



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3069/85

(51) Int.Cl.⁵

C 04 B 35/46

(22) Indleveringsdag: 04 jul 1985

H 01 B 3/12

(41) Alm. tilgængelig: 06 jan 1986

H 01 G 4/12

(44) Fremlagt: 14 okt 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 05 jul 1984 US 628146 18 mar 1985 US 713099

(71) Ansøger: E.I. du *Pont de Nemours and Company; 1007 Market Street; Wilmington; Delaware 19898, US

(72) Opfinder: Gene Leroy *Thomas; US

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

(54) **Præparat til dannelse af et dielektrisk materiale, det heraf dannede materiale, dielektrisk ubrændt bånd og fremgangsmåde til dannelse af en monolitisk kondensator ud fra båndet**

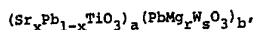
(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

3069-85

Præparater omfattende en blanding af findelte partikler, der i det væsentlige består af:

a) 95,5-99,4 vægt-% af en blanding af metaloxider, metaloxid-forløbere eller polynære oxidreaktionsprodukter deraf i molære forhold svarende til formlen



hvor $x = 0-0,3$, $a = 0,45-0,6$, $r = 0,45-0,55$, $s = 0,55-0,45$, og $b = 1,55-0,4$, og $(r + s) = 1$, og $(a + b) = 1$, og

b) 4,5-0,6 vægt-% af en blanding af metaloxider eller forløbere derfor, der i det væsentlige består af 1) 0,1-1,0 vægt-% af et binært oxid af et overgangsmetal valgt blandt Co, Ni, Cr, Mn og blandinger deraf, 2) 0,25-1,5 vægt-% Cd-titanat, Zn-titanat eller blandinger deraf, og 3) 0,25-2,0 vægt-% af et polynært oxid valgt blandt Cd-zirconat, Zn-zirconat, Cd-stannat, Zn-stannat og blandinger deraf,

idet i det væsentlige alle partikler er mindre end $10\text{ }\mu\text{m}$ i den største dimension og har et overfladeareal på mindst $0,5\text{ m}^2/\text{g}$ er egnet til dannelse af tætte dielektriske legemer ved lave brændingstemperaturer.

Den foreliggende opfindelse angår et præparat til dannelse af et dielektrisk materiale, det heraf dannede materiale, dielektrisk ubrændt bånd og en fremgangsmåde til dannelse af en monolitisk kondensator ud fra båndet.

5 På grund af deres høje volumetriske effektivitet og dermed deres ringe størrelse er flerlags keramiske kondensatorer (MLC) den mest udbredt anvendte form for keramiske kondensatorer. Disse kondensatorer fremstilles ved stabling og samlet brænding af tynde ark af keramisk dielektrisk materiale, hvorpå der er trykt et passende elektrodemønstre. Hvert lag med et mønster er forskudt fra de tilstødende lag på en sådan måde, at elektrodelagene er frilagte skiftevis ved hver ende af den samlede struktur. De frilagte kanter af elektrodemønsteret er overtrukket med et ledende materiale, som forbinder alle lagene i strukturen elektrisk og således danner en gruppe af parallelt forbundne kondensatorer i den laminerede struktur. Kondensatorer af denne type betegnes ofte monolitiske kondensatorer.

20 De tynde ark af keramisk dielektrisk materiale, der anvendes til fremstilling af flerlags keramiske kondensatorer betegnes almindeligvis "green tapes" (ubrændte bånd) og omfatter et tyndt lag af findelte dielektriske partikler, der er bundet sammen af et organisk polymert materiale. Ubrændte "green tapes" fremstilles ved slikkerstøbning af en opslæmning af de dielektriske partikler dispergeret i en opløsning af polymer, plasticeringsmiddel på et bæremateriale, såsom polypropylen, "Mylar[®]"-polyesterfolie eller rustfrit stål, hvorefter tykkelsen af den udstøbte film indstilles ved at føre den udstøbte opslæmning under en rakel.

35 Metalliseringer, som er anvendelige til fremstilling af ledere til flerlags kondensatorer, omfatter normalt findelte metalpartikler påført på "green tape" i form af en dispersion af sådanne partikler i en indifferent flydende bærer. Selv om den ovenfor beskrevne

"green tape"-proces er mest udbredt anvendt, er der også andre procedurer, hvorved dielektriske præparater ifølge opfindelsen kan anvendes til fremstilling af flerlags keramiske kondensatorer. En metode er den såkaldte
5 vådproces. I ét aspekt kan denne proces involvere passage af et fladt underlag gennem en faldende film af dielektrisk slikker en eller flere gange til opbygning af et dielektrisk lag, jf. US patentskrift nr. 3.717.487. En anden måde at gennemføre vådprocessen på er at påføre
10 et antal tynde lag af dielektrisk slikker på et underlag ved hjælp af en pensel og derved opbygge et tykt dielektrisk lag, jf. US patentskrift nr. 4.283.753.

En anden metode til fremstilling af flerlags keramiske kondensatorer involverer dannelselse af en pasta
15 af det dielektriske materiale og derefter skiftevis skabelontrykke dielektriske lag og metallag med mellemliggende tørringstrin, indtil den ønskede struktur er komplet. Et andet elektrodelag trykkes derefter oven på de(t) dielektriske lag, og hele den samlede struktur brændes.

20 Monolitiske flerlags kondensatorer fremstilles typisk ved samlet brænding af bariumtitanatbaserede præparater og ledende elektrodematerialer i oxiderende atmosfære ved temperaturer på 1200-1400°C. Denne proces giver holdbare, godt sintrede kondensatorer med en høj
25 dielektricitetskonstant, f.eks. over 1000. Imidlertid kræver brænding under disse betingelser et elektrode-materiale, der har et højt smeltepunkt, en god oxidationsbestandighed ved forhøjede temperaturer, kan sintres ved det dielektriske materiales modningstemperatur og
30 har en minimal tilbøjelighed til vekselvirkning med det dielektriske materiale ved sintringstemperaturen. Disse krav begrænser normalt udvalget af elektrodematerialer til ædelmetallerne platin og palladium eller til legeringer af platin, palladium og guld, jf. også US patentskrift nr. 3.872.360, som angår fremstilling af monolitiske flerlags kondensatorer.
35

Der kunne opnås væsentlige besparelser med hensyn til elektrodeomkostningerne, hvis dielektriske materialer kunne modificeres til, at de 1) giver gode dielektriske egenskaber (høj dielektricitetskonstant og lav
5 tabsfaktor) efter brænding i reducerende atmosfære, således at der kan anvendes basismetaller som elektroder, og/eller 2) sintrer ved temperaturer på 950°C eller lavere, således at sølv, der er betydelig mindre kostbart end de andre ædelmetaller, men har et lavere smeltepunkt (962°C),
10 kan anvendes til dannelse af elektroder.

Det er blevet forsøgt at modificere bariumtitanatbaserede keramiske materialer således, at de kan brændes i reducerende atmosfære (f.eks. hydrogen) eller
indifferent atmosfære (f.eks. argon eller nitrogen). Disse forsøg har haft begrænset succes, idet de elektriske
15 egenskaber, f.eks. dielektricitetskonstanten, tabsfaktoren, kapacitetens temperaturkoefficient etc., forrignes i sammenligning med egenskaberne af konventionelle luft-brændte præparater. Desuden medfører opretholdelsen
20 af en indifferent eller reducerende atmosfære yderligere produktionsomkostninger i sammenligning med brænding i luft. Et eksempel på denne måde at gå frem på er beskrevet i US patentskrift nr. 3.757.177, der omhandler kondensatorer af basismetalelektroder (f.eks. Ni, Co, Fe)
25 og modificeret bariumtitanat (MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO_2 , CaZrO_3), der brændes i en indifferent atmosfære ved ca. 1300°C (spalte 3, linie 33-34).

