

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C04B 35/468, H01B 3/12, H01P 7/10, H01G 4/12	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15575 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)																					
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02780 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. September 1999 (02.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 41 487.0 10. September 1998 (10.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS GMBH & CO. KG [DE/DE]; Balanstrasse 73, D-81541 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELTZ, Adalbert [DE/AT]; Burgeggerstrasse 50, A-8530 Deutschlandsberg (AT). WEBHOFER, Andreas [AT/AT]; Nöbling 29, A-9635 Dellach (AT). AICHHOLZER, Klaus-Dieter [AT/AT]; Schwanberger Strasse 16, A-8530 Deutschlandsberg (AT). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS MATSUSHITA COM- PONENTS GMBH & CO. KG; Zedlitz, Peter, Postfach 22 13 17, D-80503 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>																					
(54) Title: REDUCTION-STABLE CERAMIC SUBSTANCES (54) Bezeichnung: REDUKTIONSSSTABILE KERAMIKMASSEN <table border="1"><caption>Data points estimated from the graph</caption><thead><tr><th>y</th><th>TKC / ppm K⁻¹ (x=2)</th><th>TKC / ppm K⁻¹ (x=1.5)</th></tr></thead><tbody><tr><td>0.0</td><td>-80</td><td>-120</td></tr><tr><td>0.5</td><td>-20</td><td>-50</td></tr><tr><td>0.6</td><td>-10</td><td>-40</td></tr><tr><td>0.7</td><td>10</td><td>-30</td></tr><tr><td>0.8</td><td>20</td><td>-20</td></tr><tr><td>1.0</td><td>40</td><td>0</td></tr></tbody></table> (57) Abstract Reduction-stable ceramic substances with a high dielectric constant, especially for multilayered capacitors or LC filters with Cu electrodes, based on a compound system BaO-Nd₂O₃-Sm₂O₃-TiO₂, in an area of rhombic phase formation with the addition of glass frit from the following systems: (A) ZnO - B₂O₃ - SiO₂, or (B) K₂O - Na₂O - BaP - Al₂O₃ ZrO₂ - ZnO - SiO₂ - B₂O₃, or (C) Li₂O - BaO - B₂O₃ - SiO₂, corresponding to general formula Ba_{11-6x} (Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3} Ti₁₈ O₅₄ with the addition of p wt. % glass frit whereby 1 < x < 2, 0.5 < y < 1.0 and 3 < p < 10.			y	TKC / ppm K⁻¹ (x=2)	TKC / ppm K⁻¹ (x=1.5)	0.0	-80	-120	0.5	-20	-50	0.6	-10	-40	0.7	10	-30	0.8	20	-20	1.0	40	0
y	TKC / ppm K⁻¹ (x=2)	TKC / ppm K⁻¹ (x=1.5)																					
0.0	-80	-120																					
0.5	-20	-50																					
0.6	-10	-40																					
0.7	10	-30																					
0.8	20	-20																					
1.0	40	0																					

(57) Zusammenfassung

Reduktionsstabile COG-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren oder LC-Filter mit Cu-Elektroden, auf der Basis des Stoffsystems BaO-Nd₂O₃-Sm₂O₃-TiO₂ im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen mit Zusätzen einer Glasfritte aus den Systemen (A) ZnO - B₂O₃ - SiO₂, oder (B) K₂O - Na₂O - BaO - Al₂O₃ - ZrO₂- ZnO - SiO₂ - B₂O₃, oder (C) Li₂O - BaO - B₂O₃- SiO₂, besitzen die allgemeine Formel Ba^{II}_{6-x}(Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3}Ti₁₈O₅₄ und einen Zusatz von p Gew.-% Glasfritte mit $1 < x < 2,0$, $0,5 < y < 1,0$ und $3 < p < 10$.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Reduktionsstabile Keramikmassen

- 5 Die Erfindung betrifft reduktionsstabile COG-Keramikmassen hoher Dielektrizitäts-konstante nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

10 Derartige COG-Keramikmassen werden z. B. bei Vielschicht-kondensatoren und LC-Filtern mit Kupfer-Elektroden eingesetzt und sind für Anwendungen im Hoch-frequenzbereich geeignet. Als COG-Keramik werden solche Massen bezeichnet, die einen geringen (< 30 ppm/K) Temperaturkoeffizienten der Kapazität besitzen.

15

Im Fall von Materialien mit niedrigen Dielektrizitätskonstanten DK sind bereits technische Lösungen bekannt geworden, die die Gemeinsamsinterung einer Keramikmasse mit Cu-Elektroden unter reduzierenden Bedingungen gestatten, indem
20 die Sintertemperatur unter die Schmelztemperatur des Kupfers ($1083\text{ }^{\circ}\text{C}$) abgesenkt ist. Es werden dazu bestimmte Sinterhilfsmittel, vorzugsweise Zusätze von Glasfritten angewendet, deren stoffliche Basis Bleioxid und/oder Wismutoxid enthaltende Systeme sind. Um die Oxidation des Kupfers während der Sinterung im Bereich von $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu unterbinden,
25 muß ein Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-2}$ Pa angewendet werden. Zugleich darf ein unterer kritischer Grenzwert des Sauerstoffpartialdrucks nicht unterschritten werden, da andernfalls die Keramik oder ein Bestandteil der zugesetzten
30 Glasfritte der Reduktion unterliegt, was zwangsläufig zur Herabsetzung des Isolationswiderstandes und einer unzulässigen Erhöhung der dielektrischen Verluste führt. Zwecks Vermeidung einer lokalen Unterschreitung dieses unteren kritischen Grenzwertes muß die Entbinderung der Grünkörper
35 vor dem Einsetzen der Sinterung vollständig realisiert sein.

In den Druckschriften EP 0 534 802 A1, US 5,264,403, US 5,304,521, US 5,350,721, US 5,479,140, US 5,493,262, US 5,488,019 und US 5,485,132 werden Keramikmassen der Stoffsysteme $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SE}_2\text{O}_3$ beschrieben, in denen das Oxid der Seltenen Erdmetalle SE_2O_3 partiell durch Bi_2O_3 ersetzt sein kann, deren Sinterverdichtung teilweise bereits bei 900°C gelingt, indem Glasfrittenanteile, die CdO , PbO oder Bi_2O_3 enthalten, oder auch Gläser des Systems $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ zugesetzt sind. Dadurch wird eine Gemeinsinterung mit Silber-Elektroden an der Luft ermöglicht. Für eine Gemeinsinterung mit Kupfer-Elektroden unter Inertbedingungen, z. B. unter Stickstoff, erweisen sich die Systeme gegenüber einer partiellen Reduktion, die eine Herabsetzung des Isolationswiderstandes und Erhöhung der Verluste zur Folge hat, nicht als hinreichend stabil.

In den Druckschriften EP 0 534 801 A1, US 5,458,981 und US 5,292,694 werden ebenfalls $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SE}_2\text{O}_3$ - Keramikmassen in Verbindung mit B_2O_3 und ZnO enthaltenden Glaszusätzen zum Zweck der Gemeinsinterung mit Silberelektroden geschützt. Die Entbinderung unter Luftzutritt verhindert auch in diesen Fällen die Kombination mit Kupfer-Elektroden, sodaß auf Silber oder Silber/Palladium-Legierungen als Elektrodenmaterial zurückgegriffen werden muß. Dem Vorteil einer kostengünstigen Anwendung von Silber-Elektroden steht der Nachteil der hohen Beweglichkeit insbesondere bei hoher Temperatur gegenüber, der zu Migrationseffekten und einer daraus resultierenden Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften Anlaß gibt.

In der älteren DE-Patentanmeldung 19749858.2 wird das für die Herstellung von COG-Kondensatoren und Mikrowellenresonatoren hoher DK genutzte Stoffsystem $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pby})_{6-x}\text{Nd}_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ mit $0,6 < x < 2,1$ und $0 < y < 0,6$ für eine Sinterung bei Temperaturen $< 1030^\circ\text{C}$ und damit für die Gemeinsinterung mit Cu-Elektroden dadurch erschlos-

- sen, daß Sinterhilfsmittel, vorzugsweise PbO-freie Glasfritten bestimmter Zusammensetzung, zugemischt werden und eine vollständige Entbinderung unter Stickstoff durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur unter Ausnutzung des aus der Erdölverarbeitung bekannten Steam-Reforming-Prozesses erreicht wird. Die Anpassung des Temperaturkoeffizienten der Kapazität TKC bzw. des Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz TKv0 an die für COG-Kondensatoren TKC < 30 ppm/K bzw. LC-Filter mit TKv0 < 10 ppm/K gültigen Toleranzgrenzen gelingt, indem Abwandlungen der Zusammensetzung der Keramikmasse durch Zusätze von $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ oder von $\text{Ba}_{4,5}\text{Sm}_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ vorgenommen werden. Zu dieser technischen Lösung ist einschränkend anzumerken, daß die Stabilität der Keramik durch den PbO-Gehalt begrenzt ist, was eine besonders sorgfältige Entbinderung und die Vermeidung eines zu geringen Sauerstoffpartial-druckes bei der Sinterung erfordert. Die beiden Forderungen sind miteinander verknüpft, da insbesondere auch lokal die unzulässige Unterschreitung der kritischen Sauerstoffpartialdruckgrenze, verursacht etwa durch geringfügige organische Restbestandteile, vermieden werden muß. Andernfalls bildet sich eine eutektische Pb/Cu-Legierung, die bei 924 °C schmilzt, das heißt die Elektroden laufen aus.
- Um einen solchen Nachteil zu vermeiden, erweisen sich PbO- und Bi_2O_3 -freie Systeme als geeignet. So ist zum Beispiel die durch Sinterung bei ca. 1400 °C darstellbare Keramik $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{0,6}\text{Nd}_{0,4})_{9,233}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ durch einen TKv0 = Wert von + 9 ppm/K und ein Güte-Frequenzprodukt Qv0 = 9000 (3 GHz) gekennzeichnet [P. Lafez, G. Desgardin, B. Raveau, J. Mater. Sc. 30 (1995) 267]. Vergleichbare Werte werden in der Literatur für die Zusammensetzung $\text{Ba}_{4,2}(\text{Sm}_{0,3}\text{Nd}_{0,7})_{9,2}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ angegeben [H. Ohsato, H. Kato, M. Mizuta, S. Nishigaki, T. Okuda, Jpn. J. Appl. Phys. 34 (1995) 5413]. Zur Erniedrigung der für Keramikmassen des Systems $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ benötigten hohen Sintertemperatur werden in der EP 0 701 081 A1 Glasfrittenzusätze vorgeschlagen, die PbO und sogar GeO_2 enthal-

ten, was aus den dargelegten Gründen für die Stabilität gegenüber Reduktion von Nachteil ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, COG-Keramikmassen mit möglichst hoher Dielektrizitätskonstante auf der Basis eines gegenüber Reduktion hochstabilen Stoffsystems herzustellen, das je nach gewählter Zusammensetzung einen TKC-Wert < 30 ppm/K oder einen TKv0-Wert < 10 ppm/K einzustellen gestattet und weiterhin eine Sintertemperatur anzugeben, die unter der Schmelztemperatur des Kupfers liegt und die Sinterverdichtung in Gegenwart von Kupfer-Innenelektroden bei Erhaltung der für COG-Vielschichtkondensatoren und LC-Filter benötigten dielektrischen Eigenschaften ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einer reduktionsstabilen COG-Keramikmasse gelöst, die die Merkmale des Patentanspruchs 1 besitzt.

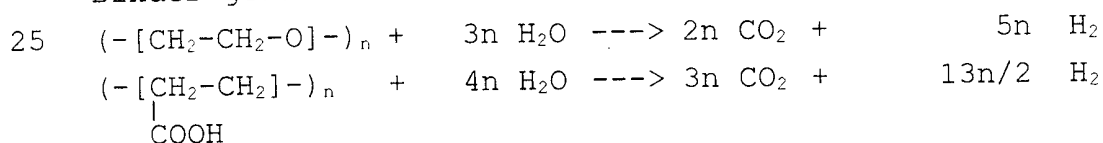
Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angeführt.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, das für die Herstellung von COG-Kondensatoren und Mikrowellenresonatoren hoher DK genutzte Stoffsystem $\text{BaO} - \text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen $\text{Ba}_{6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ dadurch zu nutzen, daß ein TKC-Wert < 30 ppm/K in der Reihe $\text{Ba}_{4,5}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1.5$) für $y = 0.9$ bzw. in der Reihe $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})_{9.33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 2$) für $y = 0.7$ erreicht und ein TKv0-Wert < 10 ppm/K in der Reihe $\text{Ba}_{4,5}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_9\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 1.5$) für $y = 1$ bzw. in der Reihe $\text{Ba}_4(\text{Sm}_{0.7}\text{Nd}_{0.3})_{9.33}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x = 2$) für $y = 0.8$ gezielt eingestellt werden kann und dabei zugleich eine Sinterung bei Temperaturen $< 1030^\circ\text{C}$ und damit für die Gemeinsamsinterung mit Cu-Elektroden dadurch zu ermöglichen, daß einem solchen Keramikpulver ein Sinterhilfsmittel, vorzugsweise eine Glasfritte bestimmter Zusammensetzung, zugemischt wird.

