

ROYAUME DE BELGIQUE

BREVET D'INVENTION



NUMERO DE PUBLICATION : 1000744A4

NUMERO DE DEPOT : 8700770

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat. : C04B H01G H01B

Date de délivrance : 28 Mars 1989

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 13 Juillet 1987 à 14h35 à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SPRAGUE ELECTRIC COMPANY
NORTH ADAMS, MASSACHUSETTS(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : KUBORN Jacques, OFFICE HANSSENS S.P.R.L., Square Marie-Louise, 40 Bte 19 - 1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PRODUCTION D'UN CORPS CERAMIQUE DIELECTRIQUE ET PRODUIT OBTENU.

INVENTEUR(S) : Maher Galeb Hamid, Autumn Drive 116, North-Adams, Massachusetts 01247 (US); Stefanik Susan Elizabeth, Anthony Street 23, Adams, Massachusetts 01220 (US)

Priorité(s) 14.07.86 US USA 885509

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 28 Mars 1989
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

Procédé de production d'un corps céramique diélectrique et produit obtenu.

La présente invention concerne un condensateur à corps céramique ayant des phases multiples de titanate de baryum, plus particulièrement un procédé d'obtention d'un corps céramique diélectrique dans lequel deux poudres formées de titanates de baryum différemment dopés sont mélangées, 05 façonnées en un corps et frittées jusqu'à maturité avec une réaction seulement partielle entre les deux types de grains de titanates de baryum.

Le titanate de baryum polycristallin pur a une constante diélectrique qui reste relativement inchangée lorsque la température varie, excepté un 10 pic accentué à la température de Curie de 125°C. La constante diélectrique peut atteindre jusqu'à 10 fois sa valeur à la température ambiante. Il est bien connu de doper le titanate de baryum avec des substances décalant le point de Curie de manière à déplacer le pic et le point de Curie vers une température désirée à laquelle une grande 15 constante diélectrique est nécessaire, par exemple 25°C. De tels corps déplaçant le point de Curie à la baisse sont le niobium, le lanthane, le strontium, le zirconium, etc. En revanche, le dopage du titanate de baryum par l'addition d'une petite quantité de plomb ou d'yttrium élève le point de Curie.

20 On peut préparer un tel corps formé de titanate de baryum polycristallin dopé destiné à être utilisé comme diélectrique pour condensateur en mélangeant les poudres de titanate de baryum pur (ou bien à titre de variante des précurseurs de titanate de baryum tels que BaCO_3 et TiO_2) et une poudre d'un précurseur, par exemple Nb_2O_5 , du cation 25 dopant, par exemple Nb^{5+} , puis en comprimant le mélange dans un moule ou en façonnant autrement un corps du mélange de poudres, et en exposant le corps à la cuisson de manière à faire réagir le dopant avec les grains cristallins du titanate de baryum et à le faire pénétrer par substitution dans ces derniers. Le "petit" cation Nb^{5+} en tant que dopant déplace les 30 petits cations de titane (Ti^{4+}) dans le réseau cristallin. Le "grand" cation La^{3+} en tant que dopant déplace les grands cations de baryum (Ba^{2+}) dans le réseau cristallin. Ces substitutions de dopants et leurs effets sont expliqués avec plus de détails, par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 283 753 délivré le 11 août 1981 au nom de

Burn.

Lorsque la durée et la température de la cuisson sont suffisantes pour permettre une pénétration totale et homogène du dopant dans la totalité des grains de titanate de baryum, une haute constante diélectrique (K) peut être atteinte, mais le coefficient de température (CT) de la constante diélectrique K varie grandement dans les plages de température présentant un intérêt industriel.

Une valeur beaucoup plus plate du CT est souvent nécessaire, comme cela se reflète dans le standard industriel largement utilisé, qui est désigné par X7R et qui ne nécessite pas de variation de $\pm 15\%$ de la constante diélectrique autour de la valeur de 25°C , dans l'intervalle de température de -55°C à 125°C . Des compositions céramiques principalement formées de titanate de baryum qui satisfont à cette norme ont été réalisées.

15 L'une des premières compositions de XR7 est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 231 799 délivré le 25 janvier 1966 au nom de Prokopowicz, où un dopant, par exemple le niobium, a été amené à réagir avec du titanate de baryum à une température de frittage de 1271°C pendant une heure, sans utiliser de substance auxiliaire de frittage
20 contenant du verre. Il est admis que la réaction (sans fondant) à la température de frittage dans le brevet de Prokopowivcz était incomplète, le mélange réactionnel n'ayant pas été chauffé assez longtemps ou bien n'étant pas assez chaud pour permettre une dispersion homogène du dopant au niobium dans chaque grain, et, en outre, il n'y a essentiellement pas
25 eu de croissance de grains.

