



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2785/86

(51) Int.Cl.⁵ H 01 B 3/12

(22) Indleveringsdag: 13 jun 1986

H 01 G 4/12

(41) Alm. tilgængelig: 15 dec 1986

(44) Fremlagt: 03 jun 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 jun 1985 US 744711 03 okt 1985 US 783624

(71) Ansøger: *E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY; 1007 Market Street; Wilmington, Delaware 19898, US

(72) Opfinder: Kyoichi *Sasaki; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Dielektriske materialer til anvendelse på ubrændte bånd, i tykfilmsmaterialer og kondensatorer

(56) Fremdragne publikationer

Det dielektriske materiale kan brændes ved lave sintrings-temperaturer til opnåelse af gode dielektriske egenskaber, hvorved man opnår betydelige besparelser.

(57) Sammen drag:

2785-86

Materiale til dannelse af et fortættet dielektrisk legeme ved lav brændingstemperatur, som er en blanding af finkelte partikler, der i det væsentlige består af a) fra 99,2-99,95 vægtprocent af en blanding af 1) fra 97,10-99,48 molprocent BaTiO_3 med en gennemsnitlig partikelstørrelse på ikke mere end $1,5 \mu\text{m}$, 2) fra 2,00 til 0,52 molprocent af et metaloxid, valgt blandt Nb_2O_5 , Ta_2O_5 og blandinger deraf, og 3) fra 0-0,9 molprocent af et oxid af en sjælden jordart med et atomnummer fra 57 til 62 eller blandinger, og b) fra 0,8-0,05 vægtprocent af en blanding af overgangsmetaloxider med atomnumre fra 24-28, der i det væsentlige består af fra 30-70 molprocent NiO og fra 70-30 molprocent af oxider af mindst ét andet sådant overgangsmetal, kan anvendes til fremstilling af dielektriske ubrændte bånd og til fremstilling af kondensatorer, idet man brænder samlingen i luft til bevirking af fordampning af de organiske materialer, sintring af de uorganiske partikler og fortætning af blandingen.

0

Opfindelsen angår dielektriske materialer og især dielektriske materialer, der brændes ved lav temperatur.

5 På grund af deres høje volumetriske virkningsgrad og deres derfor lille størrelse er flerlagskeramiske kondensatorer (multilayer ceramic capacitors (MLC)) den mest almindeligt anvendte form for keramiske kondensatorer. Disse kondensatorer fremstilles ved at stable tynde ark af keramiske dielektriske materialer, hvorpå man har trykt et hensigtsmæssigt elektrodemønster, og brænde dem sammen. Hvert mønstret lag er forskudt fra hinanden i de tilgrænsende lag på en sådan måde, at elektrodelagene er skiftevis blottede i hver ende af samlingen. De blottede kanter i elektrodemønsteret overtrækkes med et ledende materiale, som elektrisk forbinder alle lagene i opbygningen, idet man således danner en gruppe af parallelt forbundne kondensatorer i den lagdelte opbygning. Kondensatorer af denne type omtales hyppigt som monolitiske kondensatorer. Metalliseringer, der kan anvendes ved fremstilling af ledere til flerlagskondensatorer, er normalt findelte metalpartikler, der påføres til det ubrændte bånd i form af en dispersion af sådanne partikler i et indifferent flydende bindemiddel.

De tynde ark af keramisk dielektrisk materiale, der anvendes til fremstillingen af MLC'er, omtales almindeligvis som "ubrændte" og er et tyndt lag findelte dielektriske partikler, som er bundet sammen ved hjælp af et organisk polymert materiale. Udbrændte "green tapes" fremstilles ved slikkerstøbning af en opslæmning af de dielektriske partikler, dispergerede i en opløsning af polymer, plastificeringsmiddel og opløsningsmiddel, på overfladen af en bærer, såsom polypropylen, Mylar[®] polyesterfilm eller rustfrit stål, og derpå justering af tykkelsen af den støbte film ved at lede den støbte opslæmning under en rakel.

35 Skønt den ovenfor beskrevne "green tape"-fremgangsmåde er den mest almindeligt anvendte, er der ikke

0

desto mindre andre fremgangsmåder, ved hjælp af hvilke man kan anvende dielektriske materialer ifølge opfindelsen til fremstilling af MLC'er. En metode er den såkaldte "våde fremgangsmåde". I et aspekt kan dette

5 indebære at lede et fladt substrat gennem et faldende lag af dielektrisk slikkervælling én eller flere gange for at opbygge et dielektrisk lag, jfr. US-patentskrift nr. 3.717.487. En anden måde at udføre den "våde fremgangsmåde" på er at stryge et antal tynde lag af dielek-

10 trisk slikkervælling på et substrat for at opbygge et tykt dielektrisk lag, jfr. US-patentskrift nr. 4.283.753.

En anden fremgangsmåde til fremstilling af MLC'er indebærer formning af en pasta af det dielektriske materiale og derpå skiftevis at skabelontrykke dielektriske og

15 metalliske lag med mellemliggende tørringstrin, indtil den formgivne opbygning er færdiggjort. Et andet elektrodelag trykkes derpå ovenpå det (de) dielektriske lag, og hele samlingen brændes i fællesskab.

Monolitiske flerlagskondensatorer fremstilles

20 typisk ved i fællesskab at brænde formuleringer, baseret på bariumtitanat, og ledende elektrodematerialer i oxiderede atmosfærer ved temperaturer fra 1200 til 1400°C. Ved denne fremgangsmåde fås holdbare, godt sintrede kondensatorer med høj dielektricitetskonstant, eksempelvis større end 1000.

25 Imidlertid kræver brænding under disse betingelser et elektrodemateriale med højt smeltepunkt, god oxidationsbestandighed ved forhøjede temperaturer, evne til at sintre ved dielektrikums modningstemperatur, og minimal tendens til at vekselvirke med dielektrikum ved sintrings-

30 temperaturen. Disse krav begrænser almindeligvis valget af elektrodematerialer til de ædle metaller platin og palladium, eller til legeringer af platin, palladium og guld. Jfr. desuden US-patentskrift nr. 3.872.360, som angår fremstillingen af monolitiske flerlagskondensatorer.

35

Man kunne virkeliggøre betydelige besparelser i elektrodeudgifter, hvis man kunne ændre dielektriske materialer til (1) at give gode dielektriske egenskaber

0

(høj dielektricitetskonstant og lav tabsfaktor) efter brænding i reducerende atmosfærer, således at man kan anvende basismetaller som elektroder, og/eller (2) at sintre ved temperaturer på 950°C eller lavere, således

5 at man kan anvende sølv, som er betydeligt billigere end de andre ædle metaller, men som har et lavere smeltepunkt (962°), til elektrodedannelse.

Man har gjort forsøg på at ændre bariumtitanat-baserede keramiske materialer, således at de kan brændes

10 i reducerende (eksempelvis hydrogen-) eller indifferente (eksempelvis argon-, nitrogen-) atmosfærer. Anvendelsen af denne fremgangsmåde er noget begrænset ved, at de elektriske egenskaber, eksempelvis dielektricitetskonstant, og temperaturkoefficienten for kapaciteten er et kompromis,

15 sammenlignet med de elektriske egenskaber hos materialer, som er brændt i luften på gængs måde. Yderligere indebærer opretholdelse af en indifferent eller reducerende atmosfære en ekstra produktionsomkostning, sammenlignet med luft-brænding. US-patentskrift nr. 3.757.177 er et eksempel på

20 denne fremgangsmåde, idet der er beskrevet kondensatorer med basismetalelektroder (eksempelvis nikkel, cobalt, jern) og modificeret bariumtitanat (MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO_2 , CaZrO_3), brændt i en indifferent atmosfære ved ca. 1300°C (spalte 3, linierne 33 til 34).

