



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: H 01 G 4/12
G 04 G 5/02

Patentgesuch für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **AUSLEGESCHRIFT** A3

⑪ **638 948 G**

⑳ Gesuchsnummer: 5093/79

㉔ Anmeldungsdatum: 31.05.1979

㉓ Priorität(en): 01.06.1978 JP 53-66384

㉒ Gesuch bekanntgemacht: 31.10.1983

㉒ Auslegeschrift veröffentlicht: 31.10.1983

㉒ Patentbewerber:
Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
Kadoma-shi/Osaka-fu (JP)

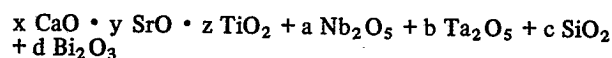
㉒ Erfinder:
Masanori Fujimura, Hirakata-shi (JP)
Syunichiro Kawashima, Nishinomiya-shi (JP)
Yosuke Fujita, Ashiya-shi (JP)
Yoshihiro Matuo, Neyagawa-shi (JP)

㉒ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

㉒ Recherchenbericht siehe Rückseite

⑤ Halbleitendes keramisches Dielektrikum für einen keramischen Kondensator.

⑤ Das Dielektrikum entspricht folgender Formel:



worin $0,14 \leq x \leq 0,21$,
 $0,29 \leq y \leq 0,36$,
 $0,495 \leq z \leq 0,51$,

wobei $x + y + z = 1$, und

worin $0,005 \leq (a+b) \leq 0,01$,
 $0,005 \leq c \leq 0,06$,
 $0,005 \leq d \leq 0,06$,

wobei $d \geq 4x(z-0,5)$.

Das Dielektrikum wird hergestellt durch Sintern seiner Bestandteile in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre zu einem halbleitenden Keramikmaterial und Umwandlung der kristallinen Korngrenzschicht in eine Isolierschicht.

Ein aus dem Dielektrikum hergestellter Kondensator entspricht den drei Anforderungen an einen Trimmerkondensator, dass (1) die Dielektrizitätskonstante im Bereich von 1000 bis 3500 liegt, (2) die dielektrischen Verluste ($\tan \delta$) bei 10 kHz und bei 100 kHz jeweils unter 1,0 % liegen und (3) die Kapazitätsänderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur unter 8 % liegt.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 5093/79

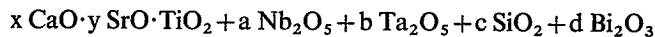
I.I.B. Nr.:

HO 13721

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, Nr. 20, 16. Mai 1977, Seite 666, Spalte 1, Zusammenfassung Nr. 149600d COLUMBUS, Ohio (US) & JP - A - 77 10 596 (SONY CORP.) (26. Januar 1977) * die ganze Zusammenfassung *	1,2,6,7
	GB - A - 1 047 057 (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE PUBLIC CORP.) * Seite 2, Zeilen 46-64 *	5
	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 83, Nr. 24, 15. Dezember 1975, Seite 545, Spalte 1, Zusammenfassung Nr. 201068r COLUMBUS, Ohio (US) & JP - A - 75 54 608 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) (14. Mai 1975) * die ganze Zusammenfassung *	1
A	DE - A - 2 442 115 (DRALORIC ELECTRO- * Patentansprüche 1,2,5 * NIC GmbH)	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 84, Nr. 18, 3. Mai 1976, Seite 553, Spalte 2, Zusammenfassung Nr. 129 584g COLUMBUS, Ohio (US) & JP - A - 75 53 411 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) (12. Mai 1975) * die ganze Zusammenfassung *	
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL. 2) H 01 G 4/12 C 04 B 35/46		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: alle Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche		Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer
20.10.1981		

PATENTANSPRÜCHE

1. Halbleitendes keramisches Dielektrikum für einen keramischen Kondensator, wobei die Hauptkomponente des keramischen Dielektrikums mindestens aus CaO, SrO und TiO₂ zusammengesetzt ist und wobei das keramische Dielektrikum weiter eine Beimischung von Bi₂O₃ sowie geringe Mengen eines Oxydes von Nb und/oder Ta enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung des keramischen Dielektrikums folgender Formel entspricht:



worin $0,14 \leq x \leq 0,21$,
 $0,29 \leq y \leq 0,36$,
 $0,495 \leq z \leq 0,51$,

wobei $x + y + z = 1$, und

worin $0,005 \leq (a + b) \leq 0,01$,
 $0,005 \leq c \leq 0,06$,
 $0,005 \leq d \leq 0,06$,

wobei $d > 4x(z - 0,5)$.

