

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

86375

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.05.73 (P. 162829)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.02.74

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1979

**MKP C04b 35/46
 H01b 3/12**

**Int. Cl.² C04B 35/46
 H01B 3/12**

Twórcy wynalazku: Józef Sroka, Krystyna Prohaska

**Uprawniony z patentu : Zakłady Ceramiki Radiowej, Zakład
Doświadczalno-Badawczy Ceramiki
Elektronicznej, Warszawa (Polska)**

Sposób wytwarzania dielektryka ceramicznego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dielektryka ceramicznego przeznaczonego do produkcji kondensatorów typu II charakteryzujących się małymi zmianami pojemności w szerokim zakresie temperatur, oraz do produkcji płytek podłożowych dla potrzeb elektroniki.

Pod względem właściwości elektrycznych wyróżnia się dwie podstawowe grupy dielektryków ceramicznych do produkcji kondensatorów. Do pierwszej grupy należą dielektryki o niewielkiej, liniowej zmianie przenikalności elektrycznej pod wpływem temperatury, oraz małej wartości przenikalności elektrycznej wynoszącej od 6 do 300, a w szczególnych przypadkach najwyżej do 600. Do drugiej grupy zalicza się dielektryki o przenikalności elektrycznej od 800 do kilkunastu tysięcy i nieliniowym jej przebiegu w funkcji temperatury. Dielektryki te charakteryzują się stosunkowo dużymi zmianami przenikalności elektrycznej w szerokim zakresie temperatur, które wynoszą od $\pm 15\%$ do $\pm 80\%$ dla zakresu temperatur od -40 do $+85^{\circ}\text{C}$.

W ostatnich latach znacznie wzrosły wymagania przemysłu elektronicznego stawiane podzespołom ceramicznym, szczególnie pod względem niezawodności pracy w szerokim zakresie temperatur i w zaostrzonych warunkach klimatycznych. Do niedawna wystarczającym zakresem pracy kondensatora był zakres od -40 do $+85^{\circ}\text{C}$, natomiast aby sprostać wymaganiom dnia dzisiejszego, konieczne jest rozszerzenie zakresu temperatury pracy od -60 do co najmniej $+100^{\circ}\text{C}$, nie pogarszając jednocześnie w niczym pożądaných właściwości kondensatorów ceramicznych.

Dielektryki ceramiczne wytwarzane na bazie tytanianu baru charakteryzują się stosunkowo dużymi zmianami przenikalności elektrycznej, stratności dielektrycznej oraz rezystancji izolacji w szerokim zakresie temperatur. Sposób wytwarzania tych dielektryków jest znany z patentów: RFN — 980 100, USA — 2 948 628, USA — 2 961 327. Jednakże zastosowanie kondensatorów, produkowanych z dielektryków o dużej zmianie pojemności w funkcji temperatury, jest znacznie ograniczone. W ostatnim dziesięcioleciu opracowano wiele metod ograniczających zmiany przenikalności elektrycznej dielektryków pod wpływem zmian temperatury, poprzez wprowadzanie do tytanianu baru dodatków modyfikujących jego właściwości. Świadczą o tym patenty USA — 3 340 074, RFN — 1 104 882, USA — 2 992 929, USA — 3 103 441, USA — 3 103 440, USA — 3 089 779. Patenty RFN — 1 104 882 oraz USA — 2 992 929 podają, że wyjątkowo stabilne dielektryki w szerokim zakresie temperatur, bo od -60°C do $+120^{\circ}\text{C}$ i o stosunkowo wysokich wartościach przenikalności

elektrycznej uzyskuje się wprowadzając do tytanianu baru takie związki modyfikujące jego właściwości, jak: $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$, $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{CdBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Zasadniczą wadą tych dielektryków są bardzo wysokie straty dielektryczne wynoszące $(40-100) \times 10^{-1}$ przy częstotliwości prądu 1 kHz. Tak wysokie straty dyskwalifikują ich przydatność dla szerszych zastosowań. Ponadto wyżej wymienione modyfikatory właściwości elektrycznych tytanianu baru powstają na ogół w drodze skomplikowanego procesu technologicznego, co stanowi poważną niedogodność podczas wytwarzania dielektryków ceramicznych.

Znacznie prostsze pod względem technologicznym są dielektryki, które zamiast skomplikowanych związków chemicznych, zawierają tlenki jako modyfikatory tytanianu baru. Sposoby wytwarzania dielektryków na bazie tytanianu baru modyfikowanego tlenkami omawia patent USA — 3 103 440. Dielektryk ten składa się z tytanianu baru 95–97%, tlenku bizmutowego 0,5–3% oraz z dwutlenku cyrkonu w ilościach 1–3%.

Sposób wytwarzania dielektryka według patentu USA — 1 103 440 jest znacznie utrudniony ze względu na zawartość dwutlenku cyrkonu, który jest związkiem bardzo twardym i dlatego wymaga długotrwałego, intensywnego mielenia. A ponadto kształtki dielektryczne wykonane zgodnie z patentem mają stosunkowo niewielkie przenikalności elektryczne wynoszące od 850 do 1050.

Celem wynalazku jest opracowanