

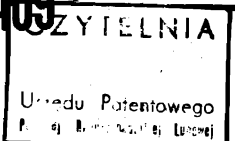
**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

86409



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.10.73 (P. 165562)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.11.74

Opis patentowy opublikowano: 15.09.1979

MKP H01b 3/12
C04b 35/46

Int. Cl.² H01B 3/12
C04B 35/46

Twórcy wynalazku: Józef Sroka, Maria Adamowicz, Leonard Grudowski

Uprawniony z patentu : Kombinat Produkcyjno-Naukowy Podzespołów Elektronicznych
Zakład Doświadczalno-Badawczy Ceramiki Elektronicznej,
Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania dielektryków ceramicznych na kondensatory

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dielektryków ceramicznych charakteryzujących się wysoką wartością przenikalności elektrycznej i stosunkowo małymi zmianami przenikalności elektrycznej w szerokim zakresie temperatur, jak również niską wartością stratności dielektrycznej. Dielektryki te są przeznaczone do produkcji kondensatorów.

W ostatnich latach znacznie wzrosły wymagania przemysłu elektronicznego stawiane podzespołom ceramicznym. Przemysł elektroniczny domaga się kondensatorów ceramicznych o dużych pojemnościach i małych wymiarach, odpornych na działanie podwyższonych natężeń prądu elektrycznego, których pojemność nieznacznie zmienia się w funkcji temperatury i jednocześnie o dużej powtarzalności parametrów elektrycznych.

Stosunkowo stabilne dielektryki znane są z opisu patentowego USA nr 3035 927 oraz z opisu patentowego brytyjskiego nr 931 700. Dielektryki te są otrzymywane przez wprowadzenie do tytanianu baru o zwiększonej zawartości TiO_2 dochodzącej do 1% w stosunku do składu stechiometrycznego, minimalnych ilości dwutlenku cerowego nie przekraczających 1,0% wagowego. Dielektryki te mają jednak stosunkowo niską przenikalność elektryczną rzędu 2000, a jedynie w wyjątkowych przypadkach dochodzącą do 2500. Omawiane dielektryki są stosunkowo stabilne, ale wyłącznie w wąskim zakresie temperatur, bo od $+25$ do $+75^\circ\text{C}$. A ich temperatura spiekania jest stosunkowo wysoka i wynosi 1440°C .

Brytyjski opis patentowy nr 964 726 przedstawia sposób otrzymywania dielektryków ceramicznych w oparciu o związki typu $\text{Ba}_n\text{X}_{1-n}\text{TiO}_3$ lub $\text{Ba}_n\text{X}_{1-n}\text{Ti}_p\text{Y}_{1-p}\text{O}_3$, gdzie X reprezentuje jon metalu podstawiający stechiometrycznie jon baru, a Y reprezentuje jon metalu podstawiający stechiometrycznie jon tytanu, przy czym $0,7 \leq n < 1$ natomiast $0,8 \leq p < 1$. Jonami zastępującymi stechiometrycznie jon baru jest jeden lub kilka takich jonów jak: jon wapnia, strontu, ołowiu, sodu, ceru lub inne jony metali ziem rzadkich. Natomiast jonami zastępującymi jon tytanu jest jeden lub więcej takich jonów jak: jon cyny, cyrkonu, lub glinu. Proces przygotowania spieków o wyżej podanych wzorach polega na jednoczesnym zmieszaniu wszystkich składników zgodnie z recepturą, a następnie kalcynowaniu tej mieszaniny w celu otrzymania związku będącego dalece zmodyfikowanym tytanianem baru, w którym w szczególnym przypadku część jonów tytanu jest zastąpiona przez jony glinu, a część jonów baru przez jony ceru. Cer i glin wprowadza się w postaci glinianu ceru lub w postaci tlenków.

Opisany w powyższym patencie sposób produkcji gamy dielektryków różniących się wartością przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury jest technologicznie skomplikowany. Aby wyprodukować dielektryki o przenikalności dielektrycznej, np. 2000, 3000 lub 4600 konieczne jest przygotowanie oddzielnych spieków dla każdego dielektryka.

Celem wynalazku jest rozwiązanie zagadnienia produkcji zarówno dielektryków o wysokiej przenikalności elektrycznej, o stosunkowo niewielkich zmianach przenikalności elektrycznej w bardzo szerokim zakresie temperatur, bo od -60°C do $+85^{\circ}\text{C}$, odpornych na działanie dużych natężeń prądu elektrycznego, jak i prostego technologicznie sposobu otrzymywania gamy dielektryków o przenikalności elektrycznej w 20°C od 2000 do 5000. Cel ten został rozwiązany poprzez zastosowanie jako bazy wyjściowej do produkcji dielektryków tytanianu baru o minimalnym nadmiarze TiO_2 w stosunku do składu teoretycznego. Niekorzystne w elektronice właściwości tego związku są modyfikowane związkami ziem rzadkich – praeodymu, neodymu lub ceru w postaci tlenkowej, węglanowej, szczawianowej lub fluorkowej.