On présume que chacun des petits grains de Prokopowicz a une forte concentration en dopant au niobium près de sa surface, concentration que s'abaisse rapidement vers le centre du grain où elle est essentiellement nulle. Dans ce modèle, le point de Curie de la surface du grain est à sa
30 valeur la plus basse et la température de Curie présente une croissance centripète. Par conséquent, chacun des grains de titanate de baryum est dopé de la même façon et chacun a la même constante diélectrique qui varie faiblement en fonction de sa température. Cette composition présente, toutefois, l'inconvénient que le CT particulier qui est atteint
35 dépend fortement des conditions de frittage et du diamètre initial des grains de titanate de baryum.

Une autre composition de XR 7 révélée récemment par Chu et Coll. dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 540 676 est tout à fait semblable à celle de Prokopowicz, excepté l'adjonction d'une substance auxiliaire de frittage qui permet d'abaisser la température de frittage.

05 L'addition d'un fondant ou d'une substance auxiliaire de frittage est un procédé connu pour favoriser le frittage d'une phase liquide de telle sorte que le titanate de baryum se dissolve dans le fondant liquide et se recristallise simultanément. Une telle substance auxilliare ou fondant permet un frittage à une température plus basse ou accélère autrement le

10 processus de frittage. Là encore, manifestement, tout grain de titanate de baryum a la même constante diélectrique variant légèrement en fonction de la température.

Une autre approche antérieure pour l'obtention d'une céramique X7R est décrite par Layton dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 283 752

15 délivré le 11 août 1981, qui propose un corps céramique qui est un mélange de deux types différents de grains céramiques dont on présume qu'ils ont des points de Curie différents. Un exemple connu est constitué d'un mélange d'une matière cristalline à phase rhomboédrique avec une matière cristalline à phase tétragonale précipitée à partir d'un fondant

20 liquide à la température de frittage, dans un mélange de matières de départ comprenant des composés de baryum, de strontium, de plomb, de niobium et un fondant.

La présente invention a par conséquent pour objet de trouver une matière diélectrique céramique ayant partiellement réagi, qui présente

25 une haute constante diélectrique et un coefficient de température uniforme et dont on puisse mieux prédire et mieux maîtriser la fabrication.

Conformément à l'invention, on réalise un corps diélectrique en mélangeant une première poudre A de titanate de baryum ayant un point de

30 Curie supérieur à 100°C, une seconde poudre B de titanate de baryum ayant un point de Curie inférieur à 0°C, une moindre quantité, de préférence inférieure à 4% en poids, d'une poudre C de verre au borate et de préférence moins de 2,5% en poids d'un agent inhibiteur de frittage D en poudre; en façonnant un corps du mélange et en frittant le corps jusqu'à

35 maturité.

L'inhibiteur D peut être un oxyde de bismuth, de titane, d'antimoine,

de zirconium, d'hafnium, et des mélanges de ces oxydes. L'inhibiteur a pour effet de gêner et de limiter la réaction entre les grains adjacents des différentes poudres pour parvenir en outre à ce que la réaction limitée produise des grains céramiques ayant un large spectre continu de compositions intermédiaires dans un corps ayant un coefficient de température relativement uniforme de la constante diélectrique dans une large plage de températures.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre, faite en regard du dessin annexé sur lequel:

La figure 1 est une représentation en coupe latérale d'un condensateur céramique du type en plaquette ou en disque de la présente invention.

La figure 2 est une représentation en coupe latérale d'un condensateur céramique monolithique de la présente invention.

15 Les figures 3 à 7 sont des représentations graphiques de la variation, en fonction de la température, de l'écart K de constante diélectrique par rapport à la valeur à la température ambiante (25°C), pour diverses matières céramiques. Toutes les courbes sont construites à la même échelle en ce qui concerne tant la valeur K% que la température.