Der er blevet gjort flere forsøg på at nedsætte modningstemperaturen af dielektriske materialer ved at
30 blande faser, der er ferroelektriske ved høj temperatur (titanater, zirconater etc.), med glasser, der modnes ved relativt lav temperatur. Denne måde at gå frem på er f.eks. beskrevet i US patentskrift nr. 3.619.220, 3.638.084, 3.682.766 og 3.811.937. Ulempen ved denne
35 teknik er, at glassets fortyndende effekt ofte bevirker, at blandingens dielektricitetskonstant bliver relativt lav.

0

En anden metode til nedsættelse af sintringstemperaturen af titanat-baserede dielektriske materialer er anvendelsen af "sintringshjælpemidler". Tilsætninger af bismuthoxid eller bentonit til bariumtitanat nedsætter
5 modningstemperaturen til ca. 1200°C , jf. US-patentskrift nr. 2.908.579. Modningstemperaturer på 1200 - 1290°C kan opnås ved tilsætning af phosphater til titanater som beskrevet i US patentskrift nr. 2.626.220. Imidlertid er
10 nedsættelsen af modningstemperaturen i begge disse tilfælde ikke tilstrækkelig til at tillade anvendelse af sølv-elektroder, der brændes samtidig, og de dielektriske egenskaber er ofte forringede.

Der har foreligget et behov for et præparat, der giver en høj dielektricitetskonstant (f.eks. 1000 eller
15 højere) og en lav tabsfaktor (f.eks. mindre end 5%, fortrinsvis mindre end 2%) og sintrer i luft ved lave temperaturer (f.eks. mindre end 1000°C eller lavere). Dette ville muliggøre samtidig brænding med sølv- eller palladium/sølv-elektroder og således i stort omfang nedsætte
20 prisen på flerlags kondensatorer med høj dielektricitetskonstant.

N.N. Krainik et al., Soviet Physics - Solid State 2, 63-65 (1960), beskriver faste opløsninger af bl.a. PbTiO_3 og $\text{PbMg}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_3$. Tilsyneladende er et stort udvalg af blandinger med 0-80% PbTiO_3 blevet undersøgt, jf.
25 fig. 2. Der gives ingen anvisninger på fremstillingen af flerlags kondensatorer. I en anden artikel fra det samme laboratorie, G.A. Smolenskii et al., Soviet Physics - Solid State 3, 714 (1961), beskrives undersøgelser af
30 visse faste opløsninger, herunder de af Krainik et al. undersøgte opløsninger, hvor brændingen på lignende måde gennemføres i en atmosfære af PbO -damp. I artiklen diskuteres faseomdannelser. I en artikel, der tilsyneladende er den tredje i denne række, A.I. Zaslavskii et al.,
35 Soviet Physics - Crystallography 7, 577 (1963), rapporteres røntgen-strukturundersøgelser.

0

I US patentskrift nr. 3.472.777 beskrives fremstilling af ferroelektriske keramiske skiver ved en to-trins brændingsproces. Det angives, at begge brændings-

trin gennemføres i luft ved temperaturer i området 800-

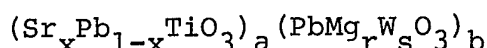
5 -1200°C. I det eneste foreliggende eksempel gennemføres brændingen ved 1050°C. I patentskriftet beskrives forskellige dielektriske materialer, såsom $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ og Y-holdige materialer.

For nylig er der ifølge US patentskrift nr. 4.048.546, 4.063.341 og 4.228.482 tilvejebragt en ganske vellykket

10 løsning på problemet med dielektriske præparater, der har lav brændingstemperatur og dielektricitetskonstanter så høje som 6000 til anvendelse i kondensatorer af Z5U-ty-

pen. Disse præparater af substitueret blytitanat har form-

15 len:



hvor $x = 0-0,3$, $a = 0,35-0,5$, $r = 0,45-0,55$, $s = 0,55-0,45$, og $b = 0,5-0,65$, $(r + s) = 1$, og $(a + b) = 1$.

20 For nylig er der i GB patentansøgning nr. 2.115.400A beskrevet ganske lignende præparater, der har lave sintringstemperaturer og har formlen $\text{PbTi}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{W}_y\text{O}_3$, hvor x og y har værdier i området 0,25-0,35. Disse materialer fremstilles ved at blande de tilsvarende metal-

25 oxider og calcinere blandingen ved 700-750°C. Materialerne sintres ved 800-950°C, hvilket er under smeltepunktet af sølv. Nogle af præparaterne ifølge GB ansøgningen har samme sammensætning som præparater ifølge de oven-

nævnte tre US patentskrifter og forventes derfor at have

30 de samme egenskaber.

Til trods for de væsentlige fremskridt, der er opnået med hensyn til højere dielektricitetskonstanter, kan der inden for elektronikindustrien forudses et be-

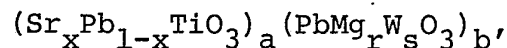
35 hov for dielektriske materialer, der har endnu højere dielektricitetskonstanter (K) af størrelsesordenen 8000 eller endnu højere og alligevel stadig kan anvendes sam-

men med konventionelle sølvholdige elektroder, såsom elektroder af palladium og sølv i forholdet 85/15 og 70/30.

På baggrund af elektronikindustriens stadig mere
 5 strenge krav til forbedrede dielektriske materialer i båndform angår opfindelsen blytitanat-baserede dielektriske præparater, der er egnede til Z5U-type-brug og har mulighed for at opnå dielektricitetskonstanter på 8000 og endnu højere.

10 Nærmere bestemt angår opfindelsen i et første aspekt et præparat til dannelse af et tæt dielektrisk legeme ved lave brændingstemperaturer og omfattende en blanding af findelte partikler, der er ejendommelig ved, at partiklerne i det væsentlige består af:

15 a) 95,5-99,4 vægt-% af en blanding af metaloxider, metaloxid-forløbere eller polynære oxidreaktionsprodukter deraf i molære forhold svarende til formlen



20

hvor $x = 0-0,3$, $a = 0,45-0,6$, $r = 0,45-0,55$, $s = 0,55-0,45$, og $b = 1,55-0,4$, og $(r + s) = 1$, og $(a + b) = 1$, og

b) 4,5-0,6 vægt-% af en blanding af metaloxider eller for-
 25 løbere derfor, der i det væsentlige består af 1) 0,1-1,0 vægt-% af et binært oxid af et overgangsmetal valgt blandt Co, Ni, Cr, Mn og blandinger deraf, 2) 0,25-1,5 vægt-% Cd-titanat, Zn-titanat eller blandinger deraf, og 3) 0,25-2,0 vægt-% af et polynært oxid valgt blandt Cd-zirconat,
 30 Zn-zirconat, Cd-stannat, Zn-stannat og blandinger deraf, idet i det væsentlige alle partikler er mindre end $10 \mu\text{m}$ i den største dimension.

I et andet aspekt angår opfindelsen et dielektrisk materiale, som er ejendommeligt ved, at det i det væsentlige
 35 består af et præparat ifølge opfindelsen, der er blevet brændt i luft ved 900-1050°C til sintring af partiklerne og

fortætning af blandingen.

I et tredje aspekt angår opfindelsen et dielektrisk ubrændt bånd, som er ejendommeligt ved, at det omfatter et lag af præparatet ifølge opfindelsen, hvorfra det flygtige
5 opløsningsmiddel er blevet fjernet.