25 Man har gjort adskillige forsøg på at nedsætte dielektrikas modningstemperatur ved at blande højtemperatur ferroelektriske faser (eksempelvis titanater og zirconater) med glassorter, som modner ved relativt lave temperaturer. I US-patentskrifterne nr. 3.619.220, 3.638.084, 3.682.766

30 og 3.811.937 er der givet eksempler på denne fremgangsmåde. Ulempen ved denne teknik er, at glassets fortyndings-effekt ofte får blandingens dielektricitetskonstant til at blive relativt lav.

En anden fremgangsmåde til sænkning af sintrings-temperaturerne for titanat-baserede dielektrika er ved

35 anvendelsen af "sintringshjælpestoffer". Tilsætninger af

0

bismuthoxid eller bentonit til bariumtitanat sænker modningstemperaturen til ca. 1200°C . (US-patentskrift nr. 2.908.579). Man kan opnå modningstemperaturer på fra 1200 til 1290°C ved tilsætning af phosphater til titanater som beskrevet i US-patentskrift nr. 2.626.220. Imidlertid er nedsættelsen i modningstemperatur i hvert af disse tilfælde ikke tilstrækkelig til at tillade anvendelsen af sam-brændte sølvelektroder, og dielektriske egenskaber forringes ofte.

10

Der er et behov for et materiale, som tilvejebringer en høj dielektricitetskonstant (eksempelvis på 1000 eller derover) og lav tabsfaktor (eksempelvis mindre end 5%, fortrinsvis mindre end 2%), og som sintrer i luft ved lave temperaturer (eksempelvis på mindre end 1000°C eller mindre. Dette vil tillade sam-brænding med sølv- eller palladium/sølv-elektroder og vil følgelig kraftigt formindske omkostningerne for flerlagskondensatorer med høj dielektricitetskonstant.

15

20

Hos N.N. Krainik et al. (Soviet Physics-Solid State 2, 63-65, 1960) er omtalt faste opløsninger mellem, bl.a. PbTiO_3 og $\text{PbMg}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$. Man har tydeligvis undersøgt et bredt område af materialer med et indhold på fra 0 til 80% PbTiO_3 , jfr. tegningen, fig. 2. Der er ikke blevet fremsat noget forslag med hensyn til fremstillingen af flerlagskondensatorer. I en anden artikel fra det samme laboratorium refererer G.A. Smolenskii et al. (Soviet Physics-Solid State 3, 714, 1961), at de har undersøgt visse faste opløsninger, herunder de, der er nævnt af Krainik et al. Brænding udføres på lignende måde i en PbO -dampatmosfære. Der er gjort rede for faseovergange. I hvad der tydeligvis er en tredje artikel i denne serie, refererer A. I. Zaslavskii et al. (Soviet Physics-Crystallography 7, 577, 1963), røntgen-strukturundersøgelser.

25

30

35

I US-patentskrift nr. 3.472.777 er beskrevet fremstillingen af ferroelektriske keramiske skiver ved en tottrins brændingsfremgangsmåde. Hvert brændingstrin

0

sker i et temperaturområde fra 800 til 1200°C i luft.

I det eneste eksempel sker brænding ved 1050°C. Der er beskrevet forskellige dielektriske materialer såsom $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ og materialer, der indeholder Y.

5

Fornylig er man gået igang med problemet med dielektriske materialer med lave brændingstemperaturer og dielektriske konstanter så høje som 6000 til anvendelse i Z5U-type kondensatorer. Disse substituerede blytitanatmaterialer svarer til den følgende formel:

10

$(\text{Sr}_x\text{Pb}_{1-x}\text{TiO})_a(\text{PbMg}_r\text{W}_s\text{O}_3)_b$, hvori

$$x = 0-0,10 \quad r = 0,45-0,55$$

$$a = 0,35-0,5 \quad s = 0,55-0,45 \text{ og}$$

$$b = 0,5-0,65 \quad \Sigma(r+s) = 1, \text{ og}$$

$$\Sigma(a+b) = 1.$$

15

Sådanne materialer er beskrevet i US-patentskrift nr. 4.048.546, 4.063.341 og 4.228.482.

20

I DK-patentansøgning nr. 3069/85 er ligeledes beskrevet beslægtede dielektriske materialer, brændt ved lav temperatur, til Z5U-anvendelse, hvori $a = 0,45-0,6$ og $b = 0,5-0,65$, Fornylig er der i britisk patentansøgning nr. 2.115.400A beskrevet helt beslægtede materialer, som har lave sintringstemperaturer, svarende til formlen $\text{PbTi}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{W}_y\text{O}_3$, hvori x og y varierer fra 0,25 til 0,35. Disse materialer fremstilles ved at blande de tilsvarende metaloxider og udgløde blandingen ved fra 700 til 750°C. Materialerne sintres ved fra 800-950°C, hvilket ligger under sølvs smeltepunkt. Nogle af materialerne i den britiske patentansøgning har den samme sammensætning som de materialer, der er nævnt i US-patentskrifterne nr. 4.048.546, 4.063.341 og 4.228.482, og forventes derfor at have de samme egenskaber. Trods det væsentlige fremskridt i opnåelse af højere dielektricitetskonstanter forudser elektronikindustrien behovet for dielektrisk materiale med endnu højere dielektricitetskonstanter (K) i størrelsesordenen 2500 og endog højere til X7R-type-anvendelse.

35

0

Dielektriske materialer til X7R-type-anvendelse finder udbredt anvendelse i elektronisk udstyr til data-behandling, militære anvendelser, anvendelser i transportmidler, telekommunikation og andre anvendelser, hvori
5 materialet underkastes væsentlige ændringer i temperatur, frekvens og spændinger. Blandt de egenskaber, som X7R-dielektriske materialer skal være i besiddelse af, er en tabsfaktor (DF) på ikke mere end 2,5%, en lækmodstand (IR) på mindst 1000 Ω F og en termisk kapacitetskoefficient
10 (TCC) på ikke mere end 15% indenfor et område fra -55 til +125°C.

Med henblik på de stadigt strengere krav fra elektronikindustrien om forbedrede dielektrika med lav brændings-temperatur angår opfindelsen bariumtitanat-baserede dielek-
15 triske materialer, der er egnede til X7R-type-anvendelse, med dielektriske konstanter på over 2000, især over 2500 og højere.

Mere specielt angår opfindelsen et materiale til dannelse af et fortættet dielektrisk legeme ved lave brændings-
20 temperaturer, som er en blanding af findelte partikler, og denne blanding er ejendommelig ved, at den i det væsentlige består af:

- a) fra 99,2-99,95 vægtprocent af en blanding af
 - 1) fra 97,10-99,48 molprocent BaTiO_3 med en gennem-
25 snitlig partikelstørrelse på ikke mere end 1,5 μm ,
 - 2) fra 2,00-0,52 molprocent af et metaloxid, valgt blandt Nb_2O_5 , Ta_2O_5 og blandinger deraf, og
 - 3) fra 0-0,90 molprocent af et oxid af en sjælden jordart med et atomnummer fra 57-62 eller blandinger deraf, og
 - b) fra 0,8-0,05 vægtprocent af en blanding af over-
30 gangsmetaloxider med atomnumre fra 24 til 28, der i det væsentlige består af fra 30-70 molprocent MnO_2 og fra 70-30 molprocent af oxidet af mindst et andet sådant overgangsmetal.

35 Opfindelsen angår desuden et båndstøbningsmateriale, og dette materiale er ejendommeligt ved, at det indeholder det ovenfor beskrevne elektriske materiale, dispergeret i

0

en opløsning af bindemiddelpolymer i et flygtigt ikke-vandigt opløsningsmiddel.