20 Plusieurs condensateurs expérimentaux du type en plaquette ont été réalisés comme représenté sur la figure 1. Les plaquettes ont tout d'abord été formées par les opérations classiques consistant à réunir des poudres de précurseurs céramiques de départ et, le cas échéant, un fondant en poudre dans un véhicule organique et un milieu servant de
25 liant, à broyer ce mélange en suspension pour distribuer les particules de façon homogène dans la suspension, à couler cette dernière en utilisant la technique d'application à la racle pour former une feuille coulée, à découper la feuille en plaquettes carrées ayant des dimensions à l'état vert d'environ 1cm x 1cm x 0,5 mm d'épaisseur et à sécher les
30 plaquettes par chauffage à 800°C pendant environ une demi-heure. Les plaquettes carrées ont ensuite été exposées à la cuisson à 1100°C (sauf spécification contraire) dans un creuset fermé. Une pâte à l'argent tenant lieu d'électrode a ensuite été appliquée sur les deux faces principales de chaque plaquette céramique à maturité et elle a été
35 soumise à la cuisson à 800°C pour former les deux électrodes 11 et 12 du condensateur.

Quelques condensateurs monolithiques expérimentaux ont été réalisés comme représenté sur la Fig. 2 par les opérations classiques suivantes. Les poudres de précurseurs formées de titanate de baryum à haute température de cuisson ont été mélangées avec un fondant vitreux à basse température de cuisson dans un véhicule. Le véhicule consistait fondamentalement en un mélange de 70% en poids de xylène et de 30% en poids d'acétate d'amyle, auquel avaient été ajoutés 4% en poids de méthacrylate de butyle et 1% de lécithine. Cette suspension contenant environ 70% en poids de matières solides a été broyée pendant environ 6-10 heures.

On a appliqué des revêtements successifs de la suspension broyée sur un substrat de verre, en séchant chaque couche de revêtement à tour de rôle et en appliquant au pochoir une pâte servant d'électrode formée de 70% d'argent et de 30% de palladium, sur chaque couche séchée. Avant d'appliquer la couche diélectrique suivante, le motif tramé de la pâte d'électrode a été séché. Le corps 20, représenté sur la figure 2 avec des électrodes 21 et 22 encastrées, a été découpé de la pile, chauffé à 800°C et cuit jusqu'à maturité à 1100°C pendant 2,5 heures dans un creuset fermé. Une pâte à l'argent a ensuite été appliquée à chacune des extrémités du corps 20 où les bords des électrodes encastrées étaient apparents. Le corps a été chauffé à 750°C pendant quelques minutes pour former des extrémités 25 et 26 en argent.

Du titanate de baryum en poudre de qualité pour condensateur, de grande pureté, ayant un diamètre moyen des particules d'environ 1-25 micromètre, a été mélangé avec 4% en poids d'un fondant en poudre consistant en un verre au borate $CdO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$. Ce mélange en poudre de départ a été utilisé pour réaliser des condensateurs en plaquettes conformément au mode opératoire indiqué ci-dessus. Des mesures des capacités de ces condensateurs en fonction de la température ont conduit à la courbe 32 de la figure 3 représentant le pourcentage d'écart de la constante diélectrique de la céramique en fonction de la température de travail. On considère que la dissolution et la recristallisation des titanates de baryum dans le fondant ont été limitées à la surface du grain, tandis que le coeur du grain est resté inchangé. La valeur bien connue de 125°C de la température de Curie du titanate de baryum est la température au-dessus de laquelle la structure du cristal est cubique et

au-dessous de laquelle elle est tétragonale. La température de Curie (T_c) correspond à la température maximale sur la courbe 32.

On a réalisé un second groupe de condensateurs en plaquettes de la Fig. 1 à partir d'un titanate de baryum en poudre dopé au niobium et de 05 4% en poids du même fondant au borate que celui du premier groupe. Le titanate de baryum dopé a été préparé en mélangeant de l'oxyde baryum, de l'oxyde de titane et du carbonate de niobium en une quantité correspondant à 5,3% en poids de pentoxyde de niobium (Nb_2O_5). Ce mélange a été calciné à une température de 1230°C. A la température de 10 calcination, chaque atome de niobium pénètre dans le réseau de titanate de baryum et déplace un atome de titane. On a constaté que la température de calcination devait être limitée de manière qu'elle se situe entre 1190°C et 1275°C pour produire une poudre dopée dont les particules ont un diamètre moyen de 0,5 à 1,0 micromètre. Les condensateurs en 15 plaquettes résultants présentent un écart de K relativement à la température de travail tel que représenté par la courbe 34 de la figure 3. La température de Curie de ce titanate de baryum dopé au niobium a été décalée et abaissée à environ -30°C.

Dans les deux diélectriques au titane de baryum décrits ci-dessus, le 20 fondant au borate est devenu une petite phase vitreuse secondaire aux limites des grains de la phase dominante de titane de baryum. Il y a manifestement la même réaction limitée lors du frittage entre la phase cristalline dominante et la phase vitreuse, par exemple aucun effet n'est exercé sur la température de Curie.