I et fjerde aspekt angår opfindelsen en fremgangsmåde til dannelsen af en monolitisk kondensator, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den omfatter følgende række af trin:

- 10 1) påføring af et lag af ledende elektrodemateriale dispergeret i organisk medium på hvert af en flerhed af lag af ubrændt bånd ifølge opfindelsen.
- 2) laminering af en flerhed af elektrodebelagte ubrændte bånd til dannelsen af en samling af alternerende lag af u-
15 brændt bånd og elektrodemateriale, og
- 3) brænding af samlingen dannet i trin 2) ved 900-1050°C til fjernelse af det organiske medium og den organiske binder derfra og til sintring af det ledende elektrodemateriale og det dielektriske materiale.

20

A. Uorganisk komponent.

Som antydtes ved den ovenfor anførte formel bliver præparaterne ifølge opfindelsen, når de er brændt, i det væsentlige faste opløsninger, hvori forbindelserne
25 fra a) er dopet med meget små mængder af overgangsmetaloxid(er) og zirconater og stannater af b). Imidlertid kan præparaterne før brænding være udgjort af de særskilte oxider eller af faste opløsninger eller forbindelser af to eller flere oxider, afhængigt af den
30 grad af calcinering, som bestanddelene kan have været udsat for.

Selv om calcinering ikke er absolut afgørende, vil det forstås, at det er meget foretrukket, at i det mindste størstedelen af den ovenfor beskrevne blanding
35 af partikler calcineres i luft, således at krympningen ved brænding kan minimeres. Graden af calcinering vil dog i stort omfang afhænge af den påtænkte anvendelse

0

og de brændingsbetingelser, der anvendes for at bevirke dannelse af sintrede dielektriske legemer. Naturligvis vil en mere kraftig brænding virke i retning af at ned-sætte antallet af tilstedeværende faser, og materialet vil nærme sig en tilstand af en enkelt fast opløsning. Det foretrækkes, at i det mindste komponenterne a) calcineres i luft. Egnede calcineringsbetingelser $538-816^{\circ}\text{C}$ ($1000-1500^{\circ}\text{F}$) og især $704-816^{\circ}\text{C}$ ($1300-1500^{\circ}\text{F}$). Calcineringstiden bør være mindst 0,5 timer og fortrinsvis mindst 1,0 timer. En calcineringstid på 2 timer har vist sig at være passende, omend længere tider kan anvendes. Komponenterne behøver ikke at blive calcineret sammen; de kan også calcineres separat.

Præparaterne kan have form af metaloxiderne, forløbere for metaloxiderne og/eller reaktionsprodukter af metaloxiderne af de ovenfor anførte metaller. Med udtrykket "forløbere for metaloxider" menes forbindelser, der ved calcinering eller brænding omdannes til metaloxider. Disse omfatter carbonater, hydroxider og nitrater. For eksempel omdannes MgCO_3 til MgO ved calcinering, og MgCO_3 er således en forløber for MgO . Med udtrykket "reaktionsprodukt" menes en forbindelse eller fast opløsning af metaloxidet, der kan dannes ud fra metaloxiderne. For eksempel kan det polynære oxid PbTiO_3 dannes ud fra PbO og TiO_2 ved brænding. Pb- og Ti-komponenten kan således sættes til præparatet hver for sig som PbO og TiO_2 eller som allerede dannet PbTiO_3 .

Generelt fremstilles præparaterne ved hjælp af følgende trin:

30

- 1) vådformaling af dispersionen (blanding)
- 2) fjernelse af vandet (tørring)
- 3) granulering

- 4) calcinering

- 5) granulering

35

- 6) vådformaling (partikelstørrelsesindstilling)

0

Disse trin gennemføres imidlertid ikke nødvendigvis i samme rækkefølge for hver komponent. Det kan f.eks. være foretrukket at for-blande overgangsmetaloxidet med en enkelt komponent af a), såsom PbTiO_3 , der undergår trin 1) til 5). Denne forblanding sættes derefter til de andre komponenter af a), der undergår trin 1) til 6) plus tør-ring og granulering. Til de fremkomne granulerede blandinger sættes resten af komponenterne af b), og den færdige blanding formales, tørres og granuleres. Ved denne procedure, der er udformet til at give en mere ensartet blanding af alle komponenter, calcineres overgangsmetal-komponenterne to gange, men de polynære oxider calcineres slet ikke. Hvilket blandingsskema der end anvendes, er en ganske ensartet fordeling af alle komponenterne væsent-15 lig, og det omfang, hvori calcinering er nødvendig, vil være bestemt af den tilladelige grad af krympning, når blandingen brændes. Som anvendt ovenfor refererer udtryk- ket "granulering" til anvendelsen af vibrerende sigter til brydning af agglomererede partikler. Dette sker sæd-20 vanligvis lige før calcineringen.

Til opnåelse af endnu bedre brændings- og sint-ringsegenskaber foretrækkes det, at overfladearealet af de dielektriske partikler er mindst $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ og fortrins- vis mindst $5 \text{ m}^2/\text{g}$. Endnu højere partikeloverfladearealer kan anvendes, f.eks. $10 \text{ m}^2/\text{g}$ eller højere, men fordel-25 en ved disse må afvejes efter den kendsgerning, at partik- ler med højere overfladeareal kræver mere organisk me- dium til opnåelse af en given dispersionsviskositet. Des- uden bør i det væsentlige alle partikler være mindre end 30 $10 \mu\text{m}$ i deres største dimension.

B. Støbeopløsning til dannelse af ubrændt bånd.

Som ovenfor nævnt fremstilles ubrændte bånd af det dielektriske præparat ifølge opfindelsen ved udstøb-35 ning af en dispersion af det dielektriske materiale i en opløsning af polymer binder og flygtigt organisk op-

0

løsningsmiddel på et fleksibelt underlag, såsom et stål-bånd eller en polymerfolie, og efterfølgende opvarmning af det udstøbte lag til fjernelse af det flygtige opløsningsmiddel.

5

Det organiske medium, hvori de faste keramiske bestanddele er dispergeret, består af den polymere binder, som er opløst i et flygtigt organisk opløsningsmiddel, og eventuelt andre opløste materialer, såsom plasticeringsmidler, slipmidler, dispergeringsmidler, afstripningsmidler, anti-forureningsmidler og befugtningsmidler.

10

15

Til opnåelse af en bedre bindingseffektivitet foretrækkes det at anvende mindst 5 vol.-% polymer-binder til 95 vol.-% faste keramiske bestanddele. Det foretrækkes imidlertid også at anvende højst 20 vol.-% binder i 80 vol.-% faste keramiske bestanddele. Inden for disse grænser er det ønskeligt at anvende den mindst mulige mængde binder i forhold til de faste stoffer for at reducere den mængde organisk materiale, der skal fjernes ved pyrolyse.

20

25

30

35

Det er kendt at anvende forskellige polymere materialer som bindere i ubrændte bånd, f.eks. polyvinylbutyral, polyvinylacetat, polyvinylalkohol, cellulosepolymere, såsom methylcellulose, ethylcellulose, hydroxyethylcellulose, methylhydroxyethylcellulose, ataktisk polypropylen, polyethylen, siliciumpolymere, såsom polymethylsiloxan, polymethylphenylsiloxan, polystyren, butadien/styren-copolymere, polystyren, polyvinylpyrrolidon, polyamider, højmolekylære polyethere, copolymere af ethylenoxid og propylenoxid, polyacrylamider og forskellige acrylpolymere, såsom natriumpolyacrylat, poly-(lavere alkyl-acrylater), poly-(lavere alkyl-methacrylater) og forskellige copolymere og multipolymere af lavere alkylacrylater og -methacrylater. Det er kendt at anvende copolymere af ethylmethacrylat og methylacrylat og terpolymere af ethylacrylat, methylmethacrylat og methacrylsyre som bindere til glidestøbematerialer.

En organisk binder, som er en blanding af forenelige multipolymere af 0-100 vægt-% C_{1-8} -alkylmethacrylat, 100-0 vægt-% C_{1-8} -alkylacrylat og 0-5 vægt-% ethylenisk umættet carboxylsyre eller amin, hvor polymerene tillader anvendelse af minimale mængder af binder og maksimale mængder af dielektriske faste stoffer, er foretrukket i det dielektriske præparat ifølge opfindelsen.