Opfindelsen angår ligeledes en fremgangsmåde til dannelse af ubrændt bånd ved støbning af et tyndt lag af
5 den ovenfor beskrevne dispersion på et fleksibelt underlag, såsom et stålbånd eller polymerfilm, og opvarmning af det støbte lag til fjernelse af det flygtige opløsningsmiddel derfra.

Opfindelsen angår endvidere kondensatorer, fremstillet ved laminering og brænding i fællesskab af et
10 stort antal af de ovenfor beskrevne ubrændte båndlag, på hvilke man har trykt et hensigtsmæssigt elektrodemønster, forskudt fra hinanden således, at kanterne af de trykte elektroder fra skiftende lag er blottede i modsatte ender af den
15 lagdelte opbygning, og de blottede ender af de mønstrede elektroder er hver for sig elektrisk forbundet ved hjælp af en ledende belægning derpå.

Endelig angår opfindelsen tykfilmmaterialer, der kan skabelontrykkes, og disse materialer er ejendommelige
20 ved, at de indeholder det ovenfor beskrevne dielektriske materiale, dispergeret i organisk medium.

I japansk patentansøgning nr. 56-88876 er beskrevet et dielektrisk materiale, der består af fra
25 98,0-99,5 molprocent BaTiO_3 og fra 0,25-1,0 molprocent af både Nd_2O_3 og Nb_2O_5 . Det er beskrevet, at man kan tilsætte fra 0,5 til 0,4 vægtprocent MnO_2 eller SiO_2 til materialet for at forbedre sintringsegenskaberne. Materialerne brændes ved fra 1200-1300°C.

Det er væsentligt, at man kun anvender bariumtitanat
30 med høj renhedsgrad i materialet ifølge opfindelsen. Ved "høj renhedsgrad" menes, at materialet ikke indeholder mere end ca. 0,2 vægtprocent af sådanne urenheder som SiO_2 , Al_2O_3 og Fe_xO_y . Hvis sådanne urenheder overskrider ca. 0,2 vægtprocent, bliver materialet vanskeligt at sintre,
35 og dielektricitetskonstanten (K) nedsættes.

0

Udover vigtigheden af dets kemiske renhedsgrad er det væsentligt, at BaTiO_3 har en særdeles findelt partikelstørrelse. Især skal den gennemsnitlige partikelstørrelse af BaTiO_3 ikke være højere end $1,5\text{ }\mu\text{m}$, fortrinsvis ikke

5

højere end $1,0\text{ }\mu\text{m}$.

Med hensyn til de primære metaloxider, Ta_2O_5 og Nb_2O_5 , er hverken deres renhedsgrad eller deres partikelstørrelse specielt vigtig indenfor rimelige og praktiske grænser. De behøver således ikke at være af en sådan høj renhedsgrad som BaTiO_3 , og yderligere kan de primære metaloxidpartikler være væsentligt større. Eksempelvis kan sådanne metaloxider have en gennemsnitlig partikelstørrelse på op til $5\text{ }\mu\text{m}$. Ikke desto mindre foretrækker man stadigvæk, at den gennemsnitlige partikelstørrelse af de primære

10

15

oxider ikke er større end ca. $3\text{ }\mu\text{m}$.

De sjældne jordarter bidrager til forbedringen af alle elektriske egenskaber hos materialet. Imidlertid er deres anvendelige koncentrationsområde ganske snævert. Skønt tilstedeværelsen af et oxid af en sjælden jordart ikke altid er væsentlig, foretrækker man ikke desto mindre at anvende mindst 0,15 molprocent oxid af en sjælden jordart til forbedring af elektriske egenskaber, i nogle tilfælde K-værdier, i andre tilfælde IR- eller TCC-værdier. På den anden side, hvis man anvender mere end 0,9 molprocent,

20

25

har sådanne for store koncentrationer desuden en tilbøjelighed til at nedsætte K-værdier. Således er koncentrationsområdet af sjældne jordarter i materialet ifølge opfindelsen ganske snævert kritisk.

Oxider af sjældne jordarter, som er egnede ifølge opfindelsen, er begrænset til de sjældne jordarter, der har atomnumre fra 57 til 62, blandt hvilke man foretrækker samarium (Sm), neodym (Nd) og praseodym (Pr). På lignende måde som for de primære oxider er hverken renhedsgraden eller partikelstørrelsen af oxiderne af de sjældne jordarter kritisk. Således kan oxiderne af de sjældne jordarter, ligesom de primære oxider, have en gennemsnitlig partikelstørrelse på op til $5\text{ }\mu\text{m}$, skønt man foretrækker ikke mere end $3\text{ }\mu\text{m}$.

35

0

Skønt man kan anvende oxider af de sjældne jordarter i koncentrationer så høje som 0,9 molprocent, foretrækker man ikke desto mindre, at summen af det primære metaloxid og oxidet af den sjældne jordart er mindre end 2,0 molprocent, for at K- og IR-værdierne af kondensatorerne, fremstillet deraf, ikke nedsættes for meget.

5 Hvis man anvender mindre end 30 molprocent MnO_2 , er IR-værdien af materialet sandsynligvis for lav, og hvis man anvender mere end 70 molprocent MnO_2 , er TCC-værdierne tilbøjelige til at blive for høje. Man foretrækker således, at MnO_2 udgør fra 30-70 molprocent af summen af overgangsmetaloxiderne.

Overgangsmetaloxiderne, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er overgangsmetaller, der har atomnumre fra 24 til 28. Det er væsentligt, at blandingen af overgangsmetaloxider indeholder MnO_2 og mindst et egnet sådant overgangsmetaloxid, blandt hvilke man foretrækker NiO .

Skønt det ikke er væsentligt, foretrækker man ofte til de dielektriske materialer ifølge opfindelsen at sætte en lille mængde flusmiddel til nedsættelse af materialets sintringstemperatur. Som det her anvendes, henviser udtrykket " flusmiddel" til uorganiske materialer, som er glassdannere under BaTiO_3 's sintringstemperatur. Sådanne materialer anvendes oftest, når man ønsker at nedsætte brændingstemperaturen af materialet til under ca. 1100°C . Egnede flusmidler er glasformige ved brændingstemperaturen og har relativt lav viskositet. Yderligere er de i det mindste delvis opløsningsmidler for BaTiO_3 under brændingen. Hensigtsmæssige flusmidler omfatter, men er ikke begrænset til, bismuthoxid, lithiumtetraborat, cadmiumborat, cadmiumborsilicat, blyborsilicat og lithiummetaborat. Man erkender også, at man ligeledes kan anvende støkiometrisk hensigtsmæssige blandinger af de tilsvarende oxider. Eksempelvis kan man anvende en blanding af CdO og B_2O_3 som en forløber for cadmiumborat, som dannes ved

35

0

brænding af materialet. Blandinger af forskellige flusmidler kan selvfølgelig anvendes, blandt hvilke man især foretrækker blandingen af fra 35 til 65 molprocent lithiumtetraaborat og fra 65-35 molprocent bismuthoxid. Når man anvender flusmidler i præparatet ifølge opfindelsen, kan de anvendes i koncentrationer fra 0,1-1,5 vægtprocent, baseret på den totale vægt af komponentblandingerne a) og b). Man foretrækker en flusmiddelkoncentration fra 0,3-1,0 vægtprocent. Indenfor disse koncentrationsgrænser kan man nedsætte materialets temperatur uden også at nedsætte K-værdien for meget.

Uden hensyn til hvilken påføringsmetode man kan anvende, skal den ovenfor beskrevne blanding af organiske faste stoffer dispergeres i et organisk medium. Skønt man lejlighedsvis kan anvende vand-baserede medier, er det mest almindeligt anvendte organiske medium til fremstilling af enten ubrændte bånd-støbe-opløsninger eller tykfilmpastaer. Som nævnt ovenfor er ubrændte bånd af det dielektriske materiale ifølge opfindelsen fremstillet ved støbning af en dispersion af det dielektriske materiale i en opløsning af polymert bindemiddel og flygtigt organisk opløsningsmiddel på et fleksibelt underlag, såsom et stålband eller polymerfilm, og derpå opvarmning af det støbte lag til fjernelse af det flygtige opløsningsmiddel derfra.