25 Dans un troisième essai, les matières de départ en poudre des condensateurs du premier groupe ($BaTiO_3$ pur et 4% en poids de fondant) ont été mélangées avec les matières de départ en poudre des condensateurs du second groupe ($BaTiO_3$ dopé au niobium et 4% en poids de fondant). La quantité en poids de $BaTiO_3$ pur en poudre (A) et la quantité en poids de 30 poudre (B) dopée au niobium ont été choisies de manière que le rapport $A/(A+B+F)$ soit égal à 0,60 ou 60% et que le rapport $B/(A+B+F)$ soit égal à 0,36 ou 36%, rapports dans lesquels F représente le poids du fondant (4%). Ce mélange de poudres à trois composants a été utilisé comme matière de départ pour la réalisation du troisième groupe de 35 condensateurs. L'écart caractéristique de K, en pourcent en fonction de la température de travail, est représenté par la courbe 43 sur la figure

4.

La courbe 43 révèle une température de Curie d'environ +35°C, intermédiaire entre les températures de Curie des deux poudres de titanate de baryum des matières de départ. Cela représente un décalage 05 vers le bas des températures de Curie d'environ 50°C pour chaque mole de niobium qui a réagi avec le titanate de baryum et qui a dopé ce dernier. Il est donc clair que le niobium s'est dispersé également dans chacun des grains de titanate de baryum en la quantité d'environ 1,4 mole % de niobium ou environ 1,9% en poids de pentoxyde de niobium.

10 Le titanate de baryum ne se fritte pas à 1100°C en l'absence de fondant. Le mécanisme par lequel un fondant vitreux facilite le frittage est connu sous le nom de frittage en phase liquide dans lequel se produisent simultanément la dissolution du titanate de baryum dans le 15 fondant en fusion et sa recristallisation dans ce dernier. Au cours du frittage en phase liquide, le niobium utilisé comme dopant diffuse à travers le fondant liquide dans les grains au fur et à mesure qu'ils se recristallisent.

On a réalisé un quatrième groupe de condensateurs appelés condensateurs monolithiques, dans lequel les matières de départ étaient 20 pratiquement le même mélange 67% en poids de BaTiO₃ pur, 30% en poids de BaTiO₃ dopé au niobium et 2% en poids de fondant au borate, avec en plus l'addition d'une petite quantité d'oxyde de titane en poudre (1% en poids). Une variation spectaculaire de l'écart caractéristique de la constante diélectrique K en fonction de la température de travail s'est 25 manifestée, comme le montre la courbe 45 de la figure 4.

Dans un cinquième groupe de condensateurs monolithiques, une autre addition de 1% en poids de Bi₂O₃ aux matières de départ de la quatrième expérience a en outre été effectuée. L'écart de la constante diélectrique K dans ces condensateurs est encore plus faible dans la plage de 30 températures de travail de -55°C à 125°C.

L'oxyde de titane et le trioxyde de bismuth inhibent la réaction entre les deux phases de titanate de baryum au moment du frittage. On considère que sous l'influence d'un ou plusieurs de ces inhibiteurs, des grains de titanate de baryum fritté séparés par un fondant au borate, sont créés, 35 ces grains ayant un spectre de concentrations moyennes de dopage au niobium grain-à-grain entre 0 et 5%. On s'attend à ce que des composés

qui renferment de l'antimoine, du tantale, de l'hafnium et du zirconium constituent d'autres composés inhibiteurs. Toutefois, il est clair que le composé contenant du titane, le titanate de baryum, ne joue pas le rôle d'un inhibiteur. Dans une expérience séparée, il a également été montré 05 que le titanate de bismuth utilisé comme additif n'exerçait pas d'effet inhibiteur. En général, un inhibiteur doit être sous la forme de l'oxyde, du carbonate, de l'oxylate et d'un autre équivalent d'oxyde qui est capable de se décomposer au cours du frittage en libérant l'atome 10 inhibiteur de manière que l'"élément inhibiteur", par exemple Bi, puisse réagir librement avec la surface des grains de titanate de baryum.