Ogólną niekorzystną technologicznie cechą układu tytanianu baru – związek ziem rzadkich jest zbyt wysoka temperatura wypalania dielektryków. Temperatura wypalania dielektryków zawierających powyżej 1,5% mol. ziem rzadkich wynosi $1600\text{--}1650^{\circ}\text{C}$. Badania wykazały, iż temperatura wypalania powyższych dielektryków znacznie obniża się po wprowadzeniu do układu dodatkowo związków glinu, cynku lub cyny w postaci tlenkowej, wodorotlenkowej lub szczawianowej.

Sposób według wynalazku polega na dodaniu do tytanianu baru stosowanego w ilości 85–98% molowych, zawierającego minimalny nadmiar TiO_2 w stosunku do teoretycznego, tlenku, węglanu lub szczawianu, praeodymu i/lub neodymu i/lub ceru w ilości 1–7% molowych oraz tlenku, wodorotlenku lub szczawianu cynku, i/lub cyny i/lub glinu w ilości 0,1–10% molowych i zmieleniu zestawu do uziarnienia poniżej 10 mikronów, zmieszaniu z plastifikatorem, uformowaniu elementów dielektrycznych korzystnie w postaci rurek lub płytek i wypaleniu ich w atmosferze utleniającej w temperaturze $1320\text{--}1450^{\circ}\text{C}$.

Sposób dobierania odpowiednich zestawów poszczególnych związków chemicznych do produkcji dielektryków jest szczegółowo objaśniony za pomocą załączonych wykresów, na których fig. 1 przedstawia właściwości tytanianu baru, fig. 2 – właściwości układu $\text{BaTiO}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$, fig. 3 – właściwości elektryczne dielektryków układu $\text{BaTiO}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3$, fig. 4 – właściwości elektryczne dielektryków układu $\text{BaTiO}_3\text{--CeO}_2$, fig. 5 – właściwości elektryczne dielektryków układu $\text{BaTiO}_3\text{--Al(OH)}_3$, fig. 6 – właściwości dielektryków układu $\text{BaTiO}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2(\text{OH})_3$.

Zgodnie z wynalazkiem tytanian baru przygotowany na drodze termicznego syntetyzowania mieszanin $\text{BaO} + \text{TiO}_2$ lub $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$, w których stosunek molowy TiO_2 do BaO jest zawarty w granicach 1,0 – 1,03 rozdrabnia się i miele. Do zmielonego tytanianu baru dodaje się jeden lub kilka związków ziem rzadkich. Ziemie rzadkie mogą być wprowadzane w postaci węglanów, np. $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, tlenków, np.: Nd_2O_3 lub fluorków, np. PrF_3 lub w postaci innych związków w łącznej ilości od 1,0 do 7% molowych. Ponadto do mieszaniny dodaje się związki cynku, cyny lub glinu lub mieszaninę powyższych związków. Związki cynku, cyny lub glinu dodaje się w postaci tlenków, wodorotlenków lub szczawianów w łącznej ilości do 10% molowych. Mieszaninę wyżej opisanego tytanianu baru z co najmniej jednym związkiem powyższych ziem rzadkich i co najmniej jednym związkiem cynku, cyny lub glinu miele się sposobem mokrym lub suchym do uziarnienia poniżej 10 mikronów, a następnie przygotowuje się półfabrykaty ceramiczne znanymi metodami takimi jak prasowanie z masy półsuchej, formowanie z masy plastycznej lub odlewanie z masy leejnej. Półfabrykaty te poddaje się obróbce przedwypalowej takiej jak toczenie, a następnie wypala się je w atmosferze utleniającej w temperaturze uzależnionej od konkretnego zestawu, która wynosi $1320\text{--}1450^{\circ}\text{C}$.

Wytworzone w wyżej opisany sposób dielektryki ceramiczne są przeznaczone do produkcji kondensatorów. Kondensatory te wytwarza się znanymi metodami przez nałożenie mechaniczne elektrod srebrowych i wpalanie ich w temperaturze $800\pm 50^{\circ}\text{C}$, a następnie w zależności od potrzeb poddaje się montażowi, powleczeniu powłoką ochronną i operacjom wykończeniowym lub też montuje się je bezpośrednio w układzie elektronicznym.