Opløsningsmiddelkomponenten af støbeopløsningen vælges således, at der fås en fuldstændig opløsning af polymeren og en tilstrækkelig høj flygtighed til, at opløsningsmidlet kan afdampes fra dispersionen ved anvendelse af en relativt ringe opvarmning ved atmosfæretryk. Desuden skal opløsningsmidlet koge et godt stykke under kogepunktet og sønderdelingstemperaturen af eventuelle andre tilsætninger, der findes i det organiske medium. Der anvendes således hyppigst opløsningsmidler, der har kogepunkter ved atmosfæretryk på under 150°C . Sådanne opløsningsmidler omfatter benzen, acetone, xylen, methanol, ethanol, methylethylketon, 1,1,1-trichlorethan, tetrachlorethylen, amylacetat, 2,2,4-triethyl-1,3-pentandiol-monoisobutytrat, toluen og methylenchlorid.

Det organiske medium vil hyppigt også indeholde en lille mængde, i forhold til binderpolymeren, af et plasticeringsmiddel, der tjener til at nedsætte glasovergangstemperaturen (T_g) af binderpolymeren. Imidlertid bør anvendelsen af sådanne materialer minimeres for at reducere mængden af organiske materialer, der skal fjernes, når de deraf udstøbte film brændes. Valget af plasticeringsmidler bestemmes naturligvis primært af den polymer, der skal modificeres. Blandt plasticeringsmidler, som er blevet anvendt i forskellige bindersystemer, er diethylphthalat, dibutylphthalat, octylphthalat, butylbenzylphthalat, alkylphosphater, polyalkylenglycoler, glycerol, polyethylenoxider, hydroxyetyleret alkylphenol, dialkyldithiophosphonat og polyisobutylene. Blandt disse er butyl-

0

benzylphthalat mest hyppigt anvendt i acrylpolymersystemer, fordi det kan anvendes effektivt i relativt små koncentrationer.

5

C. Tykfilmpasta.

10

Det kan ofte være ønsket at påføre præparaterne ifølge opfindelsen som en tykfilmpasta ved sådanne metoder som skabelontrykning. Når dispersionen skal påføres som en tykfilmpasta, kan konventionelle organiske medier til tykfilm anvendes med passende rheologiske justeringer og anvendelse af opløsningsmidler med lavere flygtighed. I dette tilfælde skal præparaterne have en passende viskositet, således at de kan passeres let gennem skærmen. Desuden bør de være tiksotrope, således at de stivner hurtigt efter at være blevet påført og derved giver en god skarphed. Selv om de rheologiske egenskaber er af primær betydning, formuleres det organiske medium fortrinsvis også således, at der fås en passende befugtethed af de faste stoffer og underlaget, en god tørringshastighed og en tilstrækkelig styrke af den tørrede film til, at den kan modstå hårdhændet håndtering, og gode brændingsegenskaber. Et tilfredsstillende udseende af det brændte præparat er også vigtigt.

15

20

25

30

På grundlag af alle disse kriterier kan der anvendes et bredt udvalg af indifferente væsker som organisk medium. Det organiske medium til de fleste tykfilmpræparater er typisk en opløsning af harpiks i et opløsningsmiddel og hyppigt en opløsningsmiddel-opløsning, der både indeholder harpiks og tiksotropt middel. Opløsningsmidlet koger sædvanligvis i området 130-350°C.

Særlig egnede harpikser til dette formål er polymethacrylater af lavere alkoholer og monobutyletheren af ethylenglycolmonoacetat.

35

De mest udbredt anvendte opløsningsmidler til tykfilm-formål er terpener, såsom alfa- eller beta-terpineol eller blandinger deraf med andre opløsningsmidler,

0

såsom petroleum, dibutylphthalat, butyl-"Carbitol", butyl-"Carbitol"-acetat, hexylenglycol og højt kogende alkoholer og alkoholestere. Forskellige kombinationer af disse og andre opløsningsmidler formuleres til opnåelse af den

5 ønskede viskositet og flygtighed til hver enkelt anvendelse.

10

Blandt tiksotrope midler, som er almindeligt anvendte, er hydrogeneret ricinusolie og derivater deraf. Det er naturligvis ikke altid nødvendigt at inkorporere et tiksotropt middel, idet opløsningsmiddel/harpiks-egenskaberne koblet med den effekt af forskydnings-fortynding, der forekommer i enhver suspension, kan være tilstrækkelig i denne henseende. Forholdet mellem organisk medium og uorganiske faste stoffer i dispersionerne kan variere

15 betydeligt og afhænger af den måde, hvorpå dispersionen skal påføres, og arten af anvendt organisk medium. Normalt vil dispersionerne til opnåelse af en god dækning indeholde 60-90 vægt-% faste stoffer og 40-10 vægt-% organisk medium. Sådanne dispersioner har sædvanligvis en

20 halvflydende konsistens og betegnes i almindelighed "pastaer".

25

Pastaerne fremstilles bekvemt på et trevalset valseværk. Viskositeten af pastaerne ligger typisk inden for de følgende områder, når den måles ved stuetemperatur på Brookfield-viskosimetre ved lave, moderate og høje forskydningshastigheder:

30

35

<u>Forskydningshastighed (sek.⁻¹)</u>	<u>Viskositet (Pa.s)</u>
0,2	100-5000 -
	300-2000 foretrukket
	600-1500 mest foretrukket
4	40-400 -
	100-250 foretrukket
	140-200 mest foretrukket
384	7-40 -
	10-25 foretrukket
	12-18 mest foretrukket

0

Den anvendte mængde og type af organisk medium (bærer) bestemmes hovedsageligt af den ønskede slutviskositet af formuleringen og trykketykkelsen.

5

D. Kondensatorfremstilling.

Som ovenfor beskrevet fremstilles mange multilagskondensatorer ved påtrykning af elektrodemetallisering i det ønskede mønster på et dielektrisk underlag, som er et ubrændt bånd. De trykte dielektriske underlag stables, lamineres og udskæres til dannelsen af de ønskede kondensatorstrukturer. Det ubrændte dielektriske materiale brændes derefter til fjernelse af det organiske medium fra elektrodematerialet og af den organiske binder fra det dielektriske materiale. Fjernelsen af disse materialer gennemføres ved en kombination af afdampning og termisk sønderdeling under brændingsprocessen. I nogle tilfælde kan det også være ønskeligt at indskyde et forudgående tørringstrin før brændingen. Tykkelsen af det ubrændte bånd er typisk ca. 30-33 μm , og efter brændingen bliver tykkelsen ca. 23-25 μm .

20

Ved brændingen af de ovenfor beskrevne kondensator-samlinger foretrækkes det at anvende et første brændingstrin, hvor samlingen opvarmes langsomt til 100-550°C, hvilket vil være virksomt til fjernelse af alt det organiske materiale uden skade på den laminerede samling. Tidsrummet til udbrænding af organisk materiale er typisk 18-24 timer for at sikre fuldstændig fjernelse af organisk materiale. Når dette trin er gennemført, opvarmes samlingen derefter mere hurtigt til den ønskede sintringstemperatur.

25

30

Den ønskede sintringstemperatur bestemmes af de fysiske og kemiske egenskaber af det dielektriske materiale. I almindelighed vælges sintringstemperaturen således, at der fås en maksimal fortætning af det dielektriske materiale. For de dielektriske præparater ifølge opfindelsen vil temperaturen ligge i området fra 900

35

til 1050°C. Det vil dog forstås af en fagmand, at en maksimal fortætning ikke altid er nødvendig. Derfor refererer udtrykket "sintringstemperatur" til den temperatur (og implicit også det tidsrum), hvorved der opnås den ønskede grad af fortætning af det dielektriske materiale til den tilsigtede kondensatoranvendelse. Sintringstiderne varierer også med det dielektriske præparat, men i almindelighed foretrækkes et tidsrum af størrelsesordenen 2 timer ved sintringstemperaturen.