Dans une série d'un sixième, septième et huitième condensateur expérimental à plaquette, on a utilisé pour chaque condensateur un mélange de poudres de départ formé de 30% en poids du titanate de baryum à 5% de niobium, 2,5% en poids du fondant au borate et 1% en poids 15 d'oxyde de titane. Dans les poudres de départ des sixième, septième et huitième condensateurs, les quantités ajoutées de Bi₂O₃ ont été respectivement de 0% en poids, 1,5% en poids et 3,0% en poids. Le reste des mélanges de départ était formé de titanate de baryum pur (en quantités respectives de 66,5, 65 et 63,5% en poids). Les courbes 20 correspondantes de variation de $\Delta K/K$ en fonction de T portent respectivement les numéros 57, 55 et 53 sur la figure 5. On constate que l'effet inhibiteur qu'exerce le bismuth sur la réaction est très puissant.

La courbe 60 de la figure 6 est celle d'un neuvième groupe de 25 condensateurs de type monolithique, réalisés comme les condensateurs monolithiques de la fig. 2, présentant un ensemble particulièrement intéressant de caractéristiques de performance. La constante diélectrique ne varie pas de plus de 11% dans toute la plage de températures et la constante diélectrique à 25°C est égale à 230. Le grand cation La³⁺ est 30 utilisé comme dopant abaissant la température de Curie. Il déplace l'ion Ba²⁺ au niveau des sites des grands cations dans le cristal de titanate de baryum. En outre, du plomb est utilisé comme dopant pour élever la température de Curie. Le plomb déplace également les ions Ba²⁺ en tant qu'ion covalent Pb²⁺.

35 Le neuvième groupe de condensateurs monolithiques de la Fig. 2 comporte un mélange de poudres de départ formé (A) de 60% en poids de

titanate de baryum en poudre dopé avec 5% en poids de PbO, (B) de 37,5% en poids d'un titanate de baryum en poudre dopé avec 7,5% en poids d'oxyde de lanthane, (C) de 1,5% en poids d'une poudre de fondant au borate et (D) de 1,0% en poids de Bi₂O₃. Au cours de la calcination, 05 chacun des titanates de baryum a été additionné de 0,1% en poids de carbonate de manganèse en vue d'améliorer la résistance de fuite du condensateur. Mais, pour être efficace, ce manganèse a dû être incorporé par calcination dans les poudres A et B. Il n'exerce essentiellement aucun effet sur la température de Curie.

10 Le dixième groupe de condensateurs monolithiques, de la fig. 2 également, comprend un mélange de poudres de départ formé (A) de 59,4% en poids d'un titanate de baryum pur (excepté une très faible quantité de manganèse), (B) de 37,5% en poids d'un titanate de baryum en poudre dopé avec 7,5% en poids d'oxyde de lanthane, (C) de 1,5% en poids d'un fondant 15 au borate en poudre et (D) de 1,6% en poids de Bi₂O₃. Les deux phases A et B renfermaient également 0,1% de carbonate de manganèse, etc.

Comme le montre la courbe 70 de la figure 7, la capacité et la constante K de ces condensateurs ne varient pas de plus de 8% sur toute la plage des températures de travail et, à 25°C, la constante 20 diélectrique est d'environ 2000. Ces condensateurs étaient très petits, avec de minces couches diélectriques actives de 15 micromètres et 40 électrodes encastrées. Certains de ces condensateurs, au lieu d'être frittés à 1100°C pendant 2,5 heures, ont été frittés à 1100°C pendant 18 heures. La constante diélectrique K à la température ambiante de ces 25 condensateurs à longue durée de frittage a augmenté de 7%, et la variation de $\Delta K/K\%$ n'est pas aussi régulière que le montre la courbe 73 de la figure 7. Cela démontre une stabilité surprenante des propriétés des condensateurs en dépit d'une variation extrême des conditions de frittage. Ces condensateurs, de même que ceux des groupes 4 à 9, 30 renferment une matière céramique avec d'innombrables phases, qui nécessite simplement une réaction partielle pour acquérir l'uniformité désirée de capacité en fonction de la température de travail. Cette stabilité assure le maîtrise du procédé de production et permet ainsi de prédire les propriétés de capacité du produit final.

35 Le fait qu'une composition céramique ayant partiellement réagi telle que celle de la présente invention puisse présenter une valeur faible et

stable de CT et de K même lorsqu'on fait varier la durée de frittage dans un large intervalle paraît remarquable. Mais on a constaté le fait surprenant qu'avec un temps de frittage constant de 2,5 heures, on observait une stabilité similaire pour des échantillons de la même formulation que dans l'exemple 10 (excepté l'utilisation de 1,4% en poids d'oxyde de bismuth) qui avaient été frittés respectivement à 1050°C, 1075°C, 1100°C et 1220°C. La constante diélectrique a présenté une variation d'un maximum de 12% seulement par rapport à la valeur de l'échantillon fritté à 1100°C et la valeur de CT a varié, par rapport à la valeur de frittage à 1100°C, de 3% seulement à - 55°C et de 2% seulement à 125°C. La valeur CT n'a pratiquement pas varié, ce qui est un fait incroyable. Ces indications d'insensibilité en fonction de paramètres de fabrication sont inexplicables, mais elles représentent des particularités exceptionnelles et avantageuses, notamment pour une céramique du type X7R.

Dans la pratique de la présente invention, on peut utiliser des dopants abaissant le point de Curie autres que le niobium et le lanthane, tels que l'arsenic, le bismuth et l'antimoine. De même, on peut utiliser d'autres fondants vitreux de bas point de fusion, bien que l'on préfère les fondants au borate (par rapport aux silicates par exemple) en raison de leur plus basse température de fusion et de ce qui paraît être leur imprégnation plus efficace des grains de titanate de baryum pendant le frittage.

Des condensateurs des groupes trois à dix, représentant des condensateurs à corps céramiques de la présente invention, présentent des coefficients de température de leur capacité beaucoup plus plats que des condensateurs des groupes un et deux.

Dans les dix essais décrits ci-dessus, les corps frittés étaient tous à environ 95 % de la densité théorique et avaient d'excellentes propriétés. Des températures élevées donnent en général des corps plus denses, mais au-dessus de 1150°C, la réactivité des deux phases de titanate de baryum croît à un point difficile à contenir par d'autres additions d'agents inhibiteurs tels que Bi_2O_3 . Il est bien établi que par une plus grande addition d'un fondant vitreux de frittage, on réduit la température de frittage à laquelle d'aussi hautes densités peuvent être atteintes. Toutefois, de plus grandes quantités de fondant créent une

plus grande phase vitreuse intergranulaire de faible constante diélectrique, et la constante diélectrique globale est de ce fait sérieusement abaissée, et l'utilité en tant que corps du type X7R est réduite dans la même mesure. En conséquence, les températures de frittage dans le procédé de la présente invention sont cantonnées à l'intervalle de 1000 à 1150°C et le fondant est de préférence limité à l'intervalle de 1 à 4 % en poids.

La réactivité des deux phases de titanate de baryum de départ utilisées pour préparer la céramique de la présente invention dépend des diamètres de particules de ces poudres de départ. Cette dépendance est également facile à maîtriser. Par exemple, chacun des deux mélanges de poudres de départ a été préparé à partir de 59,5 % en poids de titanate de baryum pur, 37,5 % en poids du titanate de baryum dopé au lanthane mentionné ci-dessus et 1,5 % en poids de verre. Les deux poudres de titanate de baryum ont également été dopées au cours de la calcination en utilisant 0,1 % en poids de carbonate de manganèse. Les poudres de titanate de baryum de départ du premier mélange avaient été calcinées à une température plus haute que pour le second mélange, et avaient une surface spécifique de 2,20 mètres carrés par gramme, en contraste avec la surface spécifique de 1,86 mètre carré par gramme du second mélange. Etant donné que la réactivité au moment du frittage devrait être plus grande pour les poudres en grains plus petits, on a ajouté 1,9 % en poids d'inhibiteur de réactivité Bi_2O_3 au premier mélange de départ tandis qu'on n'a ajouté que 1,4 % en poids de Bi_2O_3 au second mélange de départ.

Des corps frittés à maturité, réalisés à partir du premier mélange, ont eu une constante diélectrique à la température ambiante de 2050, avec 2 % de moins à -55°C et 11 % de moins à +125°C. Des corps obtenus avec le second mélange dans des conditions exactement les mêmes ont eu une constante diélectrique égale à 2000 avec 1 % de moins à -55°C et 10 % de moins à + 125°C. Ces résultats sont à peine différents et illustrent l'efficacité de Bi_2O_3 comme inhibiteur de frittage pour influencer la croissance des grains même lorsqu'une substance vitreuse auxiliaire de frittage est utilisée pour abaisser la température de frittage à laquelle le corps à maturité est formé.

Bien que la quantité d'agent inhibiteur de frittage utilisé pour atteindre l'uniformité désirée du coefficient de température de la

08700770

12

constante diélectrique pour les corps céramiques de la présente invention dépende de la grosseur des grains des poudres du titanate de baryum de départ, on estime qu'une quantité supérieure à environ 2,5 % en poids de bismuth rend le corps poreux, même à des températures de cuisson 05 atteignant 1150°C.

REVENDEICATIONS

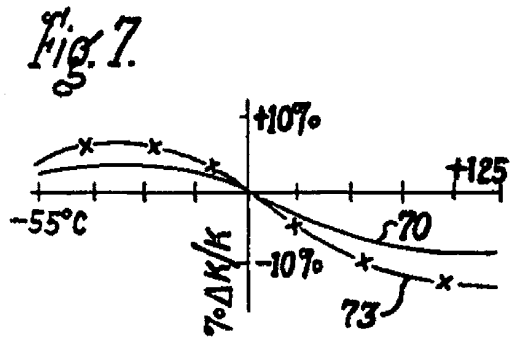
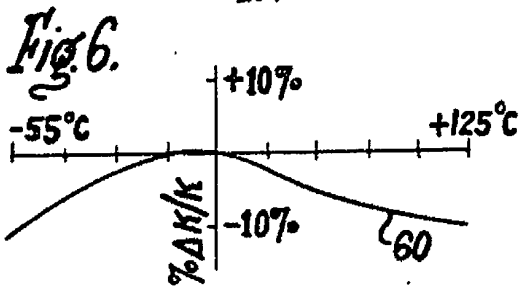
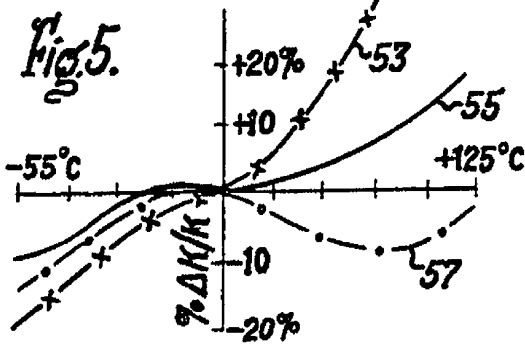
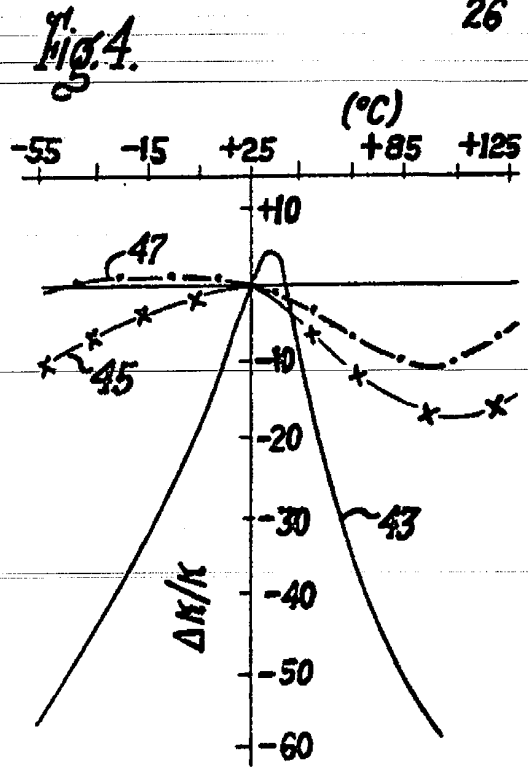
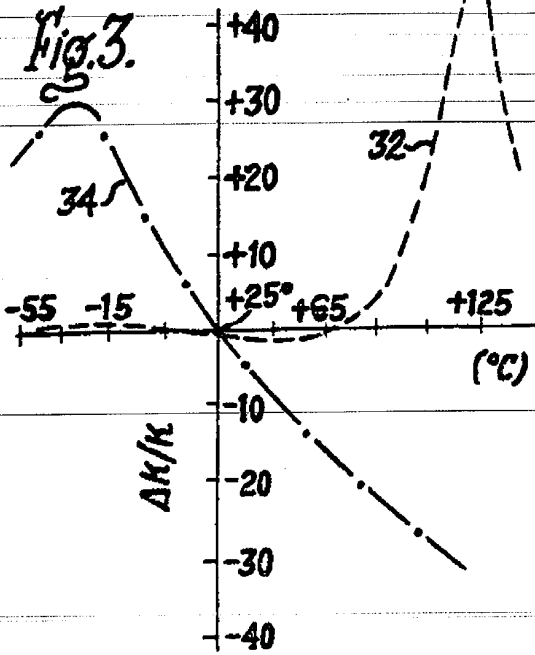
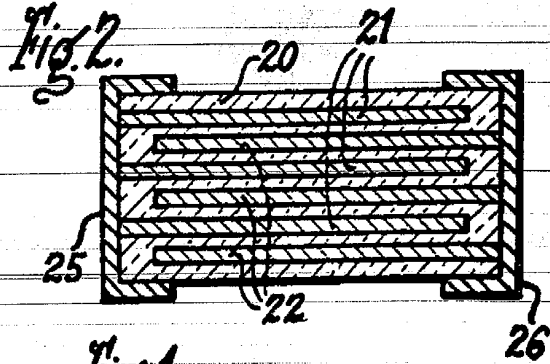
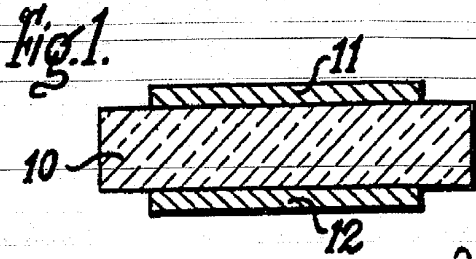
1. Procédé de production d'un corps céramique diélectrique, caractérisé en ce qu'il consiste:
- a) à préparer un mélange de départ en mélangeant une première poudre A de titanate de baryum ayant une température de Curie supérieure à 120°C, 05 une seconde poudre B de titanate de baryum ayant une température de Curie inférieure à 0°C, une moindre quantité d'une poudre C de verre au borate et moins de 2,5 % en poids d'un agent inhibiteur de frittage D en poudre;
- b) à former un corps (10) dudit mélange de départ; et c) à fritter ledit corps (10).
- 10 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent inhibiteur de frittage D est un oxyde ou un équivalent d'un oxyde en poudre choisi parmi les éléments titane, bismuth et leurs mélanges.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent inhibiteur de frittage D est un oxyde ou un équivalent d'un oxyde en 15 poudre choisi parmi les éléments zirconium, hafnium, antimoine, titane, bismuth et leurs mélanges.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le verre au borate C en poudre est en quantité inférieure à 4 % en poids du mélange de départ.
- 20 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre A de titanate de baryum est essentiellement pure et a une température de Curie de 125°C.
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre A de titanate de baryum est dopée au plomb et a une température de Curie 25 supérieure à 125°C.
7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre B de titanate de baryum est dopée avec un cation choisi entre le niobium et le lanthane.
8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la poudre 30 B de titanate de baryum est dopée avec un cation choisi entre niobium, tantale, bismuth, antimoine, arsenic, l'un des éléments des terres rares de la série du lanthane, et leurs mélanges.
9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le frittage est effectué à une température dont le maximum se situe dans 35 l'intervalle de 1000 à 1150°C.