Es ist weiterhin von Vorteil, daß auf Grund der Kenntnis der Zusammensetzungs-abhängigkeit der TKC- bzw. TKv0-Werte in den genannten Reihen eine durch den Zusatz von Glasfritte bedingte Verschiebung der Temperaturkoeffizienten nach positiven oder negativen Werten durch eine gezielte Änderung der Zusammensetzung kompensiert werden kann.

Der Vorteil des Herstellungsverfahrens besteht darin, daß die Sinterverdichtung unter Stickstoff bei einem Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-2}$ Pa durchgeführt wird, ohne daß die für COG-Kondensatoren und Mikrowellenkeramiken und damit für LC-Filter typischen Eigenschaften etwa infolge einer partiellen Reduktion verloren gehen.

Die vollständige Entbinderung der Grünkörper gelingt in einem Temperaturbereich unterhalb des Einsetzens der Sinterverdichtung, indem der aus der Petrochemie bekannte Prozeß des Abbaus von Kohlenwasserstoffen oder auch von höher kondensierten organischen Verbindungen zu Kohlendioxid und Wasserstoff durch Einwirkung von Wasserdampf bei erhöhter Temperatur („Steamcracking“) auf den Keramikprozeß übertragen wird. Zum Beispiel läßt sich aus thermodynamischen Daten für den Abbau von Polyethylenglycol oder Polyacrylsäure als Binder gemäß der Reaktion:



eine geringfügige negative freie Enthalpie abschätzen, so daß der Vorgang der Entbinderung der Grünkörper, der zwecks Vermeidung einer Oxidation des Kupfers unter Stickstoff (Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-2}$ Pa) vorgenommen werden muß, vollständig ablaufen kann.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Entsprechend der allgemeinen Formel $Ba_{6-x}(Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ werden die Zusammensetzungen der Keramikmassen in den Reihen $x = 1.5$ und $x = 2$ als homogene Mischphasen durch Variation des y - Wertes entsprechend der in Figur 1 und Figur 2 dargestellten Abhängigkeit des TKC- und TKv0-Wertes in den Grenzen $0 < y < 1$ variiert und der Zusammensetzungsparameter y bei gegebenem Wert $x = 1,5$ oder $x = 2$ mit der Zielsetzung festgelegt, daß die Kriterien $TKC < \pm 30$ ppm/K für COG-Kondensatoren und $TKv0 < 10$ ppm/K für LC-Filter erfüllt werden.

In bekannter Weise wird die Keramikmasse nach dem Mischen der Rohstoffe $BaCO_3$, Nd_2O_3 , Sm_2O_3 und TiO_2 durch Kalzinieren bei $1250^\circ C$ mit einer Haltezeit von mindestens 6 Stunden hergestellt. Zwecks Gewinnung von Vergleichswerten wird das Umsetzungsprodukt ohne Zusatz von Glasfritte einem Mahlprozeß unterworfen (mittlere Korngröße ca. $0,6 \mu m$), das erhaltene Pulver anschließend in ein Granulat überführt und letzteres durch Pressen zu scheibenförmigen Proben S oder zu für Resonanzmessungen geeigneten zylinderförmigen Körpern Z verdichtet und diese bei $1400^\circ C$ 6-10 h gesintert.

In Tabelle 1 sind die durch Sintern bei hoher Temperatur erhaltenen Eigenschaften von COG-Keramikproben $Ba_{6-x}(Sm_yNd_{1-y})_{8+2x/3}Ti_{18}O_{54}$ angegeben und zwar für scheibenförmige Proben S in den Abmessungen $\varnothing 12-13$ mm, Dicke $0,6-0,7$ mm, die nach dem Aufbringen von Ag-Elektroden mittels Ag-Paste und Einbrennen im Bereich von 1 MHz elektrisch vermessen wurden und zylinderförmige Proben Z, deren dielektrische Eigenschaften nach einer Resonanzmethode im GHz-Bereich elektrodenlos ermittelt wurden. TKC-Wert und TKv0-Wert sind über den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante $TK\epsilon$ und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α entsprechend den Gleichungen

$$TKC = TK\epsilon + \alpha \quad \text{und} \quad TKv0 = -TK\epsilon/2 - \alpha$$

miteinander verknüpft, so daß eine Umrechnung der beiden Größen ineinander möglich ist. Für den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{25-100^\circ\text{C}}$ sind an den Proben Werte zwischen 6,6 und 8,1 ppm/K ermittelt worden.

5

Die Eigenschaftswerte lassen erkennen, daß die Proben 1 und 5 bis 9 die Kriterien für COG-Kondensatoren und die Proben 5, 8 und 9 die für LC-Filter gesetzten Kriterien erfüllen. Die am Qv0-Wert erkennbare dielektrische Güte der Keramik

10 fällt bei ansteigendem x-Wert umso höher aus je größer das Verhältnis von $\text{S}_\text{E}2\text{O}_3/\text{BaO}$ in der Phasenzusammensetzung ist.

Derartige Keramiken gewährleisten auf Grund der Abwesenheit von PbO eine erhöhte Stabilität gegenüber Reduktion bei der

15 Sinterung unter Inertbedingungen, z. B. unter Stickstoff.

Bei den scheibenförmigen Proben S wurden $\tan\delta$ und $\text{TKC}_{-25-+85^\circ\text{C}}$ (ppm/K) (TKC) jeweils bei 1 MHz gemessen. Qv0 ist in THz bzw. (GHz) angegeben, während $\text{TKv0}_{.+25-+85^\circ\text{C}}$ einerseits

20 aus TKC berechnet (TKv0(b)) und andererseits an den Proben gemessen (TKv0(g)) wurde und zwar in ppm/K. Die mit * bezeichneten Werte wurden im Bereich +25-125 °C bestimmt.