10 Efter afsluttet sintring kontrolleres hastigheden af afkølingen til omgivelsestemperatur omhyggeligt i overensstemmelse med komponenternes bestandighed mod bratte termiske påvirkninger.

15 De følgende egenskaber, som er relevante for evnen af en given kondensator til at fungere på passende måde, henvises der til i eksemplerne.

E. Kapacitet.

20 Kapaciteten er et mål for et materiales evne til at oplagre en elektrisk ladning. Udtrykt matematisk er kapaciteten $C = KAN\epsilon_0/t$, hvor K er dielektricitetskonstanten, A er elektrodernes overlappingsareal i m^2 , N er antallet af dielektriske lag, t er tykkelsen af de(t) dielektriske lag i m , og $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

25 Enhederne for kapaciteten C er farad eller brøkdeler deraf, såsom mikrofara (10⁻⁶ farad), nanofara (10⁻⁹ farad) eller picofara (10⁻¹² farad).

F. Tabsfaktor.

30 Tabsfaktoren (DF) er et mål for faseforskellen mellem spænding og strøm. I en perfekt kondensator vil faseforskellen være 90°. I praktiske dielektriske systemer er denne faseforskel imidlertid en mængde ϕ mindre end 90° på grund af krybestrøm og relaksationstab. Nærmere bestemt er DF tangens til vinklen ϕ .

35

G. Isolationsmodstand.

Isolationsmodstanden (IR) er et mål for evnen af en opladet kondensator til at modstå krybestrøm under pålægning af en jævnstrøm. Isolationsmodstanden er en konstant for et hvilket som helst dielektrisk materiale uafhængigt af kapaciteten.

I de følgende eksempler og sammenligningseksempler illustreres fordelene ved den foreliggende opfindelse. I eksemplerne og andetsteds i beskrivelsen og kravene er alle dele, procent, forhold etc. på vægtbasis, medmindre der er angivet andet.

EKSEMPLER.

Eksempel 1-5.

Der fremstilles to portioner af dielektriske materialer til brænding ved lav temperatur, hvori forholdet mellem a og b er 0,40/0,60 og 0,50/0,50, ved den følgende række af procestrin:

- 1) vådformaling
- 2) tørring
- 3) granulering
- 4) calcinering
- 5) granulering
- 6) harpiks-formaling

Udtrykket "harpiks-formaling" refererer til formaling, som gennemføres under anvendelse af et organisk dispersionsmedium i stedet for vand. Det organiske medium er en opløsning af binderpolymeren i organisk opløsningsmiddel.

Tre yderligere portioner af dielektrisk præparat med mellemliggende a/b-forhold fremstilles ved at blande passende portioner af de to ovenfor beskrevne materialer. De fem fremstillede præparater anvendes derefter på den ovenfor beskrevne måde til dannelselse af ubrændte bånd, som anvendes til fremstilling af flerlagskondensatorer, der kun adskiller sig fra hinanden ved sammensætningen af det

anvendte dielektriske materiale. De elektriske egenskaber af kondensatorerne dannet deraf er anført i tabel I nedenfor.

Tabel I

5

VIRKNING AF ÆNDRING AF FORHOLDET
a/b PÅ DE DIELEKTRISKE EGENSKABER

Eksempel nr.		1	2	3	4	5
Dielektrisk præparat		(vægt-%)				
10	PbO	63,1	63,4	63,8	64,3	64,7
	MgCO ₃	8,1	7,8	7,5	7,2	6,9
	TiO ₂	9,1	9,8	10,4	11,0	11,6
	WO ₃	19,7	19,0	18,3	17,5	16,8
		(mol-%)				
15	PbTiO ₃	38,6	41,0	43,5	45,9	48,3
	Pb(MgW)O ₃	57,7	55,4	53,0	50,7	48,3
	MgO	3,7	3,6	3,5	3,4	3,4
20	Brændings- temperatur, °C	1038	1038	1038	1038	1038
	Dielektriske egenskaber efter brænding					
25	K ved 25°C	5437	6140	7004	7610	5790
	TCC, % ΔC, 10°C	+4,0	+2,8	-10,9	-16,4	-25,5
	35°C	-4,6	-2,8	+2,0	+15,5	+31,9
	50°C	-13,0	-9,9	-4,1	+24,7	+71,3
	85°C	-30,2	-23,7	-24,1	+12,7	+131,3 ⁽¹⁾
30	% DF (0,04 V/μm)	1,07	1,74	5,36	6,91	4,90
	x	1	1	1	1	1
	a	0,40	0,425	0,45	0,475	0,50
	b	0,60	0,575	0,55	0,525	0,50

35 (1) Baseret på K_{25°C} og TCC_{85°C}, potentiel K er 13.000.

*) TCC betyder her og i de følgende tabeller kapacitets-temperaturkoefficient.

0

De ovenfor anførte data viser, at der opnås en væsentlig effekt på alle de afprøvede egenskaber. Idet Curie-toppen forskydes mod højere temperaturer ved forøgelse af a/b-forholdet, er det ikke overraskende, at værdierne af K og DF ved stuetemperatur stiger. Disse resultater viser, at der kan opnås en meget høj potentiel K-værdi ved stuetemperatur ifølge opfindelsen.

5

Eksempel 6-8.

10

Der fremstilles to portioner af dielektriske præparater til brænding ved lav temperatur, hvori mængden af ZnTiO_3 er 0 og 1,0 vægt-%.

15

Der fremstilles først en forblanding af MnO_2 , CoO og PbTiO_3 ved kuglemølleformaling af disse komponenter i 55% vand. Den kuglemølleformalede blanding tørres derefter ved 450°C i 12 timer, granuleres gennem en sigte med en maskevidde på 0,42 mm, calcineres ved 1350°C i 2 timer og granuleres derefter endnu en gang. De resterende komponenter fremstilles derefter ved følgende række af procestrin:

20

- 1) vådformaling
- 2) tørring
- 3) granulering
- 4) calcinering
- 25 5) granulering
- 6) harpiks-formaling

25

Der fremstilles blandinger med og uden ZnTiO_3 , og portioner af disse blandes til dannelsen af en blanding med en mellemliggende mængde ZnTiO_3 .

30

Den formalede dispersion af sammensætningens faste bestanddele i acrylpolymeropløsning anvendes derefter til udstøbning af et ubrændt bånd, ud fra hvilket der fremstilles flerlagskondensatorer på den ovenfor beskrevne måde. De elektriske egenskaber af de deraf dannede kondensatorer er anført i tabel II nedenfor.

35

0

Tabel II

VIRKNING AF ZnTiO_3 -TILSÆTNING AF
BRÆNDINGSTEMPERATUROMRÅDET

Eksempel nr.	6	7	8
Dielektrisk præparat	(vægt-%)		
PbO	64,3	63,9	63,6
MgCO ₃	7,1	7,0	7,0
TiO ₂	11,1	11,1	11,0
WO ₃	17,2	17,2	17,1
CoO	0,2	0,2	0,2
MnO	0,1	0,1	0,1
ZnTiO ₃	-	0,5	1,0
Acceptabel sintring			
ved 1038°C	nej	ja	ja
ved 1010°C	nej	ja	ja
ved 982°C	nej	nej	ja

Resultaterne i tabel II viser, at tilsætning af ganske små mængder ZnTiO_3 er virksomme til at sænke sinteringstemperaturen af det dielektriske præparat mindst 50°C.

Eksempel 9-16.

