



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **271 235 A3**

4(51) C 04 B 35/46

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 04 B / 307 484 6	(22)	01.10.87	(45)	30.08.89
(71)	VEB Elektronik Gera, Parkstraße 3, Gera, 6500, DD				
(72)	Plötner, Wilfried, Dipl.-Ing.; Köhler Thomas, Dipl.-Phys.; Gesemann, Hans-Jürgen, Dr.-Ing.; Krügel, Martina, Dipl.-Ing.; Knorr, Juliane, Dipl.-Chem.; Fischer, Horst, Dipl.-Phys., DD				
(54)	Keramische Dielektrika der Klasse 2 nach IEC				

(55) Keramik, Dielektrikum Klasse 2, niedrigrsinternd; Erdalkalititanate, -zirkonate, -stannate, Zusätze
 (57) Die Erfindung betrifft keramische Dielektrika, vorzugsweise für Vielschichtkondensatoren der Klasse 2E5 nach IEC 187 mit niedrigen Sinteremperaturen. Erfindungsgemäß sind Gemenge, bestehend aus 85–95 Gew.-% Bariumtitanat mit bestimmten TiO_2 -Überschuß, 15– 5 Gew.-% Zirkonaten und Stannaten von Ca, Sr und Ba und weiteren Titanaten von Ca und Sr und bestimmten Zusätzen von ZnO , Lotglas, Seltenerdoxiden, Nb_2O_5 , $\text{nPbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$, Li_2ZrO_3 , Li_2SnO_3 , Li_2TiO_3 und MnCO_3 geeignet zur Herstellung niedrigrsinternder ($< 1400 \text{ K}$) Dielektrika mit gut reproduzierbaren Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_r \geq 5500$, dielektrische Verlustfaktoren $< 20 \cdot 10^{-3}$ und Isolationswiderständen $> 10^{12} \Omega$ bzw. Zeitkonstanten $\geq 8000 \text{ s}$, die eine wirksame Sichtkontrolle an Rohfolien zulassen.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patentansprüche:

1. Keramische Dielektrika der Klasse 2 nach IEC 187 auf der Basis von Gemengen aus 85–95 Gew.-% Bariumtitanat und 15–5 Gew.-% eines Ba-, Ca- oder Sr-Zirkonates oder einer Mischung derselben Zirkonate oder Mischungen, in denen diese Zirkonate bis zu 80 Gew.-% durch die Titanate des Ba, Ca und Sr und/oder bis zu 16 Gew.-% durch die Titanate des Ca und Sr ersetzt sein können, wobei diese Gemenge selbst bei einer Temperatur zwischen 1500K und 1700K sinternde Dielektrika darstellen, die der Klasse 2 E 5 und IEC genügen, und Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - das Molverhältnis der unter Berücksichtigung der Verunreinigungen in den Rohstoffen eingesetzten zwertigen Erdalkalioxide zum TiO_2 im Bariumtitanat zwischen 1:1,015 bis 1:1,045 liegt und
 - daß die Zusätze aus

1–5 Gew.-% ZnO ,
 4–8 Gew.-% Lotglas,
 0,1–0,4 Gew.-% der Seltenerdoxide von Ce, La, Nd, Pr, Sm oder Mischungen daraus, wie Didymoxid,
 0,2–0,5 Gew.-% Nb_2O_5 ,
 0,2–1,0 Gew.-% $n \text{ PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ mit $n = 2 \dots 6$,
 0,2–1,2 Gew.-% Li_2ZrO_3 und/oder
 0,2–1,2 Gew.-% Li_2SnO_3 und/oder
 0,2–1,2 Gew.-% Li_2TiO_3 und
 0,1–0,3 Gew.-% MnCO_3 bestehen,

wobei das Lotglas folgende Zusammensetzung aufweist:

80–90 Gew.-% PbO ,
 4–8 Gew.-% B_2O_3 ,
 2–6 Gew.-% ZnO ,
 0,5–2 Gew.-% Al_2O_3 ,
 0,5–2 Gew.-% SiO_2 und
 $\leq 0,4$ Gew.-% Fluoride,

