2,1 m²/g), 1,04 g CaCO₃ ($d_{50} = 0,8$ µm), 65,32 g TiO₂ ($d_{50} = 0,48$ µm, BET: 7 m²/g), 22,18 g ZrO₂ ($d_{50} = 0,12$ µm, BET: 21,9 m²/g), 0,57 g MnCO₃, 0,58 g WO₃ ($d_{50} = 0,15$ µm), 0,20 g ZnO und 0,36g SiO₂ (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ- Kugeln in Isopropanol gemahlen.

[0040] Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einem Schlicker. Den Schlicker verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

[0041] Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N₂ und 1 % H₂ ge-

leitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist.. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 50–100 ppm Sauerstoff geleitet.

[0042] Als äußere Elektroden werden eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse: $\epsilon = 13600$; $\tan \delta < 5\%$, $\tau > 150$ h.

Ausführungsbeispiel 5

[0043] Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung

(Ba_{0,96}Ca_{0,04})_{1,01}[Ti_{0,8175}Zr_{0,18}Mn_{0,0025}]O₃ mit Wolfram in einer Menge von 0,0025 Mol/Formeleinheit, Nickel in einer Menge von 0,0025 Mol/Formeleinheit und 0,25 Gew.-% SiO₂ als Sinterhilfe werden 191,35 g BaCO₃ ($d_{50} = 1,1$ µm, BET: 2,1 m²/g), 1,04 g CaCO₃ ($d_{50} = 0,8$ µm), 65,32 g TiO₂ ($d_{50} = 0,48$ µm, BET: 7 m²/g), 22,18 g ZrO₂ ($d_{50} = 0,12$ µm, BET: 21,9 m²/g), 0,29 g MnCO₃, 0,58 g WO₃ ($d_{50} = 0,15$ µm), 0,37NiO und 0,71 g SiO₂ (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ- Kugeln in Isopropanol gemahlen.

[0044] Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6 h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einer Suspension. Die Suspension verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

[0045] Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt 300°C/h bis 1000°C und 50°C/h bis 1300°C. Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N₂ und 1 % H₂ geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist.. Es wird mit 300°C/h abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 10–50 ppm Sauerstoff geleitet.

[0046] Als äußere Elektroden werden eine 6 nm di-

cke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse: $\epsilon = 15\ 800$; $\tan \delta < 5\%$, $\tau > 250$ h.

Ausführungsbeispiel 6

[0047] Für die Herstellung eines Vielschichtkondensators mit einem keramischen Dielektrikum mit der Zusammensetzung

$(\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04})_{1.01}[\text{Ti}_{0.8175}\text{Zr}_{0.18}\text{Mn}_{0.0025}]\text{O}_3$ mit Wolfram in einer Menge von 0,0025 Mol/Formeleinheit, Ytterbium in einer Menge von 0,005 Mol/Formeleinheit und 0,25 Gew.-% SiO_2 als Sinterhilfe werden 191,35 g BaCO_3 ($d_{50} = 1,1$ µm, BET: $2,1\text{ m}^2/\text{g}$), 1,04 g CaCO_3 ($d_{50} = 0,8$ µm), 65,32 g TiO_2 ($d_{50} = 0,48$ µm, BET: $7\text{ m}^2/\text{g}$), 22,18 g ZrO_2 ($d_{50} = 0,12$ µm, BET: $21,9\text{ m}^2/\text{g}$), 0,29 g MnCO_3 , 0,58 g WO_3 ($d_{50} = 0,15$ µm), 1,97 g Yb_2O_3 und 0,71 g SiO_2 (kolloidal, 22 nm) in einer Planetkugelmühle zwei Stunden gemahlen und gemischt. Als Mahlflüssigkeit wird Cyclohexan, als Mahlkugeln Achat benutzt. Anschließend wird die Mischung 24 h mit 2mm-YTZ-Kugeln in Isopropanol gemahlen.

[0048] Nach dem Mahlen in der Planetkugelmühle wird das Gemisch unter einem Oberflächenverdampfer an Luft getrocknet und danach 6 h bei 1250°C kalziniert. Man mischt das pulverförmige Material mit Polyvinylalkohol als Bindemittel, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Dispergiermittel und Wasser zu einer Suspension. Die Suspension verarbeitet man in einer Rakelbeschichtungseinrichtung zu grünen keramischen Folien mit einer Dicke von 20 µm.

[0049] Die grüne Folie wird zu Folienkarten geschnitten, mit einer Nickelpaste mit dem Muster der inneren Elektroden bedruckt, gestapelt und zusammengepreßt und in die einzelnen Kondensatoren getrennt. Die Kondensatoren werden bei einer Temperatur von 1300°C gesintert. Die Aufheizrate beträgt $300^\circ\text{C}/\text{h}$ bis 1000°C und $50^\circ\text{C}/\text{h}$ bis 1300°C . Während des Sinterprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus 99 % N_2 und 1 % H_2 geleitet, das mit Wasserdampf gesättigt ist.. Es wird mit $300^\circ\text{C}/\text{h}$ abgekühlt. Nach dem Sintern werden die Kondensatoren in einem Temperofen bei einer Temperatur von 1000°C getempert. Während des Temperprozesses wird durch den Ofen ein Gasgemisch bestehend aus Stickstoff mit 10–50 ppm Sauerstoff geleitet.