2. Verfahren zur Herstellung eines halbleitenden keramischen Dielektrikums nach Anspruch 1, wobei ein Gemisch von Rohmaterialien in einem solchen Verhältnis, dass sich die Zusammensetzung des keramischen Dielektrikums ergibt, hergestellt wird, das Gemisch zu einer vorbestimmten Form verformt und anschliessend gesintert und in einer nicht oxydierenden Atmosphäre einer Wärmebehandlung unterworfen wird, um ein halbleitendes keramisches Material zu erhalten, und schliesslich durch Wärmebehandlung eine isolierende Schicht gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohmaterialien aus CaO, SrO, TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, SiO₂ und Bi₂O₃ bestehen, dass man das Gemisch von Rohmaterialien gebrannt, ehe es zu der vorbestimmten Form verformt wird, dass man den Sinterprozess in einer neutralen oder reduzierenden Atmosphäre ausführt und dass man die isolierende Schicht auf den Kristallkorngrenzen des Produktes bildet.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Masse bei einer Temperatur von 1270 bis 1380 °C sintert.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung der kristallinen Korngrenzschicht in eine Isolierschicht durch Überziehen mit 0,1 bis 2,5 mg Cu₂O/g Keramikmaterial und Erhitzen des überzogenen Keramikmaterials in Luft zwecks Umwandlung der einzigen kristallinen Korngrenzschicht in die Isolierschicht erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung der kristallinen Korngrenzschicht in die Isolierschicht bei einer Temperatur von 1000 bis 1200 °C erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung der kristallinen Korngrenzschicht in eine Isolierschicht durch Überziehen mit 0,3 bis 6 mg B₂O₃/g Keramikmaterial und Erhitzen des überzogenen Keramikmaterials in Luft zwecks Umwandlung der einzigen kristallinen Korngrenzschicht in die Isolierschicht erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung der kristallinen Korngrenzschicht in die Isolierschicht bei einer Temperatur von 950 bis 1200 °C erfolgt.

Die Erfindung bezieht sich auf ein halbleitendes keramisches Dielektrikum für einen keramischen Kondensator, der den drei für einen Trimmerkondensator notwendigen Anfor-

derungen entspricht, dass nämlich (1) die Dielektrizitätskonstante im Bereich von 1000 bis 3500 liegt, (2) die dielektrischen Verluste (tan δ) bei 10 kHz und bei 100 kHz jeweils unter 1,0% liegen und (3) die Kapazitätsänderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur unter 8% liegt.

Das Dielektrikum auf CaTiO₃-SrTiO₃-Basis hat somit eine hohe Dielektrizitätskonstante, eine sehr geringe Änderungsgeschwindigkeit der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur sowie einen geringen dielektrischen Verlust (tan δ) bei 10 kHz und 100 kHz.

Bislang wurde ein Keramiktrimmerkondensator in der Quarzoszillatorschaltung einer Armbanduhr zum Einstellen einer Verzögerung oder einer Voreilung der Zeit durch Steuern der Kapazität des Trimmerkondensators verwendet. Entsprechend den jüngsten Tendenzen bei der Miniaturisierung von Uhren müssen auch die darin verwendeten Trimmerkondensatoren miniaturisiert werden. Aus diesem Grunde wird das Auftreten von Halbleiterkeramikmaterialien mit hoher Dielektrizitätskonstante erwartet.

Aus Chemical Abstracts 86 (1977), Zusammenfassung Nr. 149 600 d, ist bekannt, dass dielektrische keramische Materialien mit Korngrenzenisolatorschicht aus Materialien auf Basis von SrTiO₃, die 0,02 bis 1,0 Gew.-% SiO₂, 0,05 bis 5,0 Gew.-% ZrO₂ und insgesamt 0,05 bis 5,0 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen, die aus Nb₂O₅, Ta₂O₅, WO₃ und TiO₂ gewählt sind, hergestellt werden können. So wurde SrTiO₃-Pulver, das 0,8 Gew.-% Ta₂O₅, 0,4 Gew.-% SiO₂ und 1,0 Gew.-% ZrO₂ enthielt, mit einem Bindemittel gemischt, verdichtet und bei 1450° 2 Stunden lang in 1% Wasserstoff enthaltendem Stickstoff gesintert. Dann wurde das keramische Material mit einem Glas, das aus 50 Gew.-% Bi₂O₃, 10 Gew.-% B₂O₃ und 40 Gew.-% PbO bestand, beschichtet und 2 Stunden lang auf 1180° erhitzt. Im Gegensatz zu dem dielektrischen keramischen Material nach diesem Stande der Technik enthält die Hauptkomponente des keramischen Dielektrikums CaO, SrO und TiO₂, und seine tan δ- und Kapazitäts-Temperatur-Werte sind besser als diejenigen des Materials nach dem Stande der Technik.