- und wobei der Anteil der genannten Li-Verbindungen insgesamt 1,2 Gew.-% nicht übersteigt.
2. Keramische Dielektrika nach Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß das verwendete Lotglas folgende Zusammensetzung aufweist:

85 Gew.-% PbO
 6 Gew.-% B_2O_3
 4 Gew.-% ZnO
 1 Gew.-% Al_2O_3
 1 Gew.-% SiO_2
 3 Gew.-% Verunreinigungen und Fluoride

3. Keramisches Dielektrikum nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Mischung der Seltenerdoxide Didymoxid folgender Zusammensetzung verwendet wird:

$\text{Nd}_2\text{O}_3 > 58$ Gew.-%
 $\text{Pr}_6\text{O}_{11} \leq 23$ Gew.-%
 $\text{La}_2\text{O}_3 4 \dots 8$ Gew.-%
 $\text{CeO}_2 \leq 5$ Gew.-%
 Sm_2O_3 und weitere Seltenerdoxide ≤ 10 Gew.-%

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik/Elektronik und betrifft keramische Dielektrika für Kondensatoren, vorzugsweise Vielschichtkondensatoren, deren relativ hohe Dielektrizitätskonstanten der Klasse 2E5 nach IEC 187 gefügen und die nur relativ niedrige Sintertemperaturen ($< 1400\text{ K}$) erfordern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung herkömmlicher keramischer Kondensatoren hoher Kapazitäten auf der Basis einschichtiger keramischer Sinterkörper ist die Verwendung von Gemengen aus Bariumtitanat mit Erdalkalizirkonaten, -stannaten und anderen -titanaten sowie mit weiteren Zusätzen, wie ZnO u. v. a. seit langem bekannt (z. B. „Bauer, A. u. a., Technologie und Anwendungen von Ferroelektrika“, Leipzig 1976).

Um kostengünstig keramische Vielschichtkondensatoren herzustellen, bestehen jedoch neben den für die herkömmlichen Kondensatoren üblichen technischen Forderungen an die zu verwendenden Werkstoffsysteme, wie

- möglichst hohe Dielektrizitätskonstante ϵ_r ,
 - Einhaltung einer genormten max. Kapazitätsabweichung innerhalb vorgegebener Betriebstemperaturbereiche,
 - niedrige dielektrische Verluste,
- weitere, wie
- niedrige Sintertemperaturen, damit der Anteil an hochschmelzenden Edelmetallen in den Legierungen für die zwischen den einzelnen Keramiksichten liegenden Elektroden niedrig gehalten werden kann,
 - möglichst hohe Isolationswiderstände bzw. spezifische Widerstände,
 - nicht zu aufwendige Herstellbarkeit und gute Reproduzierbarkeit und
 - eine ökonomische Verarbeitbarkeit.

Zur Bereitstellung derartiger keramischer Werkstoffe mit ϵ_r -Werten von mindestens 5000 sind prinzipiell zwei Wege beschritten worden:

