〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1070507A

〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 92103220.X

〔51〕 Int.Cl[5]

H01B 3/02

〔43〕公开日 1993年3月31日

〔22〕申请日 92.4.30

〔30〕优先权

〔32〕91.9.13 〔33〕US 〔31〕760,181

〔71〕申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

〔72〕发明人 L·德罗兹迪克

I·伯恩

〔74〕专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

H01G 4/08 C04B 35/00

说明书页数: 10 附图页数:

〔54〕发明名称 改进的低温烧制的电容器介电材料

〔57〕摘要

一种低温烧制的介电组合物,其含有锰掺杂的钨铌酸铁铅细颗粒、钛酸钡细颗粒,以及任选的无机烧结助剂,将它们分散在一种有机介质中,此组合物可用于制造电容器。

1. 一种用于制造高 K值介电物体的低温烧制的组合物，该组合物主要由以下各项所组成:

一种由细颗粒混合而成的混合物，含有:

按总固体物计，99-1%(重量) 的由锰掺杂的钨铌酸铁铅;

按总固体物计，1-99%(重量) 的钛酸钡;

含有或不含有一种无机粘结剂，按总固体物计，该粘结剂主要含有0-7%(重量) 的氧化铋，0-1%(重量) 的氧化铜;

上述混合物是分散在一种有机介质中。

2. 权利要求 1的组合物，其中该细颗粒混合物包括:

按总固体物计，99-95%(重量) 的锰掺杂的钨铌酸铁铅;

按总固体物计，1-5%(重量) 的钛酸钡。

3. 权利要求 1的组合物，其中该细颗粒混合物包括:

96.9%(重量) 的锰掺杂的钨铌酸铁铅;

2.7%(重量) 的钛酸钡，

0.4%(重量) 的氧化铜。

4. 权利要求 1的组合物，其中该细颗粒混合物包括:

按总固体物计，23.75%-47.5%(重量) 的锰掺杂的钨铌酸铁铅;

按总固体物计，71.25-47.5%(重量) 的钛酸钡。

5. 一种含有权利要求 1的组合物的介电厚膜膏糊，该组合物中的混合物是分散在一种有机介质中，该介质包括一种树脂在一种低挥发性溶剂中的溶液。

6. 一种含有权利要求 1的组合物的滑移浇铸组合物，该组合物中的混合物是分散在一种有机介质中，该介质包括有机聚合物粘结剂在挥发

性有机溶剂中的溶液，并且该分散液具有滑移浇铸的稠度。

7. 一种介电片料，包括由权利要求 6 的组合物所成的铸制层，所述组合物经过加热而除掉了挥发性有机溶剂。

8. 一种多层元件，其中包括多个内部的厚膜高银金属导电层，并由权利要求 1 的介电组合物所成的层所隔开，该介电层和导电层都在低于该导电金属熔点的温度烧制，在不使该导电金属熔化的情况下，使其中的有机介质挥发掉，并将该介电材料烧结。

改进的低温烧制的电容器介电材料

本发明涉及介电组合物。更具体讲，本发明涉及低温烧制的用于制造电容器的介电组合物。

从先有技术已公知，钨酸铁铅〔$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})$，常简称为PFW〕以及铌酸铁铅〔$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})$，常简称为PFN〕在烧结成为圆盘状或多层陶瓷电容器之后具有很高介电常数。还已知，加入少量（约1%或更少）各种添加物（例如氧化锰、二氧化硅、氧化锌、氧化镍）可以降低PFN-PFW 固溶液的耗散因数(DF)和增大绝缘电阻。

例如，USP4078938(Yonezawa 等) 提出的组合物主要含有20－50摩尔% PFW 和80－50摩尔% PFN，其于低于1000℃烧结成圆盘或多层电容器后，其介电常数超过5000。该组合物中还可含有少量添加物，它们是SiO_2、NiO 、ZnO 或含锰化合物。

USP4544644(Yamashita等) 提出的组合物是由PFN 和PFW 的固溶液组成，并夹杂有0.5-10摩尔% 的$M(Cu_{1/2}W_{1/2})$，其中 M是Ba和Ca之至少一种，并且任选含有1.0%或以下的氧化锰。经过 860-950℃烧制成圆盘或多层电容器，其介电常数高达30000 。

USP4885267(Takahara 等) 提出，两种PFN-PFW 固溶液与选自Dy、Gd和Sm氧化物的晶粒增长抑制剂进行烧结。所得组合物的 K值高，并且电容对温度的依赖关系减小。