Tabelle 1:

Probe	x	y	prel. /%	ε	$\tan\delta$ (S)	TKC (S)	Qv0 (Z)	TKv0 (b)	TKv0 (g) (Z)
1	1	0,6	96,1	88	$< 1 \cdot 10^{-3}$	+7	4,90 (4,61)	+9	?
2	1,5	0	-	85,5	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-100 -111*	7,68 (4,80)	+47	+76
3	1,5	0,6	97,2	86,5	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-48 -50*	8,95 (4,70)	+21	+28.2
4	1,5	2/3	97,3	86,0	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-43 -47*	7,85 (4,71)	+18	+23.5
5	1,5	1	98,0	83,8	$< 1 \cdot 10^{-3}$	+20 +22*	8,19 (4,78)	-14	-2.7
6	2	0,5	98,1	83,7	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-20* -24	10,77 (4,77)	+6	+15,7
7	2	0,6	98,2	83,4	$< 1 \cdot 10^{-3}$	-13* -13	10,70 (4,77)	+3	+11,0
8	2	0,72	97,4	82,7	$< 1 \cdot 10^{-3}$	+10* +13	10,56 (4,79)	-8	+3,8
9	2	0,84	97,7	81,7	$< 1 \cdot 10^{-3}$	+10* +15	10,50 (4,83)	-9	+2,1

Zur Gemeinsamsinterung mit Kupferelektroden wird dem durch Kalzination bei 1250°C erhaltenen Keramikpulver im Bereich $3 < p < 10$ m-% eine Glasfritte des Systems

- 5 (A) $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
vorzugsweise der bestimmten Zusammensetzung
(ZnO)_{58,5} (B_2O_3)_{31,45} (SiO_2)_{10,05} oder des Systems
- (B) $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{ZnO} - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$
vorzugsweise der bestimmten Zusammensetzung
- 10 (K_2O)_{4,5} (Na_2O)_{3,5} (BaO)_{2,3} (Al_2O_3)_{2,1} (ZrO_2)_{2,9} (ZnO)_{4,4} (SiO_2)_{53,5} (B_2O_3)_{26,7} oder des Systems
- (C) $\text{Li}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$,
vorzugsweise der bestimmten Zusammensetzung
(Li_2O)_{7,0} (BaO)_{42,0} (B_2O_3)_{22,0} (SiO_2)_{29,0}
- 15 zugesetzt und die Mischung in wäßriger Suspension einem Mahlprozeß unterzogen, bis eine mittlere Korngröße von 0,6 µm bei annähernd monomodaler Verteilung erreicht ist. Der Schlicker wird nach Filtration und Trocknen unter Zugabe eines Preßhilfsmittels zu einem Granulat weiterverarbeitet,
- 20 aus dem scheiben- oder zylinderförmige Grünkörper gepreßt werden oder aber unmittelbar nach der Zugabe eines geeigneten organischen Bindersystems zu Folien verarbeitet bzw. durch Sprühen in ein preßfähiges Granulat überführt.
- 25 Durch Aufbringen von Cu-Paste mittels Siebdruck wird die Folie mit einer für LC-Filter bestimmter Auslegung bzw. einer für COG-Kondensatoren bestimmter Kapazität und Bauform geeigneten Elektrodenstruktur versehen, so daß nach dem Stapeln, Laminieren und Cutten Grünteile erhalten werden, die
- 30 der Entkohlung und Sinterung zugeführt werden können.

Zur Feststellung der dielektrischen Keramikeigenschaften erweisen sich mit Cu-Elektroden versehene scheibenförmige Proben S (Ø 12-13 mm, Dicke 0,6-0,7 mm) bzw. zylinderförmige Preßkörper Z (Ø 10,0 mm, Höhe 4,6 mm) als geeignet.

35 Letztere werden zur Vermessung im GHz-Bereich ohne Elektroden gesintert.

Kondensatoren mit Cu-Innenelektroden gelangen in der Ausführungsform 1206 (100 pF) und 0603 (20 pF) zur Vermessung. Bei LC-Filtern wird bei den an Zylinderproben ermittelten
5 Keramikeigenschaften die Güte im GHz-Bereich durch den Aufbau und die Eigenschaften der Cu-Elektrodenstruktur bestimmt, sodaß Ausführungsbeispiele zur Charakterisierung der Keramik an dieser Stelle entfallen.

10 Zur Entbinderung sind die Grünkörper in einem Ofen mit kontrollierter Atmosphäre einem Gasstrom von Reinststickstoff (2 bis 5 l/min., Rest-Sauerstoffpartialdruck $< 10^{-2}$ Pa) ausgesetzt, dem zwischen 2 und 23 g Wasserdampf pro Stunde zudosiert werden. Zunächst wird auf 400 °C aufgeheizt, 2 h
15 gehalten, anschließend auf 680 bis 750 °C gebracht, wobei die vollständige Entbinderung eine Reaktionszeit bis zu 6 h beansprucht. Anschließend wird die Wasserdampffzufuhr bis auf etwa 1 g/h zurückgenommen und bei 900 bis 1000 °C die Sinterverdichtung durchgeführt.

20

Die Cu-Außenmetallisierung der COG-Kondensatoren findet, der vorgeschriebenen Einbrennkurve der betreffenden Kupferpaste folgend, in einem gesonderten Prozeßschritt gleichfalls unter Reinststickstoff in Gegenwart von Wasserdampf
25 statt, um eine reduzierende Veränderung der Keramik durch in der Paste enthaltene Binderbestandteile zu vermeiden.

In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 sind Beispiele von reduktionsstabilen COG-Keramikproben S (scheibenförmig) und Z
30 (zylinderförmig) aufgeführt, die auf der Basis von Keramikmassen der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen 7 (Tabelle 2), 9 (Tabelle 3) und 5 (Tabelle 4) unter Zusatz der Glasfritte (A), (B) oder (C) erhalten wurden, wobei der Gehalt an Glasfritte jeweils in m-% angegeben ist. $\tan\delta$ wurde bei 1 MHz bestimmt und Q_{v0} ist in THz bzw. (GHz) angegeben.
35 TKC im Bereich +25/125°C und TKv0 im Bereich +25/55°C (Tabelle 3) bzw. +25/85°C (Tabelle 4) sind in ppm/K angege-

11

ben. Weiterhin sind Sintertemperatur T in °C und -zeit t in h angeführt.