Det organiske medium, hvori de keramiske faste stoffer er dispergerede, består af det polymere bindemiddel, som er opløst i et flygtigt organisk opløsningsmiddel, og eventuelt andre opløste materialer, såsom plastificeringsmidler, slipmidler, dispergeringsmidler, stripningsmidler, antimikrobielle midler og befugtningsmidler.

For at opnå bedre bindingseffektivitet foretrækker man at anvende mindst 5 volumenprocent polymert bindemiddel pr. 95 volumenprocent keramiske faste stoffer. Man foretrækker yderligere i størrelsesordenen fra 25 til 35 volumenprocent bindemiddel pr. fra 75 til 65

0

volumenprocent keramiske faste stoffer. Det er ønskeligt at anvende den mindst mulige mængde bindemiddel i forhold til faste stoffer for at mindske mængderne af organiske stoffer, som skal fjernes ved pyrolyse.

5

Man har tidligere anvendte forskellige polymere materialer som bindemidler til ubrændte bånd, eksempelvis har man tidligere anvendt poly(vinylbutyral), poly(vinylacetat), poly(vinylalkohol), cellulosepolymere, såsom methylcellulose, ethylcellulose, hydroxyethylcellulose, methylhydroxyethylcellulose, ataktisk polypropylen, polyethylen, siliconepolymere såsom poly(methylsiloxan), poly(methylphenylsiloxan), polystyren, butadien/styren-copolymer, polystyren, poly(vinylpyrrolidon), polyamider, polyethere med høj molekylvægt, copolymere af ethylenoxid og propylenoxid, polyacrylamider, og forskellige acrylpolymere såsom natriumpolyacrylat, poly(laverealkylacrylater), poly(laverealkylmethacrylater) og forskellige copolymere og multipolymere af lavere alkylacrylater og methacrylater. Copolymere af ethylmethacrylat og methylacrylat og terpolymere af ethylacrylat, methylmethacrylat og methacrylsyre er tidligere blevet, som bindemidler til slikkerstøbte materialer.

10

15

20

25

30

Fornylig er der i DK-patentansøgning nr. 2793/84 beskrevet et organisk opløsningsmiddel, som er en blanding af kompatible multipolymere af fra 0-100 vægtprocent C_{1-8} -alkylmethacrylat, fra 100-0 vægtprocent C_{1-8} -alkylacrylat, og fra 0-5 vægtprocent ethylenisk umættet carboxylsyre eller amin. Fordi de polymere tillader anvendelsen af minimumsmængder af bindemiddel og maksimumsmængder af dielektriske faste stoffer, foretrækker man at anvende dem sammen med det dielektriske materiale ifølge den foreliggende opfindelse.

35

Opløsningsmiddelkomponenten af den opløsning, der skal støbes, er valgt for at opnå fuldstændig opløsning af den polymere og tilstrækkelig høj flygtighed for at sætte opløsningsmidlet i stand til at blive fordampet

0

fra dispersionen ved anvendelsen af relativt lave varme-
grader ved atmosfærisk tryk. Yderligere skal opløsnings-
midlet koge et godt stykke under kogepunktet og dekompo-
neringstemperaturen for hvilke som helst andre additiver,
5 der er indeholdt i det organiske medium. Således anvender
man oftest opløsningsmidler, der har atmosfæriske koge-
punkter, som ligger under 150°C . Sådanne opløsningsmidler
omfatter benzen, acetone, xylen, methanol, ethanol,
methylethylketon, 1,1,1-trichlorethan, tetrachlorethylen,
10 amylacetat, 2,2,4-triethylpentandiol-1,3-monoisobutytrat,
toluen og methylenchlorid.

Oftest vil det organiske medium også indeholde
en lille mængde, i forhold til bindemiddelpolymeren, af
et plastificeringsmiddel, som tjener til at sænke glas-
15 overgangstemperaturen (T_g) af bindemiddelpolymeren. Imidler-
tid bør man minimere anvendelsen af sådanne materialer for
at mindske mængden af organiske materialer, som skal fjernes,
når de film, der er støbt derfra, brændes. Valget af
plastificeringsmidler er naturligvis bestemt først og
20 fremmest af den polymer, som skal ændres. Blandt de
plastificeringsmidler, som er blevet anvendt i forskellige
bindemiddelsystemer, er diethylphthalat, dibutylphthalat,
octylphthalat, butylbenzylphthalat, alkylphosphater,
polyalkylenglycoler, glycerol, poly(ethylenoxider),
25 hydroxyetyleret alkylphenol, dialkyldithiophosphonat
og poly(isobutylen). Blandt disse anvendes butylbenzyl-
phthalat oftest i acrylpolymerer systemer, fordi man kan
anvende det virkningsfuldt i relativt små koncentrationer.

Det kan ofte være ønsket, at påføres materialerne
30 ifølge den foreliggende opfindelse som en tykfilmpasta
ved sådanne fremgangsmåder som skabelontrykning. Når disper-
sionen skal påføres som en tykfilmpasta, kan man anvende
gængse tykfilm-organiske medier med hensigtsmæssige rheo-
logiske tilpasninger og anvendelsen af opløsningsmidler
35 med lavere flygtighed. I dette tilfælde skal materialerne
have hensigtsmæssig viskositet således, at de let kan

0

ledes gennem skabelonen. De bør yderligere være thixotrope for at de hurtigt størkner efter at være blevet ledt gennem skabelonen, hvorved man får en god opløsning. Medens de rheologiske egenskaber er af største vigtighed, formuleres det organiske medium fortrinsvis desuden for at give en hensigtsmæssig fugtelighed af de faste stoffer og underlaget, god tørringshastighed, tørfilmsstyrke tilstrækkelig til at modstå ublid håndtering og gode brændingsegenskaber. Det er også vigtigt med et tilfredsstillende udseende af det brændte materiale.

10

Med henblik på alle disse kriterier kan man anvende et bredt udsnit af indifferente væsker som organisk medium. Det organiske medium til de fleste tykfilmsmaterialer er typisk en opløsning af harpiks i et opløsningsmiddel og ofte en opløsningsmiddel-opløsning, der indeholder både harpiks og thixotrop middel. Opløsningsmidlet koger sædvanligvis indenfor et område fra 130-350°C.

15

Især egnede harpikser til dette formål er polymethacrylater af lavere alkoholer og monobutylether af ethylenglycolmonoacetat.

20

De mest almindeligt anvendte opløsningsmidler til tykfilmsanvendelser er terpener såsom α - eller β -terpineol eller blandinger deraf med andre opløsningsmidler såsom petroleum, dibutylphthalat, butylcarbitol, butylcarbitolacetat, hexylenglycol og højt kogende alkoholer og alkoholestere. Man kan formulere forskellige kombinationer af disse og andre opløsningsmidler for at opnå de ønskede viskositets- og flygtighedskrav til hver anvendelse.

25

Blandt de thixotrope midler, som almindeligvis anvendes, er hydrogenet ricinusolie og derivater deraf. Det er naturligvis ikke altid nødvendigt at inkorporere et thixotrop middel, fordi opløsningsmiddel/harpiks-egenskaberne, koblet sammen med den forskydningsfortynding, der er iboende i en hvilken som helst suspension, alene kan være egnet i denne henseende.

30

35

0

Forholdet mellem organisk medium og uorganiske faste stoffer i dispersionerne kan variere betragteligt og afhænger af den måde, som dispersionen skal anvendes på, og arten af anvendt organisk medium. Almindeligvis vil dispersionerne, for at opnå god dækning, indeholde komplementært fra 60-90 vægtprocent faste stoffer og fra 40-10 vægtprocent organisk medium. Sådanne dispersioner har ofte en halvflydende konsistens og omtales almindeligvis som "pastaer".