[0050] Als äußere Elektroden werden eine 6 nm dicke CrNi-Schicht aufgedampft, die mit 0,15 µm Au beschichtet wird.

Testergebnisse: $\epsilon = 17\ 000$; $\tan \delta < 5\%$, $\tau > 160$ h.

Patentansprüche

1. Kondensator mit einem keramischen Dielektrikum und mindestens zwei Elektroden, wobei das Di-

elektrikum im wesentlichen aus einer dielektrischen keramischen Zubereitung mit einem dotierten Barium-Calcium-Zirkon-Titanat besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das dotierte Barium-Calcium-Zirkon-Titanat die Zusammensetzung $(\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04})_a[\text{Ti}_{0.82-y}\text{Zr}_{0.18}\text{Mn}_y]\text{O}_3$ mit $0.001 \leq y \leq 0.01$, $1.000 < a \leq 1.02$ hat und mit Wolfram in einer Menge r von 0,001 bis 0,005 Mol/Formeleinheit und mit mindestens einem Element A der Gruppe Aluminium, Gallium, Yttrium, Zink, Nickel und Ytterbium in einer Menge s mit 0,001 bis 0,005 Mol/Formeleinheit dotiert ist.

2. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die Elektroden Nickel oder eine Nickellegierung ist.

3. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Vielschichtkondensator mit inneren Elektroden aus Nickel oder einer Nickellegierung ist.

4. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $y \leq 0.005$ und das atomare Verhältnis n von Mn + A/W kleiner 1 ist.

5. Kondensator gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß $y \leq 0.005$, $1 < a = 1.01$, $r = 0.0025$ Mol/Formeleinheit und $s < 0,010$ Mol/Formeleinheit ist.

6. Kondensator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dielektrische keramische Zubereitung 0,1–1 Gew.-% Sinterhilfsmittel, bestehend aus 0,16 bis 0,29 Mol Lithiumoxid, 0,004 bis 0,39 Mol eines der Oxide CaO , MgO , BaO oder SrO sowie Siliziumoxid, enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

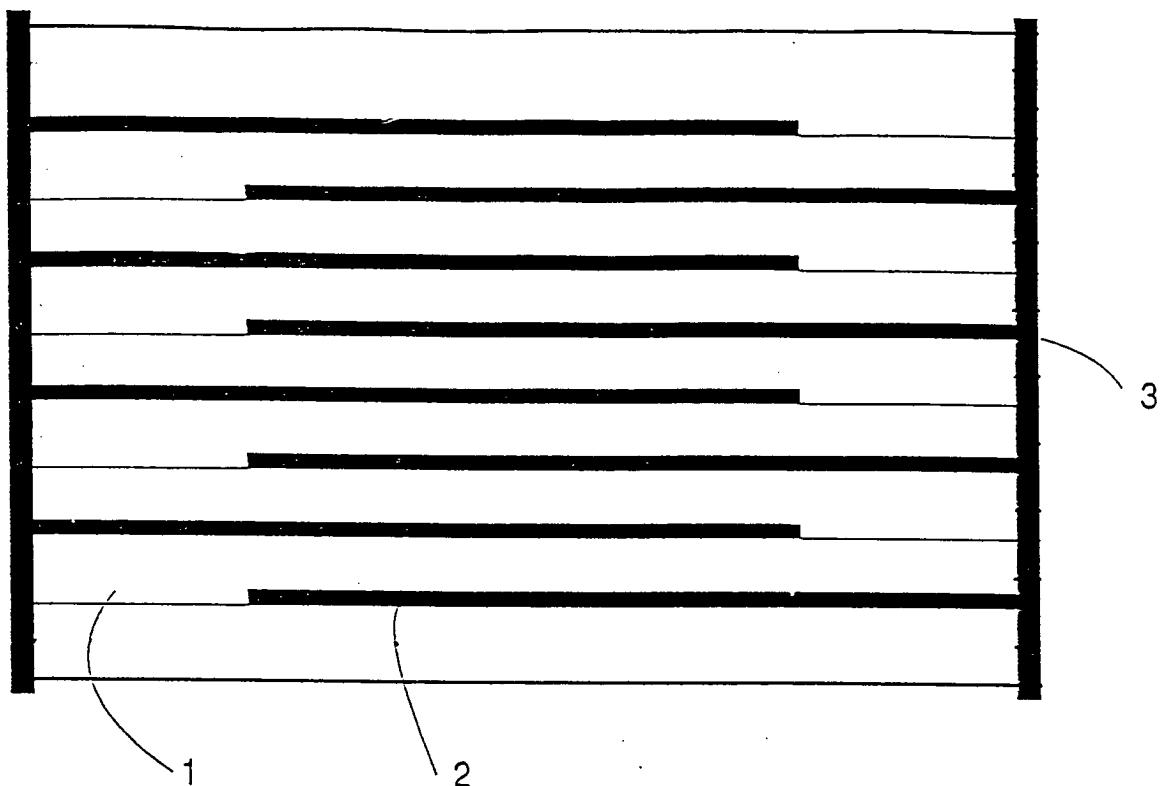


FIG. 1