Der fremstilles en serie på 8 præparater, hvor forskellige dopingmidler i forskellige mængder sættes til præparatet ifølge opfindelsen til undersøgelse af deres virkning på de dielektriske egenskaber efter brænding, især tabsfaktoren (DF). Præparaterne fremstilles ved hjælp af den følgende række af trin, bortset fra at SrTiO_3 og/eller ZnTiO_3 i eksempel 9-11 og 16 sættes til blandingen efter calcineringsprocessen.

- 1) vådformaling
- 2) tørring
- 3) granulering
- 4) calcinering
- 5) granulering
- 6) harpiks-formaling

0

Den harpiksformalede dispersion af præparatets faste bestanddele i opløsningen af acrylpolymer anvendes til at støbe et ubrændt bånd, hvorefter der fremstilles flerslagskondensatorer på den ovenfor beskrevne måde. De elektriske egenskaber af kondensatorerne dannet deraf er anført i tabel III nedenfor.

5

Tabel III

VIRKNING AF TILSÆTNING AF METALOXID-DOPING-MIDLER PÅ TABSFAKTOR (DF)

10

Eksempel nr.	9	10	11	12
<u>Dielektrisk præparat</u>	(vægt-%)			
PbO	62,6	62,6	61,6	61,6
MgCO ₃	6,6	6,7	6,6	6,6
15 TiO ₂	11,5	11,4	11,2	11,2
WO ₃	16,0	16,3	16,0	16,0
CoO	0,2	-	-	-
MnO ₂	0,1	-	0,2	-
NiO	-	-	-	-
20 CeO ₂	-	-	-	0,2
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-
SrTiO ₃	-	-	4,0	4,0
ZnTiO ₃	-	-	0,5	0,5
<u>Brændingstemperatur, °C</u>	1024	1024	1024	1024
25 <u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>				
K ved 25°C	9176	8993	6674	6089
% DF (0,04 V/μm)	0,63	1,50	0,28	0,99
IR (ΩF)				
30 ved 25°C	30K	21K	2K	3,2K
ved 85°C	9,7K	6,7K	1,4K	2,5K

35

0

Tabel III (fortsat)

VIRKNING AF TILSÆTNING AF METALOXID-
DOPING-MIDLER PÅ TABSFAKTOR (DF)

Eksempel nr.		13	14	15	16
5	<u>Dielektrisk præparat</u>		(vægt-%)		
	PbO	61,6	61,6	61,6	61,7
	MgCO ₃	6,6	6,6	6,6	6,6
	TiO ₂	11,2	11,2	11,2	11,2
	WO ₃	16,0	16,0	16,0	16,0
10	CoO	-	0,2	-	-
	MnO ₂	-	-	-	-
	NiO	0,2	-	-	-
	CeO ₂	-	-	-	-
	Fe ₂ O ₃	-	-	0,2	-
15	SrTiO ₃	4,0	4,0	4,0	-
	ZnTiO ₃	0,5	0,5	0,5	-
	<u>Brændingstemperatur, °C</u>	1024	1024	1024	1024
	<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>				
20	K ved 25°C	7878	9182	7670	9187
	% DF (0,04 V/μm)	1,80	0,76	3,88	2,43
	IR (ΩF)				
	ved 25°C	1K	0,3K	0,3K	0,3K
	ved 85°C	2,5K	4,2K	0,2K	2,7K

25

30

En sammenligning af eksempel 9 og 10 viser, at CoO og MnO₂ sammen er virksomme til sænkning af DF. Ligeledes medfører tilsætning af CoO alene (eksempel 14) en ganske lav DF-værdi. Eksempel 11-13 viser, at tilsætning af MnO₂, CeO₂ og NiO hver især er effektivt til sænkning af DF. Imidlertid viser sammenligning af eksempel 15 med kontroleksempel 16, at Fe₂O₃ ikke sænker DF, men hæver den.

35

0

Eksempel 17-20.

Der fremstilles to par af præparater til undersøgelse af virkningen af tilsætning af CdSnO_3 på levetids-egenskaberne. Præparaterne fremstilles ved følgende

5 række af trin, bortset fra at der, idet der startes med SrTiO_3 , sættes ZnTiO_3 og CdSnO_3 til de calcinerede produkter fra trin 4).

- 1) vådformaling
- 2) tørring
- 10 3) granulering
- 4) calcinering
- 5) granulering
- 6) vådformaling
- 7) tørring
- 15 8) granulering
- 9) harpiks-formaling

Den harpiks-formalede dispersion af præparatets faste bestanddele i opløsningen af acrylpolymer anvendes til udstøbning af et ubrændt bånd, hvoraf der fremstilles

20 flerlagskondensatorer på den ovenfor beskrevne måde. De elektriske egenskaber af de deraf dannede kondensatorer er anført i tabel IV nedenfor.

25

30

35

0

Tabel IV
VIRKNING AF CdSnO_3 -TILSÆTNING
PÅ LEVETIDSEGENSKABER

Eksempel nr.	17	18	19	20
Dielektrisk præparat	(vægt-%)			
PbO	62,0	61,4	62,0	61,4
MgCO ₃	6,5	6,4	6,5	6,4
TiO ₂	11,4	11,3	11,4	11,3
WO ₃	15,8	15,6	15,8	15,6
CoO	0,2	0,2	0,2	0,2
MnO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1
SrTiO ₃	3,5	3,5	3,5	3,5
ZnTiO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5
CdSnO ₃	-	1,0	-	1,0
Pulveregenskaber				
Partikelstørrelse, μm				
10%	<0,95	<0,92	<0,95	<0,92
50%	<1,80	<1,60	<1,80	<1,60
90%	<3,45	<2,70	<3,45	<2,70
Overfladeareal, m ² /g	5,7 ⁽¹⁾	6,7 ⁽²⁾	5,7	6,7 ⁽²⁾
Brændingstemperatur, °C	968	968	968	968
Levetids-test ⁽³⁾ , % svigt	60	11	26	0
(1) formalet 16 timer				
(2) formalet 32 timer				
(3) 48 timer, 100 V, 125°C				

25

30

De ovenfor anførte resultater af levetids-testen viser, at CdSnO_3 er virksomt til at forbedre resultaterne af levetids-testen ved at reducere antallet af kondensatorsvigt væsentligt.

Eksempel 21-30.

35

Der fremstilles to yderligere serier af præparater, hvori virkningen af at variere koncentrationen af dopingmiddel på de dielektriske egenskaber efter brænding

0

5

undersøges. I den første serie (eksempel 21-25) hæves mængden af MnO_2 fra 0,1 til 0,5, og i den anden serie (eksempel 26-30) varieres mængden af CoO fra 0,1 til 0,5. Begge serier af præparater fremstilles og undersøges på samme måde som i eksempel 9-16. Egenskaberne af flerlags-kondensatorerne fremstillet deraf er anført i tabel V nedenfor.