5

10

Pastaerne fremstilles hensigtsmæssigt på et valseværk med tre valser. Pastaernes viskositet ligger typisk indenfor de følgende områder, når de måles ved stuetemperatur på Brookfield-viskosimetre ved lave, moderate og høje fortyndingshastigheder:

15

Fortyndings-

hastighed (Sec^{-1})

Viskositet (Pa.s)

20

0,2

100-5000	-
300-2000	foretrækkes
600-1500	foretrækkes især

4

40-400	-
100-250	foretrækkes
140-200	foretrækkes især

384

7-40	-
10-25	foretrækkes
12-18	foretrækkes især

25

Mængden og arten af anvendt organisk medium (bæremedium) bestemmes hovedsageligt af viskositeten og printtykkelsen af det ønskede slutmateriale.

30

Grundlæggende præparerer materialerne ifølge den foreliggende opfindelse blot ved at blande de uorganiske faste stoffer med det organiske medium i et blandingsapparat såsom en kuglemølle. To eller flere af de uorganiske faste stoffer kan forblendes før tilsætning til det organiske medium, men rækkefølgen af blandingen og blandingsmåden er ikke kritisk, blot man opnår ensartet blanding og dispersion. Imidlertid foretrækker man, for

35

0

at opnå en højere grad af ensartethed i blandingen,
at forblende materialerne med vand, formale blandingen
og derpå tørre dem. Efter dette blandes den ensartede
blanding med organisk medium. I de eksempler, som følger,
5 er materialerne præparatet ved tilsætning af alle de
uorganiske faste stoffer til det organiske medium og der-
på blanding deraf.

Som ovenfor beskrevet fremstilles mange flerlags-
kondensatorer ved påtrykning af elektrodemetallisering i det
10 ønskede mønster på et dielektrisk underlag, som er et
ubrændt bånd. De trykte dielektriske underlag stables,
lamineres og skæres til dannelselse af de ønskede konden-
satoropbygninger. Det ubrændte dielektriske materiale
opvarmes derpå for at bevirke fjernelse af det organiske
15 medium fra elektrodematerialet og af det organiske binde-
middel fra det dielektriske materiale. Fjernelsen af
disse materialer udføres ved en kombination af fordampning
og termisk nedbrydning under brændingsbehandlingen. I
nogle tilfælde kan det også være ønskeligt at indskyde
20 et indledende tørringstrin forud for brænding. Når man
brænder de ovenfor beskrevne kondensatorsamlinger, foretræk-
ker man at anvende et første brændingstrin, hvori sam-
lingen opvarmes langsomt til fra 100 til 550°C, hvilket
vil være virkningsfuldt til fjernelse af hele det organiske
25 materiale uden beskadigelse af den laminerede samling.
Typisk er tidsrummet til udbrænding af de organiske mate-
rialer fra 18-24 timer for at sikre fuldstændig fjernelse
af organiske materialer. Når dette er tilendebragt,
opvarmes samlingen derpå hurtigere til den ønskede sin-
30 tringstemperatur.

Den ønskede sintringstemperatur bestemmes af
de fysiske og kemiske egenskaber af det dielektriske
materiale. Almindeligvis vælges sintringstemperaturen
til opnåelse af maksimum fortætning af det dielektriske
35 materiale. Imidlertid er det erkendt af fagfolk indenfor
fremstillingen af kondensatorer, at det ikke altid er

0

nødvendigt med maksimum fortætning. Derfor henviser udtrykket "sintringstemperatur" til den temperatur (og underforstået også tidsperioden) til opnåelse af den ønskede fortætningsgrad af det dielektriske materiale til den specielle kondensatoranvendelse. Sintringstider varierer også med det dielektriske materiale, men almindeligvis foretrækkes i størrelsesordenen 2 timer ved sintringstemperaturen.

5

10

Efter at sintringen er tilendebragt, kontrolleres afkølingshastigheden til omgivelsernes temperatur omhyggeligt i overensstemmelse med komponenternes bestandighed overfor temperaturchok.

15

20

De følgende egenskaber, som er relevante med hensyn til evnen af en given kondensator til at virke korrekt, er der henvist til i eksemplerne. Kapacitet er et mål for evnen hos et materiale til at opbevare en elektrisk ladning, udtrykt matematisk: $C = KAN$ divideret med t , hvor K er en dielektrisk konstant, A = arealoverlapning af elektroderne, N er antallet af dielektriske lag, og t er den dielektriske lagtykkelse.

25

Enheden for kapacitet er farad eller brøkdele deraf, såsom mikrofara (10⁻⁶ farad), nanofara (10⁻⁹ farad) eller picofara (10⁻¹² farad).

Tabsfaktor (DF) er et mål for faseforskellen mellem spænding og strøm. I en ideel kondensator vil faseforskellen være 90°. Imidlertid er denne faseforskel i praktisk anvendelige dielektriske systemer mindre end 90° med en størrelse (Δ) på grund af læk- og relaxationstab. Specielt er DF tangent til vinklen Δ .

30

Lækmodstand (IR) er et mål for evnen hos en ladet kondensator til at modstå jævnstrømslæk. Lækmodstand er en konstant for et hvilket som helst givet dielektrisk materiale uden hensyn til kapaciteten.

35

I de eksempler, som følger, fremstilles simple enlagskondensatorer med ubrændte tykkelser fra 762-889 μ m ved stabling og derpå laminering af et hensigtsmæssigt

0

antal af ubrændte bånd ved et tryk på ca. 140 kg/cm^2 .

Det dielektriske lagdelte materiale skæres ud i kvadrater på $1,3 \text{ cm} \times 1,3 \text{ cm}$. Man fremstiller 12 sådanne kvadrater ud fra hvert enkelt materiale og afprøver dem.

5

Efter at være blevet skåret i sådanne kvadrater opvarmes hvert enkelt kvadrat til bevirkning af udbrænding af de organiske materialer. Brændingsprofilen efter udbrænding er 1. 3 timer under opvarmning til brændingstemperaturen, 2. 2 timer ved brændingstemperaturen, og 3. 3 timer

10

i ovnen, inden det forlader denne. Efter afkøling af de brændte dielektrika påføres en sølvelektrode på begge sider af laminatet, idet man således danner en enkelt kondensator, som omtales som et K-kvadrat. K-kvadraterne testes for dielektrisk konstant (K), tabsfaktor (DF),

15

lækmodstand (IR) og både kold- og varm-temperaturkoefficient for kapaciteten (hhv. CTCC og HTCC). Temperaturkoefficienten for kapaciteten er et mål for den procentuelle ændring i kapacitet, der sker ved opvarmning af et materiale over et specificeret temperaturområde. I

20

tilfældet med CTCC er temperaturområdet fra -55 til $+25^{\circ}\text{C}$, og for HTCC er temperaturområdet fra 25 til 125°C . En TCC, enten varm eller kold, på 15% eller mindre anses for at være tilfredsstillende. Hvis en af værdierne er væsentligt over 15%, er komponenten utilfredsstillende til anvendelse ifølge X7R-specifikationen.

25

De følgende eksempler og sammenligningseksemplerne er forelagt for at belyse fordelene ifølge den foreliggende opfindelse.

Eksempler

30

Eksempel 1-37

Man fremstiller en serie på 37 dielektriske blandinger med forskellige sammensætninger og de formes til ubrændte bånd som ovenfor beskrevet. Man anvender derpå disse ubrændte bånd til dannelse af enkeltlagskondensatorer (K-kvadrater), og man bestemmer de elek-

35

0

triske egenskaber for de deraf fremstillede kondensatorer. Sammensætningen af den uorganiske del af disse materialer og de elektriske egenskaber af de deraf fremstillede kondensatorer er angivet i tabel I.