Die GB-A 1 047 057 bezieht sich auf ein halbleitendes keramisches Material der Bariumtitanatreihe, auf dessen Kristallkorngrenzen eine isolierende Schicht gebildet ist.

Aus Chemical Abstracts 83 (1975), Zusammenfassung Nr. 201 068r ist ein temperaturkompensierendes dielektrisches keramisches Material bekannt, das hergestellt wird durch Vorsintern von 40 bis 49,5 Mol-% CaO, 43 bis 54 Mol-% TiO₂, 0,5 bis 7 Mol-% SiO₂ und 0,5 bis 5,5 Mol-% Bi₂O₃ unter Bildung einer festen Lösung, Mischen von 45 bis 58 Gew.-Teilen der festen Lösung mit 100 Gew.-Teilen SrTiO₃ und Sintern des Gemisches.

Die DE-A-2 442 115 bezieht sich auf ein dichtgesintertes keramisches Dielektrikum auf Basis von TiO₂ und/oder den Verbindungen von TiO₂, ZrO₂, SnO₂, Nb₂O₅ und/oder Ta₂O₅ mit Oxyden der Alkalien, Erdalkalien oder seltenen Erden. Gemäss den Ausführungsbeispielen wird als Basis-

material
 $\text{TiO}_2, 3\text{CaTiO}_3 \cdot \text{CaTiSiO}_5, \text{CaTiO}_3,$
 $\text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SrO}_2 \text{ bzw. } \text{BaO} \cdot 5\text{TiO}_2$
 verwendet, dem

$5\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \text{ und } \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 bzw.

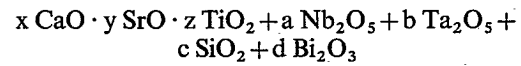
$2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
 beigemischt wird.

Aus Chemical Abstracts 84 (1976), Zusammenfassung Nr. 129 584 g ist ein dielektrisches keramisches Material für die Temperaturkompensation bekannt, das aus 31,5 bis 33,35 Mol-% SrO, 15,5 bis 18,35 Mol-% CaO, 50,1 bis 52,0 Mol-% TiO₂ und 0,05 bis 1,0 Mol-% SiO₂ besteht.

Die Dielektrizitätskonstante herkömmlicher Keramik-kondensatormaterialien liegt nur im Bereich von etwa 100 bis 300. Es war bekannt, dass die Dielektrizitätskonstante von BaTiO₃ verhältnismässig höher liegt und etwa 2000 beträgt. Eine solche BaTiO₃-Keramik ist jedoch zur Verwendung beim vorgenannten Zweck nicht geeignet, da BaTiO₃-Keramik eine temperaturabhängige Hysterese der Kapazität und hohen dielektrischen Verlust (tan δ) aufweist, weil es ein Ferroelektrikum ist. Unter den bislang bekannten Halbleiterkeramik-kondensatoren finden sich solche, die aus BaTiO₃ oder SrTiO₃ als Hauptkomponente hergestellt wurden, und die scheinbaren Dielektrizitätskonstanten dieser Kondensatoren liegen in der Grössenordnung von etwa mehreren zehntausend. Ein solches Ausmass an scheinbarer Dielektrizitätskonstante dieser Kondensatoren ist ein zu hoher Wert für die Verwendung in Trimmerkondensatoren. Daher konnten diese Halbleiterkeramik-kondensatoren nicht für Trimmerkondensatoren verwendet werden, da die Kapazität schwer zu steuern ist aufgrund der verhältnismässig grossen Änderung der Kapazität pro Rotationswinkel des Rotors im Trimmerbetrieb. Die Kapazitätsänderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur eines BaTiO₃-Halbleiterkondensators ist ± 15 bis 40% und für einen SrTiO₃-Halbleiterkondensator ± 10 bis 15%, verglichen mit den jeweiligen Kapazitäten bei 20 °C als Standard, und diese Werte werden als zu hoch angesehen werden.

Das erfindungsgemässe halbleitende keramische Dielektrikum ist im Anspruch 1 definiert. Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung dieses Dielektrikums ist im Anspruch 2 definiert.