1. Es ist bekannt, daß niedrigsinternde ($< 1250\text{ K}$) Bleikomplexverbindungen mit WO_3 und/oder Nb_2O_5 als Rohstoffbasis z. T. sehr hohe ϵ_r -Werte ergeben (DD-PS 206367, US-PS 4624935). Neben diesen hervorragenden Eigenschaften sind aber die um einen Faktor 10^2 niedrigeren spezifischen Widerstände der Dielektrika auf dieser Basis gegenüber Werkstoffen auf der Basis von Bariumtitanaten nachteilig. Es wurde auch festgestellt, daß diese bzw. die entsprechenden Isolationswiderstandswerte unter Langzeitbelastungen, wie sie die international üblichen 1000-h-Prüfungen darstellen, weiter absinken. Die Herstellbarkeit der Werkstoffe ist durch die beim Sintern erforderliche Bleiatmosphäre erschwert. Bei der Verarbeitung von Rohfolien aus derartigen Werkstoffen stört, daß unvermeidbare Fehler in der Rohfolie, aufgrund der werkstofftypischen Farben der Folien, die je nach Zusammensetzung von gelb über ocker bis rotbraun reichen, nicht mit einfachen Mitteln, wie z. B. durch eine Sichtkontrolle beim Durchlaufen über einen Lichtkasten, durch Aussondern entsprechender Folienstücke eliminiert werden können und somit bei der geringen Dicke der Folien und der Vielzahl der im Vielschichtkondensator parallelgeschalteten Einzelfolien einen zu hohen Ausschuß in der industriellen Fertigung ergibt.
2. Eine Mehrzahl von Lösungsvorschlägen beruht auf der Zugabe von verschiedenen Flußmitteln und Gläsern zu den etwa zwischen 1500 K und 1700 K sinterbaren herkömmlichen Werkstoffen mit hohen ϵ_r -Werten, um die Sintertemperatur zu senken:
 - Die nach DE-OS 3216219 vorgeschlagene Lösung auf der Basis des Systems $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3\text{--SrTiO}_3$ mit einem Glaszusatz, der u. a. wesentliche Anteile an Bi_2O_3 und CdO enthält, ergibt Werkstoffe, die bei relativ geringer Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante ϵ_r , jedoch nur ϵ_r -Werte zwischen 3800 und 5800 ergibt. Außerdem ist bei der Herstellung der Gläser und deren Einsatz im Werkstoff wegen des CdO -Gehalts auf die erschwerenden Sicherheitsbestimmungen zu achten und wegen des Bi_2O_3 -Gehaltes sind Platintiegel erforderlich.
 - Die erwähnten Nachteile bei der Herstellung der Werkstoffe werden zwar durch den Einsatz von Pb-B-Nb-Gläsern behoben (DD-PS 233442), doch es werden nur ϵ_r -Werte um 5000 und darunter erreicht, die zudem stark von der Sintertemperatur und deren Haltezeit abhängen. Für den Einsatz in Vielschichtkondensatoren sind außerdem die angegebenen Isolationswiderstandswerte von minimal $10^{11}\ \Omega$ zu niedrig.
 - Auch die Werkstoffe auf BaTiO_3 -Basis mit einem Überschuß an BaO und LiF als Flußmittel (US-PS 4430689) weisen im allgemeinen nur ϵ_r -Werte um 5000 auf, und die ϵ_r -Werte, dielektrischen Verluste und Isolationswiderstandswerte sind zudem sehr abhängig von der genauen Einhaltung des Molverhältnisses bzw. des Überschusses von BaO im BaTiO_3 , von der Sintertemperatur und von den weiteren Aufbereitungsbedingungen, d. h., sie sind industriell schwer reproduzierbar. Das unkontrollierbare Abdampfen des LiF und seine Wasserlöslichkeit sind die Ursachen, wobei das Abdampfen des LiF zu einer Anreicherung des Ofenfutters führt, die dessen Verwendung für andere Werkstoffe ausschließt.
 - Es ist auch eine Lösung auf BaTiO_3 -Basis mit den bekannten Curiepunkt verschiebenden Zusätzen SrZrO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 , CaSnO_3 , ZrO_2 und weiteren die Sintertemperatur senkenden Flußmitteln in Form von Blei- und Wismuttitanaten und den Oxiden von Zink und Bor bekannt, von denen jedoch nur einige bei Sintertemperaturen bis 1420 K ϵ_r -Werte ≥ 5500 ergeben. (US-PS 4379854)

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, keramische Dielektrika für Vielschichtkondensatoren der Klasse 2E5 gemäß IEC 187 zu finden, deren Aufbereitung und Verarbeitung ökonomisch vorteilhaft und technologisch beherrschbar sind und die reproduzierbare technische Kenndaten besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen keramischer Dielektrika für Vielschichtkondensatoren zu finden, die allen folgenden Anforderungen gleichzeitig genügen:

- Dielektrizitätskonstante ϵ , mindestens 5500
- Temperaturabhängigkeit des ϵ , im Bereich von -10°C bis $+70^\circ\text{C}$

$$\frac{\Delta \epsilon_r}{\epsilon_r} < \begin{matrix} +20 \\ -55 \end{matrix} \%$$