EP376670(Kanai等) 披露了具高 K值和低的电容温度系数的组合物，包含作为主组分的铅基钙钛矿，以及一种含MgO 和BaO 的铝硼硅酸盐玻璃。该组合物亦可含钛酸钡作为主组分。在 1000-1200℃烧制成圆

盘电容器。

USP4772985(Yasumoto 等) 披露了高 K值厚膜电容器组合物，包含至少一种具钙钛矿结构的铁电化合物，以及一种低熔点的低共熔无机粘合料。

然而，业已发现，当将掺杂有氧化锰的PFN-PFW 用作为氧化铝基体上的厚膜介电材料时，当使用各种商用的高Ag导电体加工电容器时，该电容器的介电性质很差。相信是这样，该导电体组合物中的无机粘结剂（加入它是为了使之粘附到氧化铝基体上）在烧制过程中与PFN-PFW 发生反应，并使该介电材料的介电常数 K减小、绝缘电阻减小，从而对其性能有不利影响。

因此，本发明目的是在低于 950℃烧制，并可使用商用的厚膜导电体，提供具高 K值的含PFN-PFW 固溶液的介电组合物。

本发明的主要方面涉及用于制造高 K值介电体的低温烧制的组合物，该组合物主要由以下各项组成:

细颗粒物的一种混合物，其包含按总固体物计99-1%(重量) 的掺杂锰的铌酸铁铅、1-99%(重量) 的钛酸钡，　以及任选的一种无机粘结剂，按前述总固体物计，其主要组成为 0-7%(重量) 的氧化铋和（或）0-1%（重量）的氧化铜;

该混合物分散在一种有机介质中。

本发明的另一个方面涉及通过烧制上述组合物制成的介电层。

本发明的又一个方面涉及多层元件，其包括多个内部金属导电层，它们由上述的介电层所分开。

所研制的厚膜介电组合物可以用高银导电体于低于约 925℃或更低温度进行加工。该组合物含有掺杂锰的铌酸铁铅与钛酸钡细颗粒在有机介质中的一种混合物，并且任选有无机烧结助剂，例如氧化铋和氧化铜。业已发现，向铌酸铁铅中加入多于约 1%(重量) 的钛酸钡可将其

介电常数提高至高于约4000，其绝缘电组高于约 1千兆欧。业已发现，向钛酸钡中加入铌铌酸铁铅，使钛酸钡的介电常数提高为高于约1500，同时令人意外地保持优良的温度稳定性。

所述铌铌酸铁铅是含有PFN 、PFW 以及0.01-1.0%(重量) 氧化锰的固溶液。在此固溶液中可含有约 1%(重量) 或更少的各种添加剂，如二氧化硅、氧化锌或氧化镍。

按总固体物计，铌铌酸铁铅的含量范围为1-99%(重量) 。当组合物中含高浓度铌铌酸铁铅，例如含 99-95%(重量) ，优选含97.5% ，含补足量的钛酸钡，例如含 1-5%(重量) ，优选含2.5%，将其于低于 950℃烧制，所得的介电物体 K值为4000或更大。当钛酸钡组合物中按总固体物计含 25-50%(重量) 铌铌酸铁铅和 5%(重量) 或更少的烧结助剂，也将之在低于 950℃烧制，所得介电物体的 K值为1500或更大，并具有优良温度稳定性。

在本发明的组合物中可使用烧结助剂如氧化铋、氧化铜。其适宜用量按总固体物计为 0-7%(重量) 氧化铋和 (或)0-1%(重量) 氧化铜。当组合物中钛酸钡的量增多，该组合物中烧结助剂的需量也增多。氧化铅作为烧结助剂并不适宜，因为过量的氧化铅使烧制而成的介电物体的可靠性不良。

组合物中的固体物是以细颗粒形式加入。其平均粒径通常为不大于 2微米，优选不大于1.5 微米。另方面，当该固体物颗粒的平均粒径小于约0.5 微米，使颗粒难于加工，因此也是不适宜的。因此，优选的平均粒径为0.5-1.5 微米。