Tabelle 2

5

Probe	T / t	$\rho_{\text{rel}}/\%$	ϵ	$\tan\delta$	TKC	Qv0	TKv0
S1/8% (A)	975 / 6	97	58	$<1 \cdot 10^{-3}$	-30		
S2/8% (A)	1000 / 6	99	61	$<1 \cdot 10^{-3}$	-29		

Tabelle 3

Probe	T / t	$\rho_{\text{rel}}/\%$	ϵ	$\tan\delta$	TKC	Qv0	TKv0
S3/8% (A)	975 C/6	98	57	$<1 \cdot 10^{-3}$	-51		
S4/8% (A)	1000 / 6	98	57	$<1 \cdot 10^{-3}$	-25		
S5/6% (B)	1030 / 6	96	55	$<1 \cdot 10^{-3}$	-38		
Z1/6% (A)	1000 / 6	99	58			1,0 (5,54GHz)	-3,1
Z2/6% (A)	975 / 6	96	55			0,83 (5,65GHz)	+4,8
Z3/6% (A)	975 / 6	98	54			0,88 (5,94GHz)	-7,1

10

Tabelle 4

Probe	T / t	prel/ %	ϵ	$\tan\delta$	TKC	Qv0	TKv0
S6/6% (A)	1000 / 6	99	63	$<1 \cdot 10^{-3}$	+14		
S7/8% (B)	1030 / 6	98	52	$<1 \cdot 10^{-3}$	-20		
S8*/6% (C)	1030 / 6	98	72	$<1 \cdot 10^{-3}$	-46		
Z4/6% (A)	1000 / 6	99	63			1,5 (5,7GHz)	-8,9
Z5/6% (A)	980 / 1	98	61			2,2 (5,8GHz)	-9,2
Z6/8% (B)	1030 / 6	98	52			1,4 (5,8GHz)	-7,3
Z7+/6% (C)	1030 / 6	98	71			2,4 (5,2GHz)	+5,9
Z7*/6% (C)	1030 / 6	98	72			1,5 (5,1GHz)	-12,3
Z7°/6% (C)	1030 / 6	98	72			0,6 (5,1GHz)	

- 5 Die Proben S1(A) und S2(A) verdeutlichen, daß die Zumischung von 8% der Glasfritte (A) zur Keramikmasse 7 der Tabelle 1 eine Sinterverdichtung in Gegenwart von Cu-Elektroden bereits bei 975°C ermöglicht, dabei aber zugleich eine Absenkung des TKC-Wertes von -13 ppm/K auf -29
- 10 ppm/K auftritt, so daß die an eine COG-Kondensatorkeramik gestellten Materialeigenschaften in Verbindung mit der erreichten niedrigen Sintertemperatur und Cu-Elektroden im Grenzbereich noch erfüllt werden. Der DK-Wert erfährt gegenüber der glasfreien Keramik erwartungsgemäß eine Erniedrigung und zwar von 82 auf ca. 60.
- 15

Der gleiche Effekt wird bei den Proben S3(A), S4(A) und S5(B) beobachtet, denen die Keramikmasse 9 der Tabelle 1 zugrundeliegt. Ausgehend von + 15 ppm/K fällt die durch die

20 Wechselwirkung mit der Glasfritte (A) bzw. (B) bedingte Verschiebung des TKC-Wertes nach negativen Werten hier größer aus, sodaß die für COG-Kondensatoren zutreffende Tole-

ranzgrenze bereits überschritten ist. Der Verschiebungseffekt ist von der Zusammensetzung des Glases und von der Sintertemperatur abhängig.

- 5 Für die Zylinderproben Z1(A) bis Z3(A), die gleichfalls auf der Keramikmasse 9 der Tabelle 1 basieren, ergeben sich in der Kombination mit Glas (A) dagegen TKv0-Werte, die innerhalb der für Hochfrequenzanwendungen, z. B. für LC-Filter, gültigen Toleranzgrenze liegen. Als unzureichend erweist
10 sich bei diesen Proben das Güte-Frequenzprodukt. Ausgehend von $Qv0 = 10,5$ THz bei 4,83 GHz Meßfrequenz für die glasfreie Keramikmasse 9 wird die Güte durch die Wechselwirkung mit Glas (A) bei der angewandten Sintertemperatur und -zeit auf Werte < 1 THz herabgesetzt. Diese Werte liegen unter der
15 für LC-Filter geforderten Toleranzgrenze von ca. 2 THz bei 5 GHz Meßfrequenz.

- Den Proben S6(A), S7(B) und S8*(C) sowie Z4(A), Z5(A), Z6(B) Z+7(C), Z7*(C) und Z7°(C) liegt jeweils die Keramik-
20 masse 5 der Tabelle 1 in der Kombination mit Glas (A), (B) und (C) zugrunde. Die Nd-freie, d.h. als Seltene Erdkomponente nur noch Sm2O3 enthaltende Verbindung, erweist sich gegenüber der Wechselwirkung mit den Glasfritten als Sinterhilfsmittel kinetisch generell als stabiler.

- 25 Ausgehend von einem TKC-Wert von + 20 ppm/K für die Keramikmasse 5 verursacht die Zumischung von 6% Glas (A) bei Sinterung der Probe S6(A) bei 1000°C lediglich eine Abnahme auf +14 ppm/K. Für das Güte-Frequenzprodukt wird bei der
30 entsprechenden Probe Z4(A) gegenüber Z1(A) bis Z3(A) (Keramikmasse 9) ein erhöhter Qv0-Wert von 1,5 THz gefunden, der für LC-Filteranwendungen allerdings immer noch zu niedrig ist.

- Die niedrige Sintertemperatur von 1000°C, der relativ hohe
35 DK-Wert und die vergleichsweise geringe Modifizierung des TKC-Wertes lassen die Materialkombination Keramik 5 nach

Tabelle 1 mit Glas (A) als vorteilhaft für Kondensatoren erscheinen.