10

TABEL V
VIRKNING AF DOPINGMIDDELKONCENTRATION PÅ
DIELEKTRISKE EGENSKABER EFTER BRÆNDING

Eksempel nr.	21		22		23		
<u>Dielektrisk præparat</u>	(vægt-%)						
15	PbO	61,8	61,8	61,6	61,6	61,6	61,6
	MgCO ₃	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	TiO ₂	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4	11,4
	WO ₃	15,8	15,8	15,8	15,8	15,7	15,7
	CoO	-	-	-	-	-	-
20	MnO ₂	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3
	SrTiO ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	ZnTiO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	CdSnO ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	<u>Brændingstemperatur, °C</u>	968	996	968	996	968	996
25	<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>						
	K ved 25°C	8705	8782	7356	7084	5744	5721
	TCC, % Δ C,						
	10°C	-4,5	-1,6	-3,7	-2,2	-0,9	-5,6
	35°C	-4,4	-5,4	-1,0	-1,7	2,5	1,2
30	50°C	-15,9	-15,5	-9,0	-7,7	0,8	-1,5
	85°C	-39,0	-39,0	-30,5	-27,6	-20,8	-16,4
	% DF (0,04 V/μm)	1,90	1,78	0,63	0,59	0,42	0,54
	IR (ΩF)						
	25°C	63K	2,8K	15K	2,2K	∞	1,6K
	85°C	4K	14K	3K	6,7K	∞	2,9K

35

0

Tabel V (fortsat)

Eksempel nr.	24		25		26	
			(vægt-%)			
<u>Dielektrisk præparat</u>						
PbO	61,6	61,6	61,5	61,5	61,8	61,8
5 MgCO ₃	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
TiO ₂	11,3	11,3	11,3	11,3	11,4	11,4
WO ₃	15,7	15,7	15,7	15,7	15,8	15,8
CoO	-	-	-	-	0,1	0,1
MnO ₂	0,4	0,4	0,5	0,5	-	-
10 SrTiO ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ZnTiO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
CdSnO ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<u>Brændingstemperatur, °C</u>	968	996	968	996	968	996
<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>						
15 K ved 25°C	5144	5105	4024	4630	9736	8496
TCC, % ΔC,						
10°C	-7,0	-9,9	-8,1	-10,3	-2,9	-4,9
35°C	6,0	3,5	6,9	3,8	-7,1	-5,0
20 50°C	6,3	3,6	8,9	4,3	-19,9	-14,1
85°C	-9,3	-11,0	-3,7	-8,1	-41,2	-34,7
% DF (0,04 V/μm)	0,52	0,37	0,70	0,49	1,82	2,48
IR (ΩF)						
25°C	1,3K	0,9K	0,9K	0,6K	83K	3,8K
85°C	1,1K	1,3K	0,6K	0,6K	7K	∞

25

30

35

0

Tabel V (fortsat)

Eksempel nr.		27		28		
<u>Dielektrisk præparat</u>		(vægt-%)				
5	PbO	61,6	61,6	61,6	61,6	
	MgCO ₃	6,5	6,5	6,5	6,5	
	TiO ₂	11,4	11,4	11,4	11,4	
	WO ₃	15,8	15,8	15,7	15,7	
	CoO	0,2	0,2	0,3	0,3	
10	MnO ₂	-	-	-	-	
	SrTiO ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	
	ZnTiO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5	
	CdSnO ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	
	<u>Brændingstemperatur, °C</u>	968	996	968	996	
15	<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>					
	K ved 25°C	5809	7633	8757	7417	
	TCC, % ΔC,					
20		10°C	-1,3	-7,0	-0,6	-5,2
		35°C	-5,8	-3,0	-6,4	-3,5
		50°C	-18,8	-11,5	-18,4	-11,8
		85°C	-39,8	-34,2	-36,9	-31,8
	% DF (0,04 V/μm)	1,18	2,00	1,08	1,57	
IR (ΩF)						
	25°C	5,5K	2,5K	11,9K	2,2K	
	85°C	12K	3,5K	0,5K	0,4K	

25

30

35

0

Tabel V (fortsat)

Eksempel nr.		29		30	
<u>Dielektrisk præparat</u>		(vægt-%)			
5	PbO	61,6	61,6	61,5	61,5
	MgCO ₃	6,5	6,5	6,5	6,5
	TiO ₂	11,3	11,3	11,3	11,3
	WO ₃	15,7	15,7	15,7	15,7
	CoO	0,4	0,4	0,5	0,5
10	MnO ₂	-	-	-	-
	SrTiO ₃	3,0	3,0	3,0	3,0
	ZnTiO ₃	0,5	0,5	0,5	0,5
	CdSnO ₃	1,0	1,0	1,0	1,0
	<u>Brændingstemperatur, °C</u>	968	996	968	996
15	<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>				
	K ved 25°C	8222	7697	8067	7383
	TCC, % ΔC,				
	10°C	-1,0	-0,9	-0,5	-1,8
	35°C	-6,2	-4,6	-5,7	-3,8
20	50°C	-17,8	12,8	-17,2	-11,7
	85°C	-37,6	-32,2	-37,8	-30,8
	% DF (0,04 V/μm)	0,76	0,96	0,91	1,39
	IR (ΩF)				
	25°C	1,9K	0,5K	0,5K	0,2K
	85°C	0,1K	0,1K	0,1K	0,1K

25

Eksempel 31-39.

Der fremstilles endnu en serie på 9 præparater, hvori der foretages mindre variationer af indholdet af WO₃, MgCO₃, PbO og TiO₂. Der fremstilles nærmere bestemt to præparater, hvori de fire ovennævnte komponenter er til stede i overskud eller underskud. Hvert af præparaterne og en kontrol anvendes til fremstilling af flerlagskondensatorer på den ovenfor beskrevne måde, idet der anvendes brændingstemperaturer på 996 og 1024°C. De dielektriske præparater og egenskaberne af de deraf fremstillede flerlagskondensatorer er anført i tabel VI nedenfor.

35

0

Tabel VI

VIRKNING AF VARIATIONER I SAMMEN-
SÆTNINGEN AF HOVEDKOMPONENTER

Eksempel nr.		31		32	
5	<u>Dielektrisk præparat</u>	(Vægt-%)			
	PbO	61,4		62,0	
	MgCO ₃	6,6		6,6	
	TiO ₂	11,1		11,1	
	WO ₃	15,9		15,1	
10	TMO*	1,5		1,5	
	ZnTiO ₃	0,5		0,5	
	SrTiO ₃	3,0		3,0	
	Tilstand	Kontrol		WO ₃ -underskud	
	<u>Brændingstemperatur, °C</u>	968	1024	996	1024
15	<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>				
	K ved 25°C	8609	9410	10711	8964
	% DF (0,04 V/μm)	0,66	1,21	0,85	3,07
	TCC, %ΔC,				
20	10°C	+8,6	-2,8	-29,1	+1,6
	35°C	-7,0	-4,4	+10,9	-2,6
	50°C	-18,4	-17,2	+7,4	-13,1
	85°C	-44,3	-39,9	-27,1	-40,1
	IR (ΩF)				
	25°C	∞	7,5K	50K	2K
25	85°C	2,4K	2,7K	6,5K	0,5K

* TMO - Overgangsmetaloxider bestående af
5% MnO₂, 15% CoO og 80% PbTiO₃.

30

35

0

Tabel VI (fortsat)

Eksempel nr.		33	34		
<u>Dielektrisk præparat</u>		(vægt-%)			
5	PbO	60,8	62,2		
	MgCO ₃	6,5	5,8		
	TiO ₂	11,0	11,1		
	WO ₃	16,7	15,9		
	TMO*	1,5	1,5		
10	ZnTiO ₃	0,5	0,5		
	SrTiO ₃	3,0	3,0		
	Tilstand	WO ₃ -overskud	MgCO ₃ -underskud		
	<u>Brændingstemperatur, °C</u>	996	1024	996	1024
	<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>				
15	K ved 25°C	8747	4131	2745	3292
	% DF (0,04 V/um)	1,26	1,80	1,72	2,28
	TCC, % ΔC,				
20	10°C	-18,5	-19,0	-53,1	-24,7
	35°C	-0,6	+25,0	+83,1	+28,3
	50°C	-11,6	+70,7	+62,5	+59,8
	85°C	-39,0	+41,0	+43,8	+54,7
	IR (ΩF)				
	25°C	2,3K	0,8K	1,5K	1,5K
	85°C	1,5K	1,6K	1,3K	2K

25

* TMO - Overgangsmetaloxider bestående af
5% MnO₂, 15% CoO og 80% PbTiO₃.