在形成本发明的组合物时，将固体细粒分散在一种有机介质中。根据所选用的有机介质，该分散液可以用作为厚膜膏，或作为非烧制片料的铸造溶液。

当该分散液作为厚膜膏来施涂时，可以使用常规式厚膜有机介质，

并对其流变性质适当调整，并使用较低挥发性的溶剂。在此情况下，该组合物必须具有适当粘度，使之能顺利地通过丝网。此外，它们应具有触变性，使之在用丝网印上去以后很容易凝定，从而得到优良分辨度。其流变性质固然是最重要，该有机介质最好配制成对该固体物和该基体具适当润湿性，具适宜的干燥速率，干燥后薄膜的强度足以能经受操作搬运，以及优良烧制性质。还有一个重要之点，就是烧制后组合物具有合要求的外观。

从上述各个条件来讲，有多种液体可选作为该有机介质。对于多数厚膜组合物而言，该有机介质一般是树脂在溶剂中的溶液，常常还含有触变剂及润湿剂。其溶剂的沸程通常为 130-350℃，例如可参见 USP4959330。

对于厚膜最广泛应用的溶剂是萜烯，例如α－或β－松油醇或其混合物与其他溶剂，后者诸如溶剂油、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚乙酸酯、1,6-己二醇以及高沸点醇及醇醚。可将各种溶剂进行复配，以得到适用的粘度和挥发性。

为此目的特别适用的树脂是以乙基纤维素为基础的树脂，乙基纤维素与酚醛树脂混合物，或低级醇的甲基丙烯酸酯聚合物。

常用的触变剂为氢化蓖麻油及其衍生物。当然也不是都需要加入触变剂，因为其溶剂／树脂的性质再加上一切悬浮液所固有的剪切变稀薄性质，有可能就已具有适用的性质。适用的润湿剂包括磷酸酯类和大豆磷脂。

在该分散液中有机介质对无机固体物的比率可以有很大变化，并取决于该分散液准备施涂的方式以及所用有机介质的种类。一般，为得到良好覆盖效果，该分散液中最好含有 60-90%(重量) 固体物和40-10%有机介质。此分散液通常是半固体状稠厚体，通常称为“膏糊”。

该膏糊最好应用三辊机来制备。该膏糊的室温粘度一般为100-800

帕·秒（用Brook-field HBT 粘度计测定，用 #14 转轴，6R杯，10 转／分钟）。

所用有机介质的类型和用量主要由所需的最终配制剂的粘度和印成的厚度来决定。

制造按本发明的介电组合物的非烧制介电片料，是把该介电固体物在聚合物粘结剂和挥发性有机溶剂所成溶液中的分散液铸在一个挠屈性基体（例如钢带或聚合物薄膜）之上，然后将所铸的一层加热，从其中赶走挥发性溶剂。

用于分散该陶瓷固体物的有机介质是由聚合物粘结剂溶解于挥发性有机溶剂中所组成，并任选含有其他溶解物质，　例如，增塑剂、脱模剂、分散剂、剥离剂、防污剂、润湿剂。

为达到较好粘结效果，对于95%（重量）的陶瓷固体物最好使用至少5%（重量）聚合物粘结剂。然而，更好是在80%（重量）陶瓷固体物中使用不多于20%（重量）的聚合物粘结剂。希望在这些限值范围内，对于一定量固体物使用尽可能少的粘结剂，目的是减少需以热解法除去的有机物的量。

在过往，　使用了多种聚合物材料作为介电片料的粘结剂，例如，聚乙烯基丁醛、　聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、纤维素聚合物例如甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、无规立构聚丙烯、聚乙烯、硅聚合物例如聚甲基硅氧烷、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、高分子量聚醚、环氧乙烷－环氧丙烷共聚物、聚丙烯酰胺、各种丙烯酸系聚合物例如聚丙烯酸钠、聚丙烯酸低级烷基酯、聚甲基丙烯酸低级烷基酯，　以及丙烯酸低级烷基酯和甲基丙烯酸低级烷基酯的各种共聚物及多重聚合物。在过往，已使用甲基丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯的共聚物以及丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸的三元共聚物作为滑移烧铸物料的

粘结剂。

近来，Usala 的USP4613648披露了一种有机粘结剂，这是可相容的多重聚合物的混合物，包括 0-100%(重量) 甲基丙烯酸C_{1-8}烷基酯，100- 0%(重量) 丙烯酸C_{1-8}烷基酯， 0-5%(重量) 烯类不饱和酸或胺。由于这些聚合物，可以使用尽量少的粘结剂和尽量多的介电固体物。对于本发明的介电组合物而言，优选使用这些聚合物。