Przykład I. Do 97,0% molowych tytanianu baru, w którym stosunek molowy TiO_2 do BaO jest zawarty w granicach od 1,0 do 1,005 dodaje się x% molowych Nd_2O_3 i y% molowych Pr_2O_3 przy $x + y = 1$ oraz 2,0% molowych Al_2O_3 lub 4% molowych Al(OH)_3 , a następnie miele się sposobem mokrym lub suchym do uziarnienia poniżej 10 mikronów, miesza z plastifikatorem, formuje kształtki i wypala w temperaturze 1450°C .

Charakterystyka przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury otrzymanego w ten sposób dielektryka jest podana na załączonym wykresie fig. 2. Jego przenikalność elektryczna wynosi $4000 \div 5000$, natomiast współczynnik stratności $\text{tg}\delta = 250 \cdot 10^{-4}$.

Przykład II. Do 93,0% molowych tytanianu baru o stosunku molowym TiO_2 do BaO zawartym w granicach 1,0 do 1,002 dodaje się x% molowych Nd_2O_3 + y% molowych Pr_2O_3 + z% molowych CeO_2 , przy

czym $2,8 \leq x+y+z \leq 3,5$, ponadto dodaje się $x_1\%$ molowych ZnO + $y_1\%$ molowych SnO_2 + $z_1\%$ molowych $\text{Al}(\text{OH})_3$, gdzie $x_1 + y_1 + z_1 = 3 \div 6$, a następnie miele się sposobem mokrym lub suchym do uziarnienia poniżej 10 mikronów i po wysuszeniu formuje się kształtki dielektryczne i wypala w atmosferze utleniającej w temperaturze 1380–1430°C.

Przenikalność elektryczna tej grupy dielektryków w temperaturze 20°C i przy częstotliwości 1 kHz wynosi $2500 \div 3500$, a $\text{tg} \delta = 150 \cdot 10^{-4}$.

Przykład III. Do 90,0% molowych tytanianu baru o stosunku molowym TiO_2 do BaO zawartym w granicach 1,0 do 1,005 dodaje się 1–2% molowych $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ lub 2–4% molowych $\text{Al}(\text{OH})_3$ oraz do 2% molowych ZnO . Powyższy zestaw miele się sposobem suchym lub mokrym do uziarnienia poniżej 10 mikronów i po wysuszeniu formuje się kształtki dielektryczne, które wypala się w atmosferze utleniającej w temperaturze 1380–1420°C.

Przenikalność elektryczna tej grupy dielektryków $E = 2000 \div 3000$, a $\text{tg} \delta = 150 \cdot 10^{-4}$.

Przykład IV. Do 90,0% molowych tytanianu baru o stosunku molowym TiO_2 do BaO zawartym w granicach 1,0 do 1,005 dodaje się do 2,0% molowych Pr_2O_3 , 2,5 – 3,5% molowych CeO_2 oraz wodorotlenek glinu w ilości 4,0–6,0% molowych oraz ZnO w ilości 2% molowych, a następnie miele się sposobem suchym lub mokrym do uziarnienia poniżej 10 mikronów i po wysuszeniu formuje kształtki dielektryczne i wypala w atmosferze utleniającej w temperaturze 1380–1420°C.

Przenikalność elektryczna tej grupy dielektryków w temperaturze 20°C $E = 4000 \div 5500$, a $\text{tg} \delta = 200 \cdot 10^{-4}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dielektryków ceramicznych na kondensatory na bazie tytanianu baru, modyfikowanego związkami ziem rzadkich, z n a m i e n n y t y m, że do tytanianu baru stosowanego w ilości 85–98% molowych zawierającego minimalny nadmiar TiO_2 w stosunku do teoretycznego, dodaje się tlenek, węglan lub szczawian prazeodymu i/albo neodymu i/albo ceru w ilości 1–7% molowych oraz tlenek, wodorotlenek lub szczawian glinu i/albo cynku i/albo cyny w ilości 0,1 – 10% molowych, uzyskaną mieszaninę miele się do uziarnienia poniżej 10 mikronów, miesza z plastifikatorem, a następnie formuje z niej kształtki, najkorzystniej w postaci płytek lub rurek, które wypala się w atmosferze utleniającej w temperaturze 1320–1450°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 0,5–3% molowych tlenku prazeodymu.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 0,5 – 3% molowych tlenku neodymu.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 1–5% molowych tlenku cerowego.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 1–3% molowych węglanu cerowego.

6. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się łącznie 1–3% molowych tlenku neodymu i tlenku prazeodymu.

7. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że łącznie stosuje się 1–5% molowych związków neodymu, prazeodymu i ceru.

8. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się łącznie 1–5% molowych związków prazeodymu i ceru.

9. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się łącznie 1–5% molowych związków neodymu i ceru.

10. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 1–4% molowych tlenku glinu.

11. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 2–8% molowych wodorotlenku glinu.

12. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 0,1–2% molowych tlenku cynku.

13. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 0,1–2% molowych tlenku cyny.