- Verlustfaktor $\tan \delta < 20 \cdot 10^{-3}$
- Isolationswiderstand bzw. Zeitkonstante bei 20°C : $> 10^{12} \Omega$ bzw. 8000 s
- Sintertemperatur $T_s \leq 1400\text{K}$
- Herstellbar ohne reduzierende oder Blei-Sinteratmosphäre
- Herstellbar ohne reduzierende oder Blei-Sinteratmosphäre
- Vermeidung von Cd und Bi in der Zusammensetzung
- einfache Sichtkontrolle bei Durchleuchtung der keramischen Folien
- gute Reproduzierbarkeit der technischen Kenndaten

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch Werkstoffzusammensetzungen auf der Basis von an sich bekanntem ϵ , im Bereich von 1500K bis 1700K sinternden Gemengen aus Bariumtitanat und den Zirkonaten und Stannaten der Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba sowie den Titanaten von Ca und Sr gelöst, indem diesen

- 1–5 Gew.-% ZnO,
- 4–8 Gew.-% Lotglas,
- 0,1–0,4 Gew.-% Seltenerdoxide von Ce, La, Nd, Pr, Sm oder Mischungen daraus, wie Didymoxid,
- 0,2–0,5 Gew.-% Nb_2O_5 ,
- 0,2–1,0 Gew.-% $n \cdot \text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ mit $n = 2 \dots 6$,
- 0,2–1,2 Gew.-% Li_2ZrO_3 und/oder
- 0,2–1,2 Gew.-% Li_2SnO_3 und/oder
- 0,2–1,2 Gew.-% Li_2TiO_3 und
- 0,1–0,3 Gew.-% MnCO_3

zugemischt wird, wobei das Molverhältnis der unter Berücksichtigung der Verunreinigungen in den Rohstoffen im Bariumtitanat eingesetzten zweiwertigen Erdalkalioxide zum TiO_2 zwischen 1:1,015 bis 1:1,045 liegen muß:

- das Gemenge aus den genannten, vorgebildeten Erdalkalititanaten, -zirkonaten und -stannaten selbst der Temperaturcharakteristik der Klasse 2E5 nach IEC genügen muß und zu 85–95 Gew.-% aus Bariumtitanat und 15–5 Gew.-% aus einem oder einer Mischung der Zirkonate des Ba, Ca und Sr besteht, wobei diese Zirkonate bis zu 80 Gew.-% durch die genannten Stannate und/oder bis zu 16 Gew.-% der Titanate des Ca und Sr ersetzt sein können,
- das Lotglas folgende Zusammensetzung aufweist:

- 80–90 Gew.-% PbO
- 4–8 Gew.-% B_2O_3
- 2–6 Gew.-% ZnO
- 0,5–2 Gew.-% Al_2O_3
- 0,5–2 Gew.-% SiO_2
- ≤ 4 Gew.-% Fluoride und

- der Anteil der genannten Li-Verbindungen insgesamt 1,2 Gew.-% nicht übersteigen darf.
- Die Komponenten der Basiszusammensetzung, Bariumtitanat und die genannten Erdalkalizirkonate, -stannate und übrigen Titanate, werden in bekannter Weise einzeln oder auch die gesamte Basiszusammensetzung aus den entsprechenden Oxiden oder Karbonaten unter Beachtung des genannten TiO_2 -Überschusses aufbereitet. Li_2ZrO_3 , Li_2SnO_3 , Li_2TiO_3 und $n \cdot \text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ werden auch in bekannter Weise aus den entsprechenden Rohstoffen in Form handelsüblicher, technisch reiner Oxide oder Karbonate einzeln hergestellt. Als Lotglas mit dem genannten Zusammensetzungsbereich kann ein handelsübliches Produkt verwendet werden.
- Die auf diese Weise vorbereiteten Komponenten werden mit den weiteren Zusätzen ZnO, den Seltenerdoxiden, Nb_2O_5 und MnCO_3 in den genannten Mengenverhältnissen naß gemischt und gemahlen, feinerzkleinert und getrocknet und aus diesen keramischen Dielektrika auf bekannte Weise Vielschichtkondensatoren oder scheibenförmige Musterkondensatoren zur Ermittlung der dielektrischen Kenngrößen hergestellt. Dabei ist es möglich, den ZnO-Zusatz schon vorher mit den Basiszusammensetzungen zusammenzubringen, um reproduzierbare nicht erfindungsgemäße Werkstoffe für z. B. scheibenförmige Kondensatoren zu erhalten, die jedoch Sintertemperaturen zwischen 1500K und 1700K erfordern, und aus denen durch Zugabe der übrigen erfindungsgemäßen Zusätze niedrigsinternde, erfindungsgemäße Werkstoffe aufbereitet werden können.