5

10

15

20

25

30

35

Tabel I

5

Virkning af variationer i sammensætningen på
elektriske egenskaber af dielektriske materialer

Eksempel nr.	1	2	3	4
10	Materiale			
(a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,60	99,80	99,70	99,70
(1) BaTiO_3 , mol-%	98,83	99,20	98,90	98,50
(2) Nb_2O_5 , mol-%	0,70	0,80	0,90	0,90
(3) sjælden jordart, mol-%	0,47	-	0,20	0,60
15 sammensætning	$\text{SmO}_{2.3}$	-	$\text{SmO}_{2.3}$	$\text{SmO}_{2.3}$
(b) vægt-% overgangsmetal-oxider (OMO).	0,40	0,20	0,30	0,30
MnO_2 , mol-%	46,3	46,3	30,0	30,0
Andre OMO, mol-%	53,7	53,7	70,0	70,0
20 sammensætning	NiO	NiO	NiO	NiO
Brændingstemperatur, °C	1232	1232	1243	1229
Elektriske egenskaber				
25				
K	3110	2560	3070	3060
DF, %	0,96	0,80	1,29	1,61
IR, Ω -farad	2830	4750	4320	5160
HTCC, %	-4	-11,2	-5,0	-4,0
CTCC, %	-12	+3,5	-5,7	-11,0

30

35

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	5	6	7	8
Materiale				
10 (a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,70	99,60	99,80	99,70
(1) BaTiO_3 , mol-%	98,60	98,09	98,50	98,10
(2) Nb_2O_5 , mol-%	1,20	1,10	1,50	1,50
(3) sjælden jordart, mol-%	0,20	0,81	-	0,40
sammensætning	Sm_2O_3	Sm_2O_3	-	Sm_2O_3
15 (b) vægt-% overgangsmetal-oxider (OMO).	0,30	0,40	0,20	0,30
MnO_2 , mol-%	30,0	46,3	46,3	63,3
Andre OMO, mol-%	70,0	53,7	53,7	36,7
sammensætning	NiO	NiO	NiO	NiO
20 Brændingstemperatur, °C	1229	1227	1249	1227
Elektriske egenskaber				
25 K	2490	2630	2460	2510
DF, %	0,97	0,92	0,52	0,74
IR, Ω -farad	10,400	2690	3990	2350
HTCC, %	-9,0	-2,1	-12,0	-12,0
CTCC, %	-3,0	-8,6	-2,8	-6,4

30

35

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	9	10	11	12
Materiale				
10 (a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,70	99,70	99,70	99,70
(1) BaTiO_3 , mol-%	98,00	99,30	98,50	98,0
(2) Nb_2O_5 , mol-%	1,80	0,50	0,50	1,00
(3) sjælden jordart, mol-%	0,20	0,20	1,00	1,00
sammensætning	Sm 0 2 3	Sm 0 2 3	Sm 0 2 3	Sm 0 2 3
15 (b) vægt-% overgangsmetal-oxider (OMO)	0,30	0,30	0,30	0,30
MnO_2 , mol-%	30,0	30,0	30,0	30,0
Andre OMO, mol-%	70,0	70,0	70,0	70,0
sammensætning	NiO	NiO	NiO	NiO
20 Brændingstemperatur, °C	1243	1243	1243	1243
Elektriske egenskaber				
25 K	2225	3340	3410	3260
DF, %	1.35	1.95	3.90	2.72
IR, Ω -farad	5480	6450	940	5040
HTCC, %	-5,5	-26,0	-24,0	-9,8
CTCC, %	-7,4	-13,0	-13,0	-23,7

30

35

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	13	14	15	16	
Materiale					
10	(a) vægt-%, (1), (2) og (3)	99,60	100,00	99,60	99,60
	(1) BaTiO ₃ , mol-%	98,81	98,81	99,0	98,73
	(2) Nb ₂ O ₅ , mol-%	0,79	0,79	0,79	0,79
	(3) sjældnen jordart, mol-%	0,40	0,40	0,21	0,48
	sammensætning	Sm ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Pr ₆ O ₁₁	Pr ₆ O ₁₁
15	(b) vægt-%, overgangsmetal-oxider (OMO)	0,40	-	0,40	0,40
	MnO ₂ , mol-%	46,3	-	46,3	46,3
	Andre OMO, mol-%	53,7	-	53,7	53,7
	sammensætning	NiO		NiO	NiO
	Brændingstemperatur °C	1232	1238	1235	1246
20	Elektriske egenskaber				
	K	3020	3372	2870	2850
	DF, %	0,82	2,74	0,71	0,78
25	IR, Ω-farad	2560	1490	2960	2510
	HTCC, %	3,3	-34,2	-11,1	-0,8
	CTCC, %	-9,5	-8,5	-11,6	7,87

30

35

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	17	18	19	20
Materiale				
10	(a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,60	99,60	99,60
	(1) BaTiO_3 , mol-%	98,46	98,11	98,38
	(2) Nb_2O_5 , mol-%	1,06	1,41	1,41
	(3) sjælden jordart, mol-%	0,48	0,48	0,21
	sammensætning	Pr 0 6 11	Pr 0 6 11	Pr 0 6 11
15	(b) vægt-% overgangsmetal oxider (OMO)	0,40	0,40	0,40
	MnO_2 , mol-%	46,3	46,3	46,3
	Andre OMO, mol-%	53,7	53,7	53,7
	sammensætning	NiO	NiO	NiO
20	Brændingstemperatur, °C	1235	1246	1246
	1277			
Elektriske egenskaber				
25	K	2495	2030	2130
	DF, %	1,03	0,96	0,36
	IR, Ω-farad	3590	1840	1810
	HTCC, %	-5,1	-4,1	-9,0
	CTCC, %	-7,0	-11,1	-11,1
	-3,3			

30

35

5

Tabel I (fortsat)

Eksempel nr.	21	22	23	24
Materialer				
10 (a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,60	99,60	99,60	100,00
(1) BaTiO_3 , mol-%	98,81	98,81	98,81	98,81
(2) Nb_2O_5 , mol-%	0,79	0,79	0,79	0,79
(3) sjældne jordarter, mol-%	0,40	0,40	0,40	0,40
sammensætning	CeO_2	Nd_2O_3	(1)	$\text{Pr}_{611}\text{O}_{11}$
15 (b) vægt-% overgangsmetal-oxider (OMO)	0,40	0,40	0,40	-
MnO_2 , mol-%	46,3	46,3	46,3	-
Andre OMO, mol-%	53,7	53,7	53,7	-
sammensætning	NiO	NiO	NiO	-
Brændingstemperatur, °C	1277	1277	1243	1235
20				
Elektriske egenskaber				
K	2970	3030	2680	3657
DF, %	0,95	1,09	0,79	3,22
25 IR, Ω -farad	∞	2830	2500	140
HTCC, %	-2,5	-3,9	-4,1	-35,1
CTCC, %	-11,2	-12,2	-6,1	-21,4

(1) Blandede oxider: 60 vægt-% La_2O_3 , 21,5 vægt-% Nd_2O_3 , 10,0 vægt-% CeO_2 , 7,5 vægt-% $\text{Pr}_{611}\text{O}_{11}$, 1,0 vægt-% andre sjældne jordarter.