10. Corps céramique diélectrique, caractérisé en ce qu'il comprend un titanate de baryum polycristallin et une quantité secondaire d'un verre au borate intergranulaire, et en ce qu'il a été formé à partir d'un mélange de départ d'une première poudre A de titanate de baryum ayant une température de Curie supérieure à 120°C, d'une seconde poudre B de titanate de baryum ayant une température de Curie inférieure à 0°C, d'une moindre d'une poudre C de verre au borate et de moins de 2,5 % en poids d'un agent inhibiteur de frittage D en poudre.

11. Corps céramique suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité de titanate de baryum polycristallin est supérieure à 94 % en poids dudit corps.

12. Corps céramique suivant la revendication 10, caractérisé en ce que le titanate de baryum polycristallin renferme un dopant, ayant réagi avec lui, choisi entre les éléments bismuth, titane, plomb et leurs mélanges.

15 13. Corps céramique suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la constante diélectrique ne s'écarte pas de plus de 15 % de sa valeur à 25°C dans la plage de températures de travail de - 55°C à 125°C.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8700770
BO 347

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.-Cl.4) |
| A | ELECTROCOMPONENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 2, no. 4, 1976, pages 241-247, Gordon and Breach Science Publishers Ltd, GB; I. BURN: "Temperature-stable barium titanate ceramics containing niobium pentoxide" * En entier * | 1-13 | C 04 B 35/46 H 01 G 4/12 H 01 B 3/12 |
| D,A | US-A-4 540 676 (M.S.H. CHU) * Revendications 1-15 * | 1-13 | |
| D,A | US-A-4 283 753 (I. BURN) * Revendications 1-12 * | 1-13 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) |
| | | | C 04 B H 01 G H 01 B |
| | | Date d'achèvement de la recherche | Examineur |
| | | 27-06-1988 | SCHURMANS H. D. R. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8700770
BO 347

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07/07/88.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US-A- 4540676 | 10-09-85 | EP-A, B 0169636 JP-A- 61036171 | 29-01-86 20-02-86 |
| US-A- 4283753 | 11-08-81 | Aucun | |