So wird z. B. ein Pulvergemisch, hergestellt als Ausgangsmaterial für ein halbleitendes keramisches Dielektrikum, das der folgenden Formel entspricht:



worin $0,14 \leq x \leq 0,21$,
 $0,29 \leq y \leq 0,36$,
 $0,495 \leq z \leq 0,51$,
wobei $x + y + z = 1$, und
worin $0,005 \leq (a + b) \leq 0,01$,
 $0,005 \leq c \leq 0,06$,
 $0,005 \leq d \leq 0,06$,
wobei $d > 4x(z - 0,5)$,
bei 900 bis 1200 °C gebrannt, dann wird der gebrannte Körper pulverisiert und geformt, darauf bei einer Temperatur von 1270 bis 1380 °C in neutraler oder reduzierender Atmosphäre, z. B. Stickstoffgas oder einem Gemisch aus N₂ und H₂-Gasen, gesintert. Die so erhaltene Keramik wird mit 0,1 bis 2,5 mg Cu₂O/g der Keramik versehen und der Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 1000 bis 1200 °C unterworfen, oder mit 0,3 bis 6,0 mg B₂O₃/g der Keramik versehen und einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 950 bis 1200 °C unterworfen. Dann wird die Keramik mit zwei Elektroden auf beiden Seiten ihrer Oberfläche ausgestattet, um so den Halbleiterkeramik-kondensator gemäss der Erfindung zu vervollständigen. Die Gründe für die Beschränkung der Zusammensetzung der jeweiligen Ausgangsmaterialien und für die Beschränkung des Verfahrens der Herstellung der Keramik werden im einzelnen durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

Technische Qualitäten von SrCO₃, CaCO₃, TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, SiO₂ und Bi₂O₃ werden in dem in Tabelle 1 angegebenen Verhältnis zusammengemischt.

Tabelle 1

Probe	Hauptkomponenten (Mol-%)				Zusätzliche Komponenten (Mol-Teile) pro 100 Teile der Hauptkomponenten		
	SrCO ₃	CaCO ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	Bi ₂ O ₃
1*	37	13	50	0,4	0	0	0
2*	36	14	50	0,4	0	0	0
3*	34	16	50	0,4	0	0	0
4*	32	18	50	0,4	0	0	0
5*	30	20	50	0,4	0	0	0
6*	29	21	50	0,4	0	0	0
7*	28	22	50	0,4	0	0	0
8*	32	18	50	0,4	0	1	0
9*	32	18	50	0,4	0	3	0
10*	32	18	50	0,4	0	0	1
11*	32	18	50	0,4	0	0	3
12*	36	14	50	0,4	0	1	0
13*	36	14	50	0,4	0	0	1
14*	29	21	50	0,4	0	1	0
15*	29	21	50	0,4	0	0	1
16*	32	18	50	0,4	0	0,1	0,1
17	32	18	50	0,4	0	0,5	0,5
18	32	18	50	0,4	0	1	1
19	32	18	50	0,4	0	3	1
20	32	18	50	0,4	0	6	1
21*	32	18	50	0,4	0	8	1
22	32	18	50	0,4	0	3	3
23	32	18	50	0,4	0	1	3
24	32	18	50	0,4	0	6	6
25*	32	18	50	0,4	0	1	8
26	32	18	50	0,4	0,4	1	1
27*	37	13	50	0,4	0	1	1
28	36	14	50	0,4	0	1	1

Tabelle I (Fortsetzung)

Probe	Hauptkomponenten (Mol-%)				Zusätzliche Komponenten (Mol-Teile) pro 100 Teile der Hauptkomponenten		
	SrCO ₃	CaCO ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SiO ₂	Bi ₂ O ₃
29	29	21	50	0,4	0	1	1
30*	28	22	50	0,4	0	1	1
31*	32	18	49	0,4	0	1	1
32	32	18	49,5	0,4	0	1	1
33	32	18	50,5	0,4	0	1	1
34	32	18	51	0,4	0	1	1
35*	32	18	52	0,4	0	1	1
36*	32	18	50,5	0,01	0	1	1
37	32	18	50,5	0,05	0	1	1
38	32	18	50,5	0,1	0	1	1
39	32	18	50,5	0,6	0	1	1
40	32	18	50,5	1,0	0	1	1
41*	32	18	50,5	1,2	0	1	1
42	32	18	50,5	0	0,1	1	1
43	32	18	50,5	0	0,6	1	1