该铸制溶液的溶剂组分是这样选择，要使该聚合物完全溶解，并且具足够高的挥发性，使得能在常压以较低程度的加热，使该溶剂从分散液中蒸发掉。此外，该溶剂的沸点应比该有机介质中所含其他添加剂的沸点和分解温度低得多。因此，最常用的溶剂其常压沸点低于 150℃。此等溶剂包括苯、丙酮、二甲苯、甲醇、乙醇、甲乙酮、1,1,1-三氯乙烷、四氯乙烯、乙酸戊酯、2,2,4-三乙基戊二醇-1,3- 单异丁酸酯、甲苯、二氯甲烷。

该有机介质中还常常含有相对于该粘结剂聚合物是少量的增塑剂，其作用是降低该粘结剂聚合物的玻璃态转化温度(Tg)。然而，此等物料应尽量少用，目的是在所铸的膜进行烧制时尽量减少需除掉的有机物的量。当然，增塑剂的选择主要取决于需要改性的那种聚合物。曾用于不同粘结剂体系中的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸辛酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、磷酸烷基酯、聚亚烷基二醇、甘油、聚环氧乙烷、羟乙基化的烷基酚、二烷基二硫代膦酸酯、聚异丁烯。其中，邻苯二甲酸丁基苄基酯最常用于丙烯酸系聚合物体系，因为它可以以较低浓度取得效果。

诸如电路的电容器等器件的制造可以用导电金属化层和未烧制的介电片料或厚膜介电膏糊。例如，可以在未烧制的介电片料上印制所需的金属化图形。将印制的片料叠起、层压和切割，成为所要的结构。然后将此组装物烧制，从金属化材料中除掉有机介质，也从介电材料中除掉

有机粘结剂，并且将该介电材料烧结。在烧制过程中，借助蒸发和热分解的联合作用而除掉有机物。在一些情况下，还需要在烧制之前加一个预干燥步骤。

在对上述高银金属化组装物进行烧制时，最好采用一个第一烧制步骤，即将该组装物慢速加热至 100-550℃，这可在不破坏层压组装物的情况下除掉全部有机物质。 一般，这个烧掉有机物的步骤为18－24小时，保证有机物完全除掉。完成之后，将组装物快速加热至所需的烧结温度。

在由厚膜膏糊制造器件时，将导电膏糊按所要图形印制在硬质的介电基体上，例如氧化铝板。将此组装物烧制，除掉有机介质，并将无机导电材料烧结。然后将本发明的厚膜介电膏糊以所需图形丝网印制在该成图形的导电层之上，也印在该介电基体的裸露部分之上，然后将组装物烧制，除掉有机介质，并且将无机介电材料烧结。将上述丝网印制厚膜膏糊层和烧制该组装物重复多次，直到达到所要的层数为止。

烧结温度取决于该介电材料的物理及化学特性以及导电材料（通常是金属化层）的熔点。通常，烧结温度的选择是使介电材料达到最大限度的致密化，并保持低于该金属化层的熔点。 对于本发明的介电组合物，此温度范围为 800-950℃。然而，本领域技术人员明了，在制造电学器件时，并不都是需要最大限度的致密化。因此，术语“烧结温度”是指对于特定用途，为使该介电材料达到所要的致密化程度所用的温度（同时意指所用时间）。烧结时间也随该介电组合物而变化，但通常在对厚膜是优选的绕结温度为约0.25-0.50 小时，对带材则为0.5-2.5 小时。

对于制造高银金属化器件而言， 适宜的最高烧制温度为低于 950℃，优选为 850-925℃。这样低的烧制温度已低于金属银的熔点，从而可避免金属的迁移。

烧结完毕，根据该复合材料对温度剧变的抵抗能力，小心控制其冷却至室温的降温速率。

实施例：所有“DuPont产品”均由纳幕尔杜邦公司供应，　公司地址：德拉华州威尔明顿。

实例 1

由以下步骤制造掺杂锰的PFN-PFW 固溶液。将600.0 克PbO 、107.18克Nb_2O_5、119.54克Fe_2O_3 、80.23 克$WO_{2.9}$ 、3.00克$MnCO_3$ 在异丙醇中掺混 5小时，然后干燥过夜。然后将此混合粉末于 800℃焙烧 5小时，然后在异丙醇中用球磨机研磨16小时，使其粒径(D_{50}) 减小至 2微米以下。将此粉末45.0克与8.5 克常规式乙基纤维素为基础的有机介质一起辊子研磨，制成厚膜膏糊。在氧化铝基体上先印制Ag／Pt 膏糊(DuPont 9770) 的导电底层，然后在 850℃烧制 (45分钟周期) ，形成丝网印制的电容器。印制两层介电膏糊并相继于 925℃烧制，然后印上面层导电体层，于 850℃烧制。将该电容器涂覆硅油，供试验之用。计算的介电常数为2370，DF为2.5%，绝缘电阻(I.R.)为 1千兆欧 (44欧·法拉) 。