30

35

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	25	26	27	28				
Materiale								
10	(a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,80	99,80	99,70	99,70			
	(1) BaTiO ₃ , mol-%	98,81	98,81	98,81	98,81			
	(2) Nb ₂ O ₅ , mol-%	0,79	0,79	0,79	0,79			
	(3) sjælden jordart, mol-%	0,40	0,40	0,40	0,40			
	sammensætning	Pr 0 6 11	Pr 0 6 11	Pr 0 6 11	Pr 0 6 11			
15	(b) vægt-%, overgangsmetal-oxider (OMO)	0,20	0,20	0,30	0,30			
	MnO ₂ , mol-%	-	100,0	30,0	63,3			
	Andre OMO, mol-%	100,0	-	70,0	36,7			
	sammensætning	NiO	-	NiO	NiO			
Brændingstemperatur, °C					1235	1235	1243	1243
20	Elektriske egenskaber							
	K	3144	3292	3028	3143			
	DF, %	2,09	1,61	1,51	1,09			
25	IR, Ω-farad	820	4430	6830	5040			
	HTCC, %	-7,8	-22,8	-5,6	-10,1			
	CTCC, %	-12,6	-16,9	-9,5	-11,6			

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	29	30	31
Materiale			
10 (a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,70	99,70	99,70
(1) BaTiO_3 , mol-%	98,81	98,81	98,81
(2) Nb_2O_5 , mol-%	0,79	0,79	0,79
(3) sjælden jordart, mol-% sammensætning	0,40 Pr $\frac{0}{6}$ $\frac{0}{11}$	0,40 Pr $\frac{0}{6}$ $\frac{0}{11}$	0,40 Pr $\frac{0}{6}$ $\frac{0}{11}$
15 (b) vægt-%, overgangsmetal-oxider (OMO)	0,30	0,30	0,30
MnO_2 , mol-%	30,1	64,8	46,6
Andre OMO, mol-% sammensætning	69,9 CoO	35,2 Fe $\frac{0}{2}$ $\frac{0}{3}$	53,4 Cr $\frac{0}{2}$ $\frac{0}{3}$
20 Brændingstemperatur, °C	1243	1232	1232
Elektriske egenskaber			
25 K	2930	3205	3160
DF, %	1,09	1,65	1,75
IR, Ω -farad	7400	3090	2470
HTCC, %	-2,7	-2,7	-10,9
CTCC, %	-10,3	-11,2	-14,6

30

35

Tabel I (fortsat)

5

Eksempel nr.	32	33	34	35
Materiale				
10	(a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,60	99,60	99,60
	(1) BaTiO_3 , mol-%	98,84	98,64	99,24
	(2) Nb_2O_5 , (Ta_2O_5) mol-%	(0,75)	(0,75)	(0,56)
	(3) sjælden jordart, mol-% sammensætning	0,41 Sm ₂ O ₃	0,61 Sm ₂ O ₃	0,20 Sm ₂ O ₃
15	(b) vægt-% overgangsmetal- oxider (OMO)	0,40	0,40	0,40
	MnO_2 , mol-%	46,3	46,3	46,3
	Andre OMO, mol-% sammensætning	53,7 NiO	53,7 NiO	53,7 NiO
20	Brændingstemperatur, °C	1249	1213	1271
Elektriske egenskaber				
25	K	3062	2921	2700
	DF, %	1.24	1.45	1.05
	IR, Ω-farad	4400	3810	2260
	HTCC, %	-11,7	-5,5	-5,5
	CTCC, %	-13,6	-13,3	-5,7

30

35

0

I eksemplerne 1 til 9 vises der alment, at til-sætningen af den sjældne jordartskomponent til materialet hæver K-værdien. Dette kan man især godt se ved at sammen-ligne eksempel 2 med eksemplerne 1, 3 og 4. I eksemplerne 5 til 8 vises der, at idet mængden af Nb forøges, er der en tilbøjelighed til, at K-værdien nedsættes. Ikke desto mindre er virkningen af den sjældne jordart til forøgelse af K-værdien stadig tydelig. I eksempel 9 er det belyst, at anvendelsen af særdeles høje Nb-koncen-
10 trationer kan nedsætte K-værdien for meget.

I eksemplerne 10-12 er vist, at hvis mængden af Nb er for lav, bliver HTCC-værdien af kondensatoren endnu mere negativ. Især har eksemplerne 10 og 11, som har et lavt indhold af Nb, dårlige HTCC. På den anden side er
15 der tilbøjelighed til, at K-værdierne bliver forringede, når Nb-indholdet er for højt. Af denne grund foretrækker man, at der anvendes mindst 0,52 molprocent Nb, men ikke mere end 2,0 molprocent.

Eksempel 12 er interessant ved, at det viser, at
20 hvis summen af Nb og den sjældne jordart er over ca. 2 molprocent, er CTCC sandsynligvis for negativ.

I eksemplerne 13 og 15 belyses den funktionelle ækvivalens af Sm og Pr.

I eksemplerne 14 og 15 vises nødvendigheden af
25 overgangsmetallet til opnåelse af god HTCC, men, at mængden skal være begrænset til undgåelse af en for stærk nedsæt-telse af K-værdien.

I eksemplerne 15 til 19 er vist anvendeligheden af Pr som erstatning for Sm. Især viser eksemplerne 15 og 16
30 gode TCC-værdier. Imidlertid viser eksemplerne 17-19 den modsatte virkning på K, hvis koncentrationen af Nb er for høj.

I eksemplerne 20 til 23 er vist den almindelige egnethed af andre sjældne jordarter til anvendelse i
35 materialet ifølge den foreliggende opfindelse.

0

I eksempel 24 er vist, at hvis man ikke anvender noget overgangsmetaloxid, er både HTCC og CTCC for negative, IR nedsættes, og DF er uønsket høj. I eksempel 25 er vist behovet for det andet overgangsmetal for at opnå til-

5 strækkeligt høje IR-værdier. På lignende måde vises der i eksempel 26, at hvis det andet overgangsmetal er tilstede, men ikke noget MnO_2 , så påvirkes begge HTCC-værdier på skadelig måde. I modsætning hertil viser eksemplerne 27 og 28, som indeholder både MnO_2 og NiO ,

10 gode elektriske egenskaber helt igennem.

I eksemplerne 29 til 31 er vist, at overgangsmetallerne Co, Fe og Cr er funktionelt ækvivalente til Ni i materialet ifølge den foreliggende opfindelse. Fe og Cr har en tilbøjelighed til at nedsætte IR, men ikke

15 så meget, at de bliver gjort uanvendelige til de fleste anvendelser (IR-værdier på 2000 eller mere er helt tilfredsstillende for næsten alle gængse anvendelser.)

I eksemplerne 32-35 er vist, at Ta er funktionelt ækvivalent til Nb i materialerne ifølge den foreliggende opfindelse. I eksempel 34 er vist, at nedsættelse af

20 mængden sjælden jordart har tilbøjelighed til at sænke både K og IR.

Eksemplerne 36 og 37

25 To sæt materialer fremstilles, hvori der tilsættes en lille mængde SiO_2 til belysning af den skadelige virkning af urenheder i BaTiO_3 .

30

35

Tabel II

5

Virkning af BaTiO_3 -urenheder på
elektriske egenskaber af dielektriske materialer

Eksempel nr.	36	37
10		
	Materiale	
	(a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,20 98,80
	(1) BaTiO_3 , mol-%	98,49 98,49
	(2) Nb_2O_5 , mol-%	0,53 0,53
15	(3) sjælden jordart, mol-% sammensætning	0,98 0,98
		Nd 0 Nd 0 2 3 2 3
	(b) vægt-% overgangsmetal- oxider (OMO)	0,80 1,20
	MnO_2 , mol-%	19,2 13,3
	NiO/SiO_2 mol-%	69.6/11,2 48.2/38,5
20		
	Brændingstemperatur, °C	1316 1316
	Elektriske egenskaber	
25		
	K	2300 2300
	DF, %	1,74 1,29
	IR, Ω-farad	1120 530
	HTCC, %	-0,2 +8,2
	CTCC, %	-18,6 -13,8

30

35

0

Data i tabel II viser vigtigheden af kun
at anvende BaTiO_3 , som har ganske lave koncentrationer
af urenheder, hvilket i dette tilfælde er repræsenteret
af SiO_2 , som er en almindelig urenhed i BaTiO_3 . Især
5 er CTCC marginal, og IR er fuldstændigt uacceptabelt
på grund af dårlig sintring.