* Bezugsbeispiele

Jede Probe wird jeweils nassgemischt, dann durch Pressen unter einem Druck von etwa 300 bar (300 kg/cm²) provisorisch geformt, bei 1100 °C 2 h gebrannt, nass pulverisiert und zu einer Platte mit 12 mm Durchmesser und 0,6 mm Dicke durch Pressen bei einem Druck von 1000 bar (1000 kg/cm²) geformt. Jeder Formkörper wird dann 4 h bei 1320 °C in einem Mischgas aus 90% N₂ und 10% H₂ zu einer Keramik gesintert. Die Keramikoberfläche wird mit

25 1,5 mg Cu₂O/g Keramik überzogen und dann einer zwei-stündigen Wärmebehandlung bei 1080 °C unterworfen. Darauf werden beide Seiten der Oberflächen des Keramikkörpers mit Silberpaste beschichtet und 15 min bei 800 °C glasiert. Die scheinbare Dielektrizitätskonstante, der dielektrische Verlust (tan δ) und die Kapazitätsänderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur der jeweiligen Keramikcondensatoren sind in Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

Probe	Scheinbare Dielektrizitätskonstante	Dielektrischer Verlust (tan δ) (%)		Kapazitätsänderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur (%)	
		10 kHz	100 kHz	-25 ~ 20 °C	20 ~ 85 °C
1*	2500	0,40	1,03	8,3	-7,9
2*	2300	0,42	1,15	6,0	-5,7
3*	2100	0,47	1,19	4,1	-4,0
4*	2100	0,50	1,24	2,5	-2,3
5*	2000	0,56	1,29	3,9	-3,5
6*	1900	0,63	1,37	5,0	-4,6
7*	1900	0,88	1,54	7,2	-6,8
8*	1800	0,52	1,02	2,6	-2,5
9*	1500	0,62	1,10	2,6	-2,4
10*	2000	0,47	1,20	2,7	-2,5
11*	1900	0,50	1,18	2,5	-2,4
12*	2100	0,45	1,15	6,1	-5,8
13*	2200	0,43	1,15	6,0	-5,5
14*	1700	0,60	1,35	5,1	-4,8
15*	1700	0,55	1,30	5,2	-5,0
16*	2100	0,50	1,06	2,5	-2,4
17	2000	0,40	0,65	2,6	-2,5
18	1700	0,25	0,30	2,5	-2,5
19	1450	0,23	0,33	2,4	-2,6
20	1200	0,46	0,70	2,6	-2,6
21*	900	1,20	1,8	2,5	-2,8
22	1400	0,30	0,45	2,7	-2,6
23	1250	0,28	0,58	2,5	-2,9
24	1100	0,55	0,77	2,3	-2,5
25*	1250	0,47	0,86	2,9	-2,7
26	1750	0,30	0,33	2,7	-2,9
27*	2300	0,22	0,29	8,5	-8,2
28	2200	0,25	0,27	6,1	-6,3

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Probe	Scheinbare Dielektrizitätskonstante	Dielektrischer Verlust ($\tan \delta$) (%)		Kapazitätsänderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur (%)	
		10 kHz	100 kHz	-25 ~ 20 °C	20 ~ 85 °C
29	1750	0,39	0,80	5,2	-4,8
30*	1800	0,44	0,88	7,2	-7,1
31*	1750	0,93	1,20	-2,7	-2,8
32	2200	0,54	0,85	-2,7	-2,7
33	2600	0,25	0,33	-2,6	-2,5
34	2500	0,62	0,95	-2,5	-2,5
35*	2000	1,25	1,87	-2,5	-2,4
36*	1900	2,5	4,9	-2,4	-2,2
37	1800	0,59	0,92	-2,5	-2,4
38	1700	0,46	0,73	-2,5	-2,4
39	1900	0,60	0,88	-2,4	-2,3
40	1600	0,67	0,90	-2,4	-2,3
41*	1000	1,22	2,58	-2,6	-2,7
42	1600	0,48	0,79	-2,7	-2,6
43	1800	0,65	0,91	-2,9	-2,7

* Bezugsbeispiele

Die Proben 1 bis 7 zeigen die Eigenschaften der Keramik, in der der Gehalt an Nb_2O_5 als halbleitendes Element bei 0,4 Mol-Teilen gehalten wird unter Änderung des Verhältnisses von Sr/Ca. Der Dielektrizitätsverlust ($\tan \delta$) bei 100 kHz dieser Proben sind alle grösser als 1%, und daher können sie nicht als Trimmerkondensatoren verwendet werden. Die Scheinkapazität dieser Proben liegt jeweils im Bereich von 1000 bis 3500. Die Kapazitätsänderungsrate dieser Proben, ausgenommen Probe 1, mit der Temperatur ist durchweg kleiner als 8%. Die Kapazität/Temperatur-Charakteristik der jeweiligen Proben variiert in Abhängigkeit vom Sr/Ca-Verhältnis.