实例 2

按实例 1的方式制备厚膜介电膏糊，不同之处为加入2.5 克亚微米级钛酸钡粉末(Fuji Titanium Co.) 。按实例 1方式制成电容器。介电常数为4500，DF为3.3%，I.R.为2.3 千兆欧(200欧·法拉) 。此实例表明，在PFN-PFW 组合物中加入钛酸钡，使其 K值和I.R.值显著增大。

实例3-6

如实例 1和 2用相同组成的PFN-PFW 粉末制备厚膜膏糊。其中还加有 2.7%(重量) 的钛酸钡和以下烧结助剂之一种：1.07%(按总固体物重量计) 氧化铅、1.07% 氧化铋、0.43% 氧化铜。应用DuPont 9770 Ag／Pt 导电体，用每种膏糊制成厚膜电容器。对于每一电容器，印制、干燥

和烧制分开的三层介电材料。最高烧制温度为 850℃。然后将每一电容器包封：先使用一层DuPont 5520D厚膜介电膏糊，然后是一层DuPont 9615厚膜玻璃包封材料。每一包封层均于 850℃烧制。在表 1 中列出平均的电学数据，以及在200 伏及 150℃经48小时进行加速寿命试验的结果。这些数据表明：

(1) 在组合物中夹杂过多的作为烧结助剂的氧化铅，使其可靠性不良；

(2) 向PFN-PFW 中加入氧化铋，使 K值轻微下降；

(3) 加入氧化铜可使 K值稍增大。

表 1

PFN-PFW/钛酸钡混合物以及各种氧化物添加剂

	实例 3	实例 4	实例 5	实例 6
烧结助剂	无	氧化铅	氧化铋	氧化铜
电容(pF)	64,400	61,600	52,900	68,300
K	5700	5700	4800	6100
DF(%)	0.86	0.62	0.47	1.37
I.R. (千兆欧)	12	6	13	13
寿命试验损坏	0	50%	0	0

实例7-10

用实例 1的PFN-PFW 材料和钛酸钡制备厚膜介电膏糊。还加入无机粘结剂，其包括 (按总的无机固体物计)4.9%(重量) 的氧化铋和0.1% (重量) 的氧化铜。PFN-PFW 对钛酸钡的重量比率为 0至50% 。按实例 1印制和烧制这些组合物。其结果列于表 2。

表 2

向钛酸钡中加入PFN-PFW

	实例 7	实例 8	实例 9	实例10
PFN-PFW/钛酸钡	0/100	25/75	35/65	50/50
K	1320	1920	2000	2160
DF(%)	2.27	1.51	1.64	2.02
I.R.（欧·法拉)	83	358	304	153
电容(pF)	16.568	25,279	26,622	29,279
TCC(%)				
125℃	+20	+15	+18	+18
−55℃	−27	−25	−24	−24

上列数据表明，向钛酸钡为基础的组合物中加入PFN-PFW，使 K值和I.R.增大，并且保持良好的温度稳定性。

实例11

用实例 3的粉末组合物制造介电片料。应用常规方法，由该粉末在1,1,1-三氯乙烷和DuPont 5200 粘结剂溶液中的浆状液在聚丙烯载片上铸制成片料。由此片料制造多层电容器：在该带材上丝网印上Ag电极膏糊，然后在数层未印制的带材之内层压 6层已印制的带材。该电容器在氧化锆砂上于 900℃烧制2.5 小时，然后用DuPont 4506 Ag端头膏糊制成端头，将之在 700℃烧制。制成的电容器的介电层厚度为20微米，电容器的电容为55nF（毫微法拉），DF为0.7%。其绝缘电阻为13千兆欧，计算的介电常数为8600。

实例12

按实例11的方式制造电容器，但使用实例 6的粉末组合物。还有，电容器于 850℃烧制而不用 900℃。 所得电容为51毫微法拉，DF为0.55%。其绝缘电阻为 5千兆欧，计算的介电常数为7350。