Daß die Abnahme des Güte-Frequenzprodukts auf einer parti-
5 ellen strukturellen Veränderung der Keramikverbindung in-
folge Wechselwirkung mit der Glasfritte beruht, zeigt der
Vergleich von Probe Z4(A) mit Probe Z5(A). Verminderung von
Sintertemperatur und -zeit auf 980 °C bzw. 1h ergeben $Qv0 =$
2,2 THz, wobei ein noch günstigerer Wert für den Tempera-
10 turkoeffizienten der Resonanzfrequenz $TKv0 = - 9,2 \text{ ppm/K}$
erhalten wird.

Die Kombination der Keramikmasse 5 mit Glas (B) in den Pro-
ben S7(B) und Z6(B) stellt sich als weniger günstig heraus.
15 Die Sintertemperatur muß auf 1030°C erhöht werden, der TKC-
Wert wird von + 20 ppm/K auf - 20 ppm/K abgesenkt und das
Güte-Frequenzprodukt $Qv0$ fällt nicht höher aus als bei der
Materialkombination Keramikmasse 5 mit Glas (A) bei glei-
cher Sinterzeit.

20 Am vorteilhaftesten für LC-Filteranwendungen ist die Kombi-
nation der Keramikmasse 5 mit Glas (C) . Dieser Vorteil
kommt jedoch nur dann voll zur Geltung, wenn das Glas ent-
sprechend der Bezeichnung (C1000) lediglich bei 1000°C ge-
25 schmolzen und durch Abschrecken in Wasser frittiert wurde.
Nur dann wird, wie die Probe Z7(C1000) zeigt, selbst bei
1030°C Sintertemperatur und 6 h Sinterzeit ein vergleichs-
weise hoher $TKv0$ -Wert von 2,4 THz bei 5,2 GHz Meßfrequenz
erhalten, der den für LC-Filter geltenden Anforderungen
30 entspricht.

Schmelzen von Glas (C) bei 1100 (Proben S8*, Z7*) bzw. noch
ungünstiger bei 1200°C (Probe Z7°) führt zu einer Glasstruk-
tur, die eine wesentlich stärkere degradierende Wirkung auf
35 die Keramikverbindung $5 \text{ Ba}_{4,5} \text{Sm}_9 \text{Ti}_{18} \text{O}_{54}$ auslöst. Probe Z7+
wurde dagegen durch Schmelzen von Glas bei 1000 °C erhal-
ten.

In Tabelle 5 sind Meßergebnisse aufgeführt, die an Kondensatoren K mit Cu - Innenelektroden der Kapazität von ca. 100 pF (1206) mit 4 Cu-Innenelektroden) und ca. 20 pF (0603) mit 7 Cu-Innenelektroden erhalten wurden. Ihnen liegt die Keramikmasse 5 der Tabelle 1 in der Kombination mit 6 % Glas (A) zugrunde. Die für COG-Kondensatoren geltenden Kriterien werden hinsichtlich des TKC-Wertes erfüllt. Hervorzuheben sind der hohe Isolationswiderstand RIs und der niedrige $\tan\delta$ - Wert. Letzterer wurde bei 1 MHz und 100 bzw. 200 MHz ermittelt. Weiterhin zeichnen sich die Kondensatoren mit Cu - Innenelektroden durch einen vergleichsweise niedrigen Ersatzserienwiderstand ESR aus. Dieser wurde mittels einer Meßbrücke (MB) bei 500 MHz sowie durch S-Parameter-Messung (S) bei 1,1 GHz erfaßt.

Der HALT - Test (200°C/200 V) belegt die Betriebssicherheit der Kondensatoren. Ein Ausfall durch Abfall des Isolationswiderstandes unter 70 % des Ausgangswertes wurde unter den angegebenen Bedingungen nicht festgestellt. Es ergaben sich für die Bauform 1206 folgende Werte: $R_{Is, 50\%} > 0,7 R_{Is, Anfang}$ nach 2550 min und $R_{Is, 50\%} > 0,5 R_{Is, Anfang}$ nach 5300 min.

Die Kapazität C ist in pF, der TKC in ppm/K und der Isolationswiderstand RIs in $M\Omega$ angegeben. $\tan\delta$ ist für zwei verschiedene Frequenzen angeführt während der ESR-Wert in $m\Omega$ angegeben ist.

Tabelle 5

Bauform	C	TKC	RIs	$\tan\delta$	$\tan\delta$	ESR (MB)	ESR (S)
1206	106±1	+17	9·106	$0,5 \cdot 10^{-3}$ (1MHz)	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ (100 MHz)	163 ± 18 (500 MHz)	
0603	26 ± 1	+ 10	4 106	$0,5 \cdot 10^{-3}$ (1MHz)	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ (200 MHz)	123 ± 13 (500 MHz)	80 (1,1 GHz)

Patentansprüche

1. Reduktionsstabile COG-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren oder LC-Filter mit Cu-Elektroden, auf der Basis des Stoffsystems BaO-Nd₂O₃-Sm₂O₃-TiO₂ im Bereich der Phasenbildung rhombischer Bronzen mit Zusätzen einer Glasfritte aus den Systemen
 - (A) ZnO - B₂O₃ - SiO₂, oder
 - (B) K₂O - Na₂O - BaO - Al₂O₃ - ZrO₂ - ZnO - SiO₂ - B₂O₃ oder
 - (C) Li₂O - BaO - B₂O₃ - SiO₂,
 gekennzeichnet durch die allgemeine Formel

$$\text{Ba}_{11-6-x}(\text{Sm}_y\text{Nd}_{1-y})_{8+2x/3}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54} + p \text{ Gew.-% Glasfritte}$$
 mit $1 < x < 2$, $0,5 < y < 1,0$ und $3 < p < 10$.
2. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktionsstabilität der COG - Keramikmasse durch eine einphasige Keramik gebildet wird, die keine Zusätze leicht reduzierbarer Oxidbestandteile wie PbO oder Bi₂O₃ enthält.
3. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die COG - Keramikmasse durch geeignete Wahl der Zusammensetzungsparameter x und y einer einphasigen Keramik, z. B. x = 1 und y = 0,6 oder x = 1,5 und 0,5 < y < 1,0 oder x = 2 und 0,3 < y < 1,0 bei einem Wert p = 3, 6 oder 8, auf den Temperaturkoeffizienten der Kapazität TKC < ± 30 ppm/K für COG - Kondensatoren oder den Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz TKv0 < 10 ppm/K für Hochfrequenzanwendungen, z. B. LC - Filter, eingestellt ist.
4. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die COG - Keramikmasse einen phasenhomogenen Aufbau aufweist, der durch Verbindung einer definierten Struktur mit entsprechender Phasenbreite einen hohen Wert für das Güte-Frequenzprodukt be-

sitzt und für eine Anwendung im GHz - Bereich, z. B. für LC - Filtern, geeignet ist.