Die Proben 8 bis 15 zeigen die Eigenschaften der Keramik, deren Kapazitätsänderungsrate mit der Temperatur innerhalb $\pm 8\%$ liegt, deren Sr/Ca-Verhältnis im Bereich von Sr/Ca = 36/14 bis 29/21 liegt, und denen SiO_2 oder Bi_2O_3 zugesetzt ist.

Selbst wenn Art und Mengen der Zusätze variiert werden, werden die meisten Eigenschaften dieser Proben im Falle der Anwesenheit der Zusätze nicht beeinflusst, verglichen mit den Fällen des Fehlens der Zusätze.

Die Proben 16 bis 30 zeigen die Eigenschaften der Keramik bei gleichzeitigem Zusatz von SiO_2 und Bi_2O_3 . So wird, wenn SiO_2 und Bi_2O_3 jeweils der Keramik innerhalb des Bereichs von 0,5 bis 6 Mol-Teilen zugesetzt werden, der dielektrische Verlust ($\tan \delta$) stark verbessert, indem nämlich $\tan \delta$ bei 10 kHz und 100 kHz auf weniger als 1% abnimmt. Die Temperatur/Kapazitäts-Charakteristik der Proben wird praktisch nicht verändert, verglichen mit der von Proben ohne Zusatz der vorerwähnten Zusatzbestandteile. Die scheinbaren Dielektrizitätskonstanten dieser Proben erweisen sich als etwas klein, es ist jedoch kein Problem, diese

Proben als Trimmerkondensator zu verwenden.

Die Proben 31 bis 35 zeigen die Beziehung zwischen dem TiO_2 -Überschuss und den verschiedenen Eigenschaften. Probe 31 enthält 1 Mol-% weniger TiO_2 und Probe 35 enthält 2 Mol-% überschüssiges TiO_2 , und der dielektrische Verlust ($\tan \delta$) dieser Proben ging über 1% hinaus. Daher vermögen Proben mit 0,5 Mol-% weniger TiO_2 bis 1 Mol-% Überschuss an TiO_2 alle für den Kondensator geforderten Eigenschaften zu erfüllen.

Die Proben 36 bis 43 zeigen die Beziehung zwischen der Zusatzmenge an Nb_2O_5 oder Ta_2O_5 als Element, das die Keramik in einen Halbleiter umwandelt, sowie die verschiedenen Eigenschaften. Der Einfluss von Nb_2O_5 ist dem von Ta_2O_5 nahezu gleichwertig. Die zuzusetzenden Mengen an Nb_2O_5 oder Ta_2O_5 können im Bereich von 0,5 bis 1,0 Mol-Teilen liegen, und wenn die Menge über diesen Bereich hinausgeht, steigt der dielektrische Verlust ($\tan \delta$) über 1% an.

Beispiel 2

Die Beziehung zwischen den Sintertemperaturen und verschiedenen Eigenschaften wird bezüglich Keramikproben untersucht, mit gleicher Zusammensetzung wie bei den Proben 18, 24, 28 und 29 im Beispiel 1 hergestellt (nachfolgend als Zusammensetzung 18, 24, 28 und 29 bezeichnet). Die Sintertemperatur zeigt Tabelle 3, und jede Probe wurde bei den jeweiligen Temperaturen 4 h gesintert. Die übrigen Bedingungen zur Herstellung der Proben sind die gleichen, wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Proben 101 bis 116 wurden in einer Atmosphäre aus 90% N_2 und 10% H_2 gesintert, die Proben 117 bis 120 in einer Atmosphäre aus N_2 .

Tabelle 3

Zusammensetzung	Probe	Sinter-temperatur (°C)	Scheinbare Dielektrizitätskonstante	$\tan \delta$ (%)		Kapazitätsänderungsrate mit der Temperatur (%)	
				10 kHz	100 kHz	-25 ~ 20 °C	20 ~ 85 °C
18	101	1250	400	1,55	3,78	2,9	-2,7
18	102	1270	1100	0,30	0,35	2,5	-2,3
18	103	1380	2500	0,41	0,62	2,4	-2,3