Veränderungen der Zusammensetzung der erfindungsgemäßen keramischen Dielektrika wirken sich wie folgt aus:

- Sowohl Unter- als auch Überschreitungen des angegebenen Bereiches für den Ti-Überschuß im Bariumtitanat vermindern die ϵ_r -Werte
- Seltenerdoxid- oder -mischoxidanteile < 0,1 Gew.-% senken ebenfalls die ϵ_r -Werte bei gleichzeitiger geringer Erhöhung der erforderlichen Sinter Temperatur T_s . Anteile von mehr als 0,4 Gew.-% vermindern die ϵ_r -Werte gleichfalls, ohne höhere Sinter Temperaturen T_s zu erfordern.
- In gleicher Weise wirken Nb_2O_5 - und $n \cdot PbO \cdot Nb_2O_5$ -Unter- oder -Überschreitungen, wobei Defizite einer Komponente bei $n = 2 \dots 6$ nicht durch Überschüsse der anderen wettgemacht werden können, und für $n < 2$ Wirkungen wie beim Nb_2O_5 -Überschuß auftreten und für $n > 6$ keine reproduzierbare Homogenität hinsichtlich der Nb-Verteilung im Werkstoff möglich ist.
- Lotglasanteile unter 4 Gew.-% erhöhen die Sinter Temperatur T_s . Anteile > 8 Gew.-% senken Sinter Temperatur T_s , jedoch auch die ϵ_r -Werte.
- Verzicht oder Unterschreitung des Anteiles der Li-Verbindungen senkt die ϵ_r -Werte und erhöht die Sinter Temperaturen, während Überschreitungen erhebliche ϵ_r -Minderrungen zur Folge haben.
- ZnO- bzw. $MnCO_3$ -Zusätze tragen in bekannter Weise zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Basiszusammensetzung bei bzw. wirken der Reduktion und ihren Folgen entgegen.

Ausführungsbeispiele

In tabellarischer Form wird ein repräsentativer Ausschnitt aus der Vielzahl vorteilhafter, erfindungsgemäßer Zusammensetzungen angegeben, die sich aus den zahlreichen Zusammensetzungen der an sich bekannten, zwischen 1500K und 1700K sinternden Basiskomponente und aus der Vielzahl der Kombinationen der Zusätze ergibt. Tabelle 1 zeigt 10 Beispiele von Zusammensetzungen zwischen 1500K und 1700K sinternder keramischer Dielektrika, die der Temperaturcharakteristik der Klasse 2E5 nach IEC genügen und neben anderen als Basiskomponente für erfindungsgemäße Werkstoffzusammensetzungen dienen können, und die an Scheibenkondensatormustern ermittelten ϵ_r -Werte. Zu den Basiskomponenten wurden die bekannterweise stabilisierenden ZnO-Zusätze bereits zugesetzt.