5. Reduktionsstabile Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1
5 bis 4

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Glasfrit-
ten die Zusammensetzungen

$(\text{ZnO})_{58,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{31,45}(\text{SiO}_2)_{10,05},$

$(\text{K}_2\text{O})_{4,5}(\text{Na}_2\text{O})_{3,5}(\text{BaO})_{2,3}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,1}(\text{ZrO}_2)_{2,9}(\text{ZnO})_{4,4}(\text{SiO}_2)_{53,5}(\text{B}_2\text{O}_3)_{26,7}$

10 oder

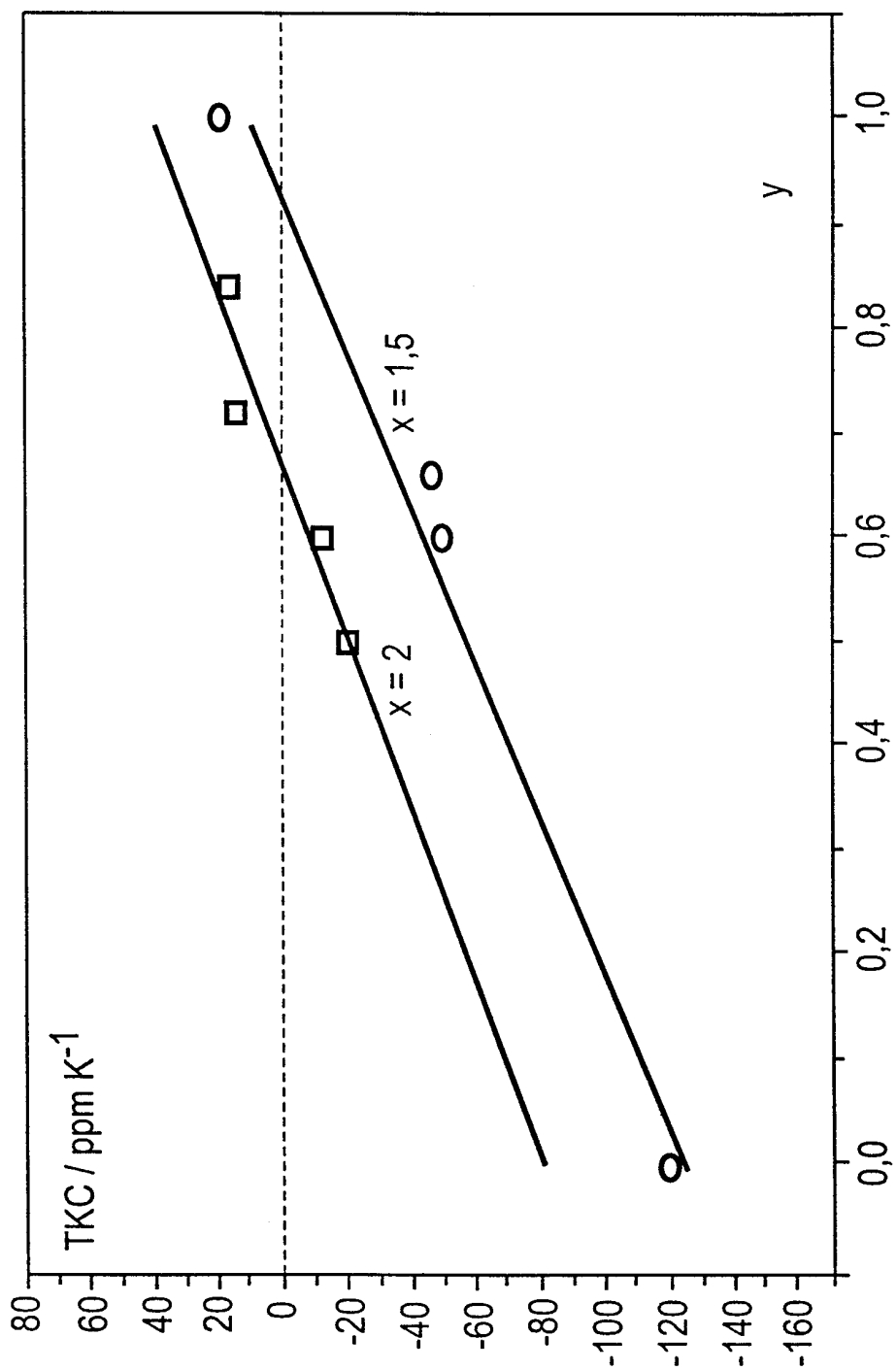
$(\text{Li}_2\text{O})_{7,0}(\text{BaO})_{42,0}(\text{B}_2\text{O}_3)_{22,0}(\text{SiO}_2)_{29,0}$

aufweisen.

6. Verwendung einer reduktionsstabilen Keramikmasse nach ei-
15 nem der Ansprüche 1 bis 5 für COG - Kondensatoren oder LC -
Filter.