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Zusammen- setzung	Probe	Sinter- temperatur (°C)	Scheinbare Dielektrizitäts- konstante	tan δ (%)		Kapazitätsänderungsrate mit der Temperatur (%)	
				10 kHz	100 kHz	-25 ~ 20 °C	20 ~ 85 °C
18	104	1400	2700	0,95	1,43	2,4	-2,4
24	105	1250	450	1,03	1,96	2,6	-2,5
24	106	1270	700	0,34	0,42	2,5	-2,5
24	107	1360	1350	0,50	0,73	2,4	-2,2
24	108	1380	—	—	—	—	—
28	109	1250	500	1,27	2,13	6,5	-6,2
28	110	1270	1400	0,48	0,65	6,4	-6,1
28	111	1380	3200	0,59	0,83	6,2	-6,1
28	112	1400	3500	1,41	2,32	6,3	-6,2
29	113	1250	350	1,10	1,75	5,5	-5,2
29	114	1270	1000	0,55	0,79	5,3	-5,1
29	115	1380	2500	0,71	0,96	5,2	-4,9
29	116	1400	2800	0,94	1,12	5,2	-4,9
18	117*	1270	350	2,1	4,3	2,8	-2,8
18	118*	1290	1000	0,62	0,89	2,4	-2,3
18	119*	1380	1900	0,51	0,75	2,4	-2,3
18	120*	1400	2000	0,99	1,38	2,7	-2,5

Keramiken der Probe 108 schmolzen in der Sinterstufe zusammen, und die Eigenschaften konnten nicht untersucht werden.

Zusammensetzungen, in denen jeweils 1 Mol-Teil SiO_2 und Bi_2O_3 zugesetzt sind und die bei 1270 bis 1380 °C in reduzierender Atmosphäre gesintert wurden, zeigen vorbestimmte Eigenschaften. Für andere Zusammensetzungen, in denen SiO_2 und Bi_2O_3 im Überschuss zugesetzt waren, wie zum Beispiel zu 6 Mol-Teilen, liegt die Obergrenze der Sintertemperatur etwas niedriger; solche Zusammensetzungen sinterten bei etwa 1270 bis 1360 °C. Proben, die unter 1250 °C gesintert wurden, werden als unvollständig gesintert angesehen und führen zu ungenügender Feststoff-Verfestigung auf den Halbleiterelementen und werden bei der Stufe der Korngrenzdiffusion von Cu_2O wieder oxydiert.

Werden Proben andererseits bei einer Temperatur über 1400 °C gesintert, wird eine so erhaltene Keramik als übersintert angesehen, und eine Keramik mit dichter Struktur kann nicht erhalten werden, der dielektrische Verlust (tan δ) ist erhöht.

Sintern in einer N_2 -Gasatmosphäre erhöht die Sintertemperatur im Vergleich mit der Verwendung einer reduzierenden Atmosphäre und führt zu Keramiken etwas geringerer Qualität, doch erfüllen solche Keramiken die Eigenschaften für eine Verwendung in Trimmerkondensatoren.

Beispiel 3

Materialien zur Herstellung von Keramiken mit den jeweils gleichen Zusammensetzungen wie bei den Proben 18, 24, 28 und 29, wie in Beispiel 1 offenbart, wurden hergestellt. Cu_2O wird in der in Tabelle 4 jeweils angegebenen Menge aufgebracht, und die Proben werden 2 h bei 1080 °C wärmebehandelt.

Die Proben 221 bis 225 mit der gleichen Zusammensetzung wie Probe 18 des Beispiels 1 wurden jeweils mit B_2O_3 in verschiedenen Mengen überzogen und wärmebehandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Alle Proben zeigen gute Eigenschaften bezüglich der Dielektrizitätskonstanten und der Kapazitäts/Temperatur-Beziehung. Proben mit 0,1 bis 2,5 mg Cu_2O /g Probe und mit 0,3 bis 6 mg B_2O_3 /g Probe zeigen weniger als 1% tan δ .

Beispiel 4

Keramikformkörper mit der gleichen Zusammensetzung wie in Probe 18 des Beispiels 1 wurden 4 h bei 1320 °C in einer Atmosphäre aus 90% N_2 und 10% H_2 gesintert. Dann wurden 1,5 mg Cu_2O /g Probe oder 2 mg B_2O_3 /g Probe auf die jeweiligen Proben aufgebracht, und die überzogenen Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen, wie in Tabelle 5 gezeigt, 2 h wärmebehandelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5. Die Proben 301 bis 307 waren mit Cu_2O und die Proben 308 bis 318 mit B_2O_3 überzogen.