Tabelle 1

	lft. Nr. der Basiskomponente									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BaTiO ₃	85	92	93	90	88	87	90	88	90	88
BaZrO ₃	8				6	10			7	5
CaZrO ₃	7			10			4	12		4
SrZrO ₃		2	7			2				
CaSnO ₃		6								3
BaSnO ₃					6		4,5			
SrSnO ₃									3	
CaTiO ₃						1				
SrTiO ₃							1,5			
ZnO	3	4	2	5	2,5	3,5	1,5	4,0	1	1,0
ϵ_r	6700	6100	5500	6000	6500	6200	6600	6400	6200	6600

Tabelle 2 veranschaulicht unter Verwendung der mit 1,0 Gew.-% ZnO versetzten Basiskomponente, die in Tabelle 1 unter der lfd. Nr. 10 aufgeführt wurde, den typischen Einfluß des Molverhältnisses (Ba + Sr):Ti im Hauptbestandteil Bariumtitanat auf die Dielektrizitätskonstante ϵ_r bei Verwendung der folgenden, auf die Basiskomponente bezogenen, erfindungsgemäßen Variante von Zusätzen:

5,26 Gew.-% Lotglas
 0,32 Gew.-% Didymoxid
 0,42 Gew.-% Nb_2O_5
 0,84 Gew.-% $4PbO \cdot Nb_2O_5$
 0,42 Gew.-% Li_2ZrO_3
 0,3 Gew.-% $MnCO_3$

Tabelle 2

	Ausführungsbeispiel					
	1 ^{x)}	2 ^{x)}	3	4	5	6 ^{x)}
Molverhältnis (Ba + Sr):Ti	1:1	1:1,010	1:1,022	1:1,032	1:1,042	1:1,050
Dielektrizitätskonstante ϵ_r	4500	5200	6000	6500	6300	5400

Die mit x) gekennzeichneten Ausführungsbeispiele 1, 2 und 6 gehören nicht zum beanspruchten Bereich der erfindungsgemäßen Lösungen. Die Sintertemperatur war in jedem Fall 1393 K.

Die Tabelle 3 stellt den typischen Einfluß der einzelnen Zusätze auf die Dielektrizitätskonstante ϵ_r und die Sintertemperatur T_s unter Verwendung der mit 1 Gew.-% ZnO versetzten Basiskomponente mit der lfd. Nr. 10 (Ausführungsbeispiele 7 bis 21) bzw. der mit 2,5 Gew.-% ZnO versetzten Basiskomponente Nr. 5 (Ausführungsbeispiel 22) und der mit 3,5 Gew.-% ZnO versetzten Basiskomponente Nr. 6 (Ausführungsbeispiel 23) dar.

Die Variation des PbO-Anteils im $n\text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ ergibt im Bereich $n = 2 \dots 6$ keine merklichen Eigenschaftsänderungen. Das Molverhältnis (Ba + Sr):Ti im Bariumtitanat betrug in jedem Falle 1:1,032.

Dabei gehören die mit x) gekennzeichneten Ausführungsbeispiele 14 bis 21 wegen der Über- oder Unterschreitungen der Anteile einzelner Zusätze nicht zum beanspruchten Bereich der erfindungsgemäßen Lösungen.

Tabelle 3

Ausführungsbeispiele lfd. Nr.	Basiskomponente nach Tabelle 1	Zusätze in Gew.-% zur Basiskomponente								ϵ_r	$T_s, ^\circ\text{C}$
		Didymoxid	Nb_2O_5	4 · PbO	Nb_2O_5 Lotglas	Li_2ZrO_3	Li_2SnO_3	Li_2TiO_3	MnCO_3		
7	10	0,1	0,2	0,2	4	0,2	—	—	0,3	6200	1120
8	10	0,1	0,2	0,2	4	—	0,2	—	0,3	6100	1120
9	10	0,1	0,2	0,2	4	—	—	0,2	0,3	6000	1120
10	10	0,4	0,5	1,0	8	1,2	—	—	0,3	6100	1120
11	10	0,4	0,5	1,0	8	—	1,2	—	0,3	6300	1120
12	10	0,4	0,5	1,0	8	—	—	1,2	0,3	6200	1120
13	10	0,3	0,4	0,8	6	0,3	0,2	0,2	0,3	6500	1120
14 ^{x)}	10	—	0,4	0,8	6	0,3	0,2	0,2	0,3	5500	1140
15 ^{x)}	10	0,8	0,4	0,8	6	0,3	0,2	0,2	0,3	5000	1120
16 ^{x)}	10	0,3	0	0,8	6	0,3	0,2	0,2	0,3	5200	1140
17 ^{x)}	10	0,3	0,4	0	6	0,3	0,2	0,2	0,3	4800	1150
18 ^{x)}	10	0,3	0,4	0,8	2,5	0,3	0,2	0,2	0,3	6100	1150
19 ^{x)}	10	0,3	0,4	0,8	9	0,3	0,2	0,2	0,3	4800	1100
20 ^{x)}	10	0,3	0,4	0,8	6	—	—	—	0,3	5500	1140
21 ^{x)}	10	0,3	0,4	0,8	6	0,4	0,6	0,4	0,3	5300	1120
22	5	0,3	0,4	0,8	6	0,3	0,2	0,2	0,3	6300	1120
23	6	0,3	0,4	0,8	6	0,3	0,2	0,2	0,3	6200	1120