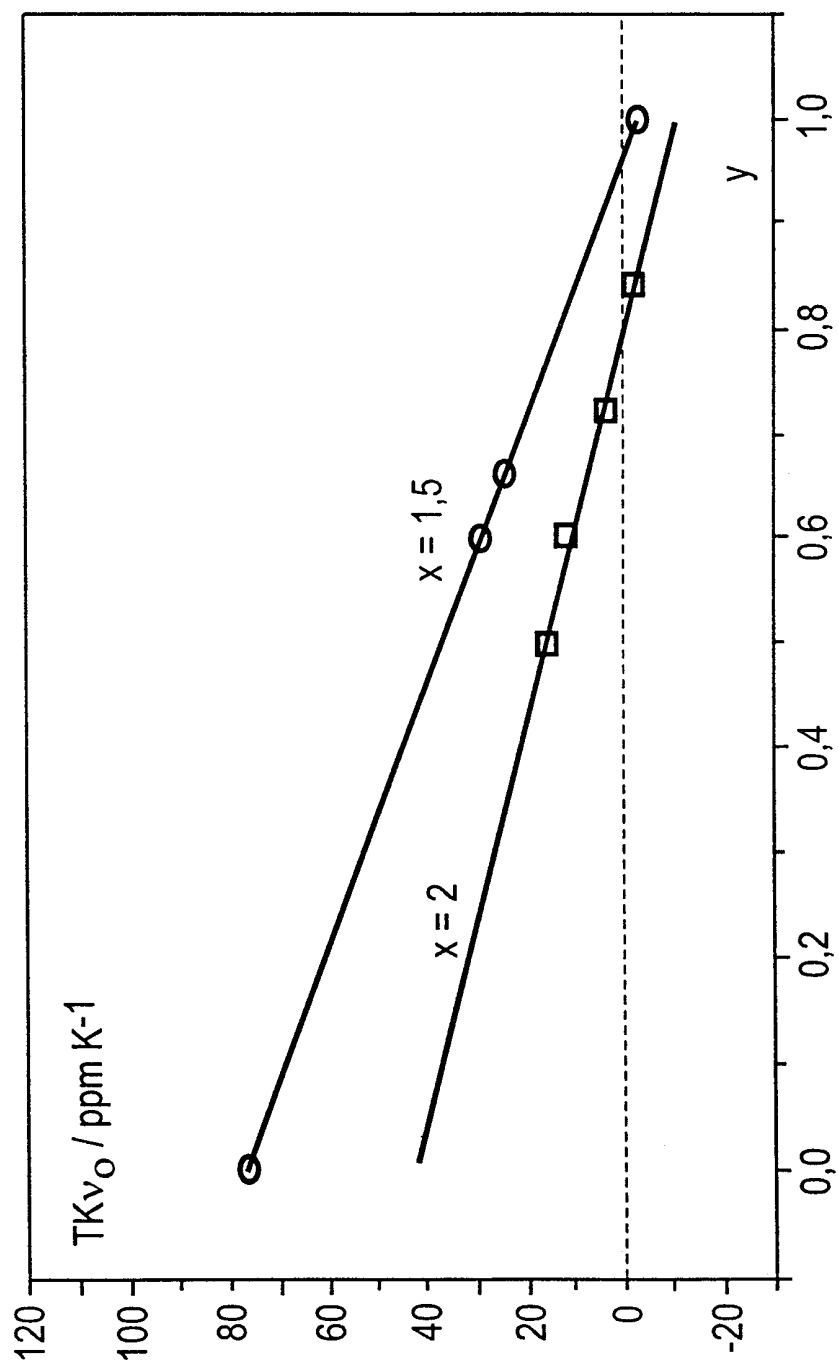
1/2

FIG 1



2/2

FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/DE 99/02780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/468 H01B3/12 H01P7/10 H01G4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B H01B H01P H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 701 981 A (UBE IND. , LTD.) 20 March 1996 (1996-03-20) page 2, line 32 -page 3, line 55; claims 1-11; examples 27,28,COMP.; tables 3,4 ---	1,2,5,6
X	EP 0 534 802 A (NGK INSULATORS, LTD.) 31 March 1993 (1993-03-31) cited in the application page 3, line 8 -page 5, line 3; examples 1,4,5,8,9,30; tables 1-3 -----	1,2,5,6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2000

Date of mailing of the international search report

27/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/02780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 701981	A	20-03-1996	JP 8069713 A	12-03-1996
			JP 8167322 A	25-06-1996
			JP 8167323 A	25-06-1996
			JP 8167324 A	25-06-1996
			DE 69513472 D	30-12-1999
			US 5827792 A	27-10-1998

EP 534802	A	31-03-1993	JP 2781500 B	30-07-1998
			JP 5319920 A	03-12-1993
			JP 2781501 B	30-07-1998
			JP 5319921 A	03-12-1993
			JP 2786977 B	13-08-1998
			JP 5319922 A	03-12-1993
			DE 69212097 D	14-08-1996
			DE 69225450 D	18-06-1998
			DE 69225450 T	12-11-1998
			EP 0534801 A	31-03-1993
			JP 2613722 B	28-05-1997
			JP 6040767 A	15-02-1994
			US 5304521 A	19-04-1994
			US 5458981 A	17-10-1995
			US 5350721 A	27-09-1994
			US 5488019 A	30-01-1996
			US 5479140 A	26-12-1995
			US 5485132 A	16-01-1996
			US 5493262 A	20-02-1996
			US 5264403 A	23-11-1993
			US 5292694 A	08-03-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02780

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C04B35/468 H01B3/12 H01P7/10 H01G4/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C04B H01B H01P H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 701 981 A (UBE IND. , LTD.) 20. März 1996 (1996-03-20) Seite 2, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 55; Ansprüche 1-11; Beispiele 27,28,COMP.; Tabellen 3,4	1,2,5,6
X	EP 0 534 802 A (NGK INSULATORS, LTD.) 31. März 1993 (1993-03-31) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 8 -Seite 5, Zeile 3; Beispiele 1,4,5,8,9,30; Tabellen 1-3	1,2,5,6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/02780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 701981 A	20-03-1996	JP 8069713 A	12-03-1996
		JP 8167322 A	25-06-1996
		JP 8167323 A	25-06-1996
		JP 8167324 A	25-06-1996
		DE 69513472 D	30-12-1999
		US 5827792 A	27-10-1998

EP 534802 A	31-03-1993	JP 2781500 B	30-07-1998
		JP 5319920 A	03-12-1993
		JP 2781501 B	30-07-1998
		JP 5319921 A	03-12-1993
		JP 2786977 B	13-08-1998
		JP 5319922 A	03-12-1993
		DE 69212097 D	14-08-1996
		DE 69225450 D	18-06-1998
		DE 69225450 T	12-11-1998
		EP 0534801 A	31-03-1993
		JP 2613722 B	28-05-1997
		JP 6040767 A	15-02-1994
		US 5304521 A	19-04-1994
		US 5458981 A	17-10-1995
		US 5350721 A	27-09-1994
		US 5488019 A	30-01-1996
		US 5479140 A	26-12-1995
		US 5485132 A	16-01-1996
		US 5493262 A	20-02-1996
		US 5264403 A	23-11-1993
US 5292694 A	08-03-1993		