Tabelle 4

Zusammen- setzung	Probe	Aufgebrachte Cu_2O -Menge (mg/g Probe)	Scheinbare Dielektrizitäts- konstante	tan δ (%)		Kapazitätsänderungsrate mit der Temperatur (%)	
				10 kHz	100 kHz	-25 ~ 20 °C	20 ~ 85 °C
18	201	0,05	1500	0,73	1,16	2,7	-2,6
18	202	0,1	1750	0,32	0,49	2,5	-2,5
18	203	1,5	1700	0,25	0,30	2,5	-2,5
18	204	2,5	1650	0,40	0,67	2,4	-2,3
18	205	5	1700	0,88	1,42	2,1	-2,0
24	206	0,05	1050	0,85	1,33	2,9	-2,7
24	207	0,1	1250	0,41	0,57	2,6	-2,5
24	208	1,5	1100	0,55	0,77	2,3	-2,5
24	209	2,5	1000	0,62	0,83	2,3	-2,2

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Zusammen- setzung	Probe	Aufgebrachte Cu ₂ O-Menge (mg/g Probe)	Scheinbare Dielektrizitäts- konstante	tan δ (%)		Kapazitätsänderungsrate mit der Temperatur (%)	
				10 kHz	100 kHz	-25 ~ 20 °C	20 ~ 85 °C
24	210	5	1200	1,05	1,72	2,0	-1,9
28	211	0,05	2000	0,70	1,05	6,5	-6,2
28	212	0,1	2400	0,31	0,45	6,2	-6,0
28	213	1,5	2200	0,25	0,27	6,1	-6,3
28	214	2,5	1900	0,37	0,65	6,0	-6,0
28	215	5	2300	0,80	1,22	5,9	-5,6
29	216	0,05	1700	0,86	1,35	5,6	-5,3
29	217	0,1	1850	0,48	0,61	5,3	-5,1
29	218	1,5	1750	0,39	0,80	5,2	-4,8
29	219	2,5	1600	0,53	0,89	5,2	-4,8
29	220	5	1750	1,07	1,69	5,0	-4,5
13	221	0,1	1500	0,89	1,34	2,7	-2,5
18	222	0,3	1600	0,42	0,57	2,6	-2,5
18	223	2	1550	0,30	0,46	-2,6	-2,5
18	224	6	1300	0,52	0,85	-2,9	-2,6
18	225	10	1200	1,55	2,18	-2,9	-2,7

Proben 221 bis 225 waren mit Bi₂O₃ überzogen

Tabelle 5

Probe	Temperatur der Wärmebehandlung (°C)	Scheinbare Dielektrizitäts- konstante	tan δ (%)		Kapazitätsänderungsrate mit der Temperatur (%)	
			10 kHz	100 kHz	-25° ~ 20 °C	20° ~ 85 °C
301	950	3750	2,55	3,76	2,4	-2,4
302	1000	2100	0,45	0,87	2,4	-2,2
303	1050	1800	0,25	0,29	2,5	-2,4
304	1100	1600	0,27	0,33	2,5	-2,5
305	1150	1450	0,43	0,73	2,5	-2,4
306	1200	1250	0,67	0,95	2,7	-2,5
307	1250	800	1,44	2,25	2,7	-2,7
308	900	4050	1,92	2,71	2,6	-2,5
309	950	2900	0,53	0,96	2,6	-2,4
310	1000	2450	0,47	0,78	2,5	-2,4
311	1100	1500	0,35	0,48	2,6	-2,5
312	1200	1100	0,53	0,71	2,7	-2,6
313	1250	900	0,76	1,10	2,9	-2,6

Wie der Tabelle 5 klar zu entnehmen ist, ist der Diffusionstemperaturbereich von Cu₂O geringfügig verschieden von dem von B₂O₃, das heisst, der erstere ist 1000 bis 1200 °C und der letztere 950 bis 1200 °C.

Wie der vorstehenden Erklärung klar zu entnehmen ist, kann eine Materialzusammensetzung für Halbleiterkeramikkondensatoren, die sich zur Herstellung eines miniaturisierten Kondensators mit ausgezeichneten Kapazitäts/Tempera-

50 tur-Eigenschaften eignen, nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden.

Was die Diffusionsschicht zur Umwandlung der kristallinen Grenzschicht der Halbleiterkeramik in einen Isolator betrifft, können Cu₂O oder B₂O₃ nicht nur allein, sondern auch in Form eines Gemischs aufgebracht und diffundiert werden. Der Isolierwiderstand der Sperrschicht in den in den Beispielen erhaltenen Halbleiterkeramiken beträgt stets 10¹¹ Ω oder darüber.