¹⁾ Molverhältnis (Ba + Sr):Ti im Bariumtitanat 1:1,032

Bei der an sich bekannten, oben genannten Herstellung der keramischen Dielektrika und der Musterscheibenkondensatoren von 10 mm Durchmesser und einer Dicke von 1,5 mm sowie von keramischen Vielschicht-Chipkondensatoren wurden folgende konkretisierende Aufbereitungsbedingungen eingehalten:

Die entsprechenden Rohstoffe zur Aufbereitung der Lithiumverbindungen und von $4\text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ wurden 24 h lang in Trommelmühlen gemischt, wobei das Gewichtsverhältnis Rohstoffe:Flintsteine:Wasser = 1:1:1 war, getrocknet und 2 h lang einer Vorbildungstemperatur von 1023 K für $n\text{PbO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ und $n = 2 \dots 6$ bzw. 1273 K für die Lithiumverbindungen ausgesetzt. Das eingesetzte Lotglas bestand aus

85 Gew.-% PbO
6 Gew.-% B_2O_3
4 Gew.-% ZnO
1 Gew.-% Al_2O_3
1 Gew.-% SiO_2

und einem Rest an Verunreinigungen und Fluoriden.

Als Seltenerdoxide wurde Didymoxid verwendet. Bei der Aufbereitung der keramischen Dielektrika aus den vorbereiteten Komponenten und den weiteren Zusätzen wurden die eingewogenen Mengen in Trommelmühlen, die in gleichen Gewichtsanteilen Wasser und Mahlkörper enthielten, 48 h lang gemischt und gemahlen, danach in einer Schwingmühle auf eine Korngröße $d_{50} \approx 1,5 \mu\text{m}$ feinerzkleinert und bis zu einer Restfeuchte $< 1\%$ getrocknet.

Die Herstellung der Scheibenkondensatoren erfolgte im Trockenpreßverfahren unter Verwendung von 3 Gew.-% PVA als Preßhilfsmittel. Alle Kondensatoren aus erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurden bei 1393 K mit einer Haltezeit von 2 h gesintert und die Elektroden durch Versilbern aufgebracht.

Die Herstellung keramischer Vielschichtkondensatoren aus den erfindungsgemäßen Dielektrika erfolgte auf bekannte Weise durch die wesentlichen technologischen Schritte Schlickeraufbereitung auf Basis von Polymethacrylatzugabe, Gießen der Rohfolien, visuelle Fehlerermittlung mittels Lichtkasten, Siebdrucken der Pd/Ag-Elektroden, Stapeln, Schneiden zu einzelnen Kondensatorkörpern, thermische Austreibung der Bindemittel, Sinterung bei 1120 °C und 2stündiger Haltezeit und Kontaktierung der Stirnflächen.

Die Kenndaten Verlustfaktor, Isolationswiderstand bzw. Zeitkonstante, Temperaturgang der Kapazität genügten bei allen Kondensatoren aus erfindungsgemäßen Dielektrika den Anforderungen der Aufgabenstellung.