30

35

0

Tabel VI (fortsat)

Eksempel nr.	35	36		
<u>Dielektrisk præparat</u>	(vægt-%)			
5 PbO	60,6	60,6		
MgCO ₃	7,4	6,7		
TiO ₂	11,1	11,4		
WO ₃	15,9	16,3		
TMO*	1,5	1,5		
10 ZnTiO ₃	0,5	0,5		
SrTiO ₃	3,0	3,0		
Tilstand	MgCO ₃ -overskud	PbO-underskud		
<u>Brændingstemperatur, °C</u>	996	1024	996	1024
<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>				
15 K ved 25°C	10.306	4304	2843	
% DF (0,04 V/μm)	1,67	1,55	2,38	
TCC, % ΔC,				
	10°C	-8,1	-31,3	-14,8
	35°C	-1,9	+46,3	+16,2
20	50°C	-15,2	+84,9	+45,4
	85°C	-44,5	+41,8	+127,5
IR (ΩF)				
25°C	3K	0,9K	0,9K	
85°C	1K	1,9K	1,3K	
25				
* TMO - Overgangsmetaloxider bestående af				
5% MnO ₂ , 15% CoO og 80% PbTiO ₃ .				

30

35

0

Tabel VI (fortsat)

Eksempel nr.		37		38	
Dielektrisk præparat		(vægt-%)			
5	PbO	62,1		62,0	
	MgCO ₃	6,4		6,6	
	TiO ₂	10,9		10,3	
	WO ₃	15,6		16,3	
	TMO*	1,5		1,5	
10	ZnTiO ₃	0,5		0,5	
	SrTiO ₃	3,0		3,0	
	Tilstand	PbO-overskud		TiO ₂ -underskud	
	Brændingstemperatur, °C	996	1024	996	1024
	Dielektriske egenskaber efter brænding				
15	K ved 25°C	7465	8078	5699	6850
	% DF (0,04 V/um)	0,74	2,00	0,26	1,00
	TCC, % ΔC,				
	10°C	-0,3	-19,9	+6,6	-0,4
	35°C	-4,4	+6,3	-7,6	-5,2
20	50°C	-12,8	-1,5	-16,9	-16,4
	85°C	-34,3	-30,1	-37,1	-39,1
	IR (ΩF)				
	25°C	∞	3,3K	∞	
	85°C	6,4K	6,4K	∞	2,8K

25

* TMO - Overgangsmetaloxider bestående af
5% MnO₂, 15% CoO og 80% PbTiO₃.

30

35

0

Tabel VI (fortsat)

<u>Eksempel nr.</u>		<u>39</u>	
<u>Dielektrisk præparat</u>		<u>(vægt-%)</u>	
5	PbO	60,7	
	MgCO ₃	6,5	
	TiO ₂	12,0	
	WO ₃	15,8	
	TMO*	1,5	
10	ZnTiO ₃	0,5	
	SrTiO ₃	3,0	
	Tilstand	TiO ₂ -overskud	
<u>Brændingstemperatur, °C</u>		996	1024
<u>Dielektriske egenskaber efter brænding</u>			
15	K ved 25°C	951	1024
	% DF (0,04 V/μm)	1,22	4,52
	TCC, % ΔC,		
20	10°C	-7,4	-5,2
	35°C	+5,9	+5,0
	50°C	+15,9	+12,7
	85°C	+52,0	+33,1
	IR (ΩF)		
	25°C	0,9K	∞
	85°C	2,9K	0,6K

25

* TMO - Overgangsmetaloxider bestående af
5% MnO₂, 15% CoO og 80% PbTiO₃.

30

35

0

De ovenfor anførte resultater viser, at små mængder af metaloxider kan have en meget gunstig virkning, idet de nedsætter DF-værdierne af det grundlæggende materialesystem.

5

10

15

20

25

30

35

0

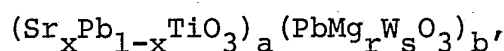
P A T E N T K R A V.

5

1. Præparat til dannelse af et tæt dielektrisk legeme ved lave brændingstemperaturer, omfattende en blanding af findelste partikler, k e n d e t e g n e t ved, at partiklerne i det væsentlige består af:

a) 95,5-99,4 vægt-% af en blanding af metaloxider, metaloxid-forløbere eller polynære oxidreaktionsprodukter deraf i molære forhold svarende til formlen

10



hvor $x = 0-0,3$, $a = 0,45-0,6$, $r = 0,45-0,55$, $s = 0,55-0,45$, og $b = 1,55-0,4$, og $(r + s) = 1$, og $(a + b) = 1$, og

15

b) 4,5-0,6 vægt-% af en blanding af metaloxider eller forløbere derfor, der i det væsentlige består af 1) 0,1-1,0 vægt-% af et binært oxid af et overgangsmetal valgt blandt Co, Ni, Cr, Mn og blandinger deraf, 2) 0,25-1,5 vægt-% Cd-titanat, Zn-titanat eller blandinger deraf, og 3) 0,25-2,0 vægt-% af et polynært oxid valgt blandt Cd-zirconat, Zn-zirconat, Cd-stannat, Zn-stannat og blandinger deraf, idet i det væsentlige alle partikler er mindre end $10\text{ }\mu\text{m}$ i den største dimension, og har et overfladeareal på mindst $0,5\text{ m}^2/\text{g}$.

25

2. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at en større andel af komponenterne er blevet calcineret.

3. Præparat ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at komponenterne a) er blevet calcineret i luft.

30

4. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at a betyder 0,5-0,55, og b betyder 0,5-0,45.

5. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at titanatet 2) i komponent b) er ZnTiO_3 .

35

6. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det polynære oxid 3) i komponent b) er CdSnO_3 .

0

7. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de binære metaloxider i b) er 0,05-0,5 vægt-% af hver af MnO_2 og CoO .

5

8. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det er dannet ud fra følgende metaloxider i de anførte vægtandele:

	PbO	60,6
	PbCO ₃	
	MgCO ₃	6,5
10	TiO ₂	11,0
	WO ₃	15,7
	SrTiO ₃	3,25
	MnO ₂	0,07
	CoO	0,22
15	PbTiO ₃	1,2
	ZnTiO ₃	0,5
	CdSnO ₃	1,0

20

9. Præparat 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 omfattende en polymer binder opløst i et organisk opløsningsmiddel.

25

10. Præparat ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske opløsningsmiddel er et flygtigt ikke-vandigt opløsningsmiddel, og at dispersionen har en støbelig konsistens.

30

11. Præparat ifølge krav 10, k e n d e t e g n e t ved, at det organiske opløsningsmiddel er en opløsning omfattende en harpiks og et tiksotropt middel opløst i et opløsningsmiddel med et kogepunkt på 130-350°C, og at dispersionen har en pastakonsistens, der er passende til skabelontrykning.

35

12. Dielektrisk ubrændt bånd, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et lag af præparatet ifølge krav 11, hvorfra det flygtige opløsningsmiddel er blevet fjernet.

0

13. Dielektrisk materiale, k e n d e t e g n e t ved, at det i det væsentlige består af et præparat ifølge krav 1, der er blevet brændt i luft ved 900-1050°C til sintring af partiklerne og fortætning af blandingen.

5

14. Fremgangsmåde til dannelselse af en monolitisk kondensator, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter følgende række af trin:

10

1) påføring af et lag af ledende elektrodemateriale dispergeret i organisk medium på hvert af en flerhed af lag af ubrændt bånd ifølge krav 12,

2) laminering af en flerhed af elektrodebelagte ubrændte bånd til dannelselse af en samling af alternerende lag af ubrændt bånd og elektrodemateriale, og

15

3) brænding af samlingen dannet i trin 2) ved 900-1050°C til fjernelse af det organiske medium og den organiske binder derfra og til sintring af det ledende elektrodemateriale og det dielektriske materiale.

20

25

30

35