Eksemplerne 38 til 40

En serie på tre materialer ifølge den foreliggende
10 opfindelse præpareres og anvendes til fremstilling af
ubrændte bånd på den måde, der er beskrevet ovenfor, og
til to af materialerne sættes der velkendte flusmidler
for at iagttage deres virkning på de elektriske egenskaber
af de deraf fremstillede MLC'er. Som man kan forvente,
15 viser data på disse MLC'er i tabel III, at brændingstempe-
raturen kan formindskes væsentligt med en ledsagende nedsæt-
telse af K. Ikke desto mindre er alle elektriske egenskaber
tilfredsstillende til de fleste formål.

20

25

30

35

Tabel III

Virkning af flusmiddeltilsætning på
elektriske egenskaber af simple kondensatorer

Eksempel nr.	38	39	40	
5	(Vægt-%)			
	BaTiO ₃	98,1	97,3	98,8
	Nb ₂ O ₅	0,9	0,9	0,9
10	Sm ₂ O ₃	0,7	0,7	0,7
	NiO	0,15	0,15	0,15
	MnO ₂	0,15	0,15	0,15
	Bi ₂ O ₃	-	0,3	0,4
15	Li ₂ B ₄ O ₇	-	0,5	-
	Cadmiumborsilicat	-	-	0,9
	Fritte			
	Brændingstemperatur, °C	1227	1099	1107
20				
	Elektriske egenskaber			
	K	3200	2140	2230
	DF, %	1,2	1,2	1,4
25	IR, Ω-farad	3100	>6000	5100
	HTCC, %	-14	+1,5	-7
	CTCC, %	-11	-7	-7

30

35

0

I eksemplerne 39 og 40 er vist tilsætningen af et flusmiddel (Bi_2O_3) til materialet ifølge den foreliggende opfindelse for at nedsætte sintringstemperaturen. Som man kan forvente, er der nogen derfra stammende nedsættelse af K.

5

Eksemplerne 41-43

I dette eksempel fremstiller man en flerlags-kondensator og to ækvivalente K-kvadrater under anvendelse af materialet ifølge den foreliggende opfindelse, og de afprøves.

10

En pulverblanding fremstilles ved blanding af ingredienserne med vand, formaling og tørring. Den tørrede blanding blandes med organisk medium til dannelse af en opløsning til støbning. Denne støbningsblanding anvendes derpå til dannelse af et ubrændt bånd ved den fremgangsmåde, der er beskrevet ovenfor, og det ubrændte bånd anvendes til dannelse af de to 1-lags ubrændte K-kvadrater og 5-lags MLC ubrændte "chips". Det indre elektrodemateriale til MLC'erne er 70/30 Ag/Pd. Sammensætningen af det dielektriske materiale, format, brændings-temperatur og elektriske egenskaber er angivet i tabel IV. Alle elektriske egenskaber er tilfredsstillende. Som man kan forvente, er de beregnede K-værdier for MLC-chipsene højere end K-værdierne for de tilsvarende K-kvadrater.

15

20

25

30

35

Tabel IV

Elektriske egenskaber af simple materialer og flerlags-kondensatorer

5	Eksempel nr.	41	42	43
	Format	K-firkant	K-firkant	MLC
	Sammensætning			
10	(a) vægt-% (1), (2) og (3)	99,2	99,2	99,2
	(1) BaTiO_3 , mol-%	98,73	98,73	98,73
	(2) Nb_2O_5 , mol-%	0,80	0,80	0,80
	(3) Sm_2O_3 , mol-%	0,47	0,47	0,47
15	(b) vægt-% overgangsmetal-oxider (OMO)	0,3	0,3	0,3
	MnO_2 , mol-%	30,0	30,0	30,0
	NiO , mol-%	70,0	70,0	70,0
	(c) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ vægt-%	0,5	0,5	0,5
20	Brændingstemperatur, °C	1082	1099	1066
	Elektriske egenskaber			
25	K	2220	2385	3080
	DF, %	0,38	0,40	0,76
	IR, Ω -farad	6,350	13,200	5,820
	HTCC, %	-7,5	-8,3	-7,8
	CTCC, %	-6,0	-5,1	-4,1

30 Alle elektriske egenskaber er tilfredsstillende til de fleste formål. Som man kan forvente, er de beregnede K-værdier for MLC-chipsene højere end K-værdierne for de tilsvarende K-kvadrater.

0

P A T E N T K R A V .

1. Materiale til fremstilling af et fortættet dielektrisk legeme ved lav brændingstemperatur, som er en blanding af findelte partikler, k e n d e t e g n e t ved, at de i det væsentlige består af:

5

a) fra 99,2-99,95 vægtprocent af en blanding af

1) 97,10-99,48 molprocent BaTiO_3 med en gennemsnitlig partikelstørrelse på ikke mere end $1,5\text{ }\mu\text{m}$,

10

2) 2,00-0,52 molprocent af et metaloxid, valgt blandt Nb_2O_5 , Ta_2O_5 og blandinger deraf, og

3) fra 0 til 0,90 molprocent af et oxid af en sjælden jordart med et atomnummer fra 57-62 eller blandinger deraf, og

b) fra 0,8-0,05 vægtprocent af en blanding af overgangsmetaloxider med atomnumre fra 24-28, der i det væsentlige består af fra 30-70 molprocent MnO_2 og fra 70-30 molprocent af oxidet af mindst et andet sådant overgangsmetal.

15

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det ligeledes indeholder fra 0,1 til 1,5 vægtprocent af et flusmiddel, baseret på den samlede vægt af a) og b).

20

3. Materialet ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at flusmidlet er valgt blandt cadmiumborat, lithiumborat, cadmiumborsilicat, bismuthoxid, blyborsilicat og blandinger og forløberstoffer deraf.

25

4. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen af findelte faste stoffer er dispergeret i et organisk medium.

5. Materiale ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske medium indeholder et polymert bindemiddel opløst i organisk opløsningsmiddel.

30

6. Materiale ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske opløsningsmiddel er et flygtigt opløsningsmiddel, og at dispersionen har en konsistens, der kan støbes.

35

0

7. Dielektrisk ubrændt bånd, k e n d e t e g -
n e t ved, at det indeholder et lag af materiale ifølge
krav 1, hvorfra man har fjernet det flygtige opløsnings-
middel.

5

8. Kondensator, k e n d e t e g n e t ved,
at det indeholder flere lag af ubrændt bånd ifølge
krav 7 med et trykt tykfilmselektrodelag derimellem,
idet samlingen er brændt i luft til bevirkning af for-
dampning af de organiske materialer, sintring af de uorga-
niske partikler og fortætning af blandingen.

10

9. Tykfilmsmateriale, k e n d e t e g n e t ved,
at det omfatter materialet ifølge krav 4, hvori det organiske
medium er en opløsning, der indeholder en harpiks og et thixo-
tropt middel opløst i et opløsningsmiddel med et kogepunkt fra
130-150°C, og at materialet har rheologiske egenskaber,
der er egnede til trykning.

15

10. Kondensator, k e n d e t e g n e t ved, at
den indbefatter et keramisk underlag, på hvilket
man har trykt flere trykte lag af materialet ifølge
krav 9, idet hvert par af trykte dielektriske lag har et
trykt tykfilmselektrodelag derimellem, idet samlingen
er blevet brændt i luft til bevirkning af fordampning af
det organiske medium, sintring af de uorganiske partikler
og fortætning af blandingerne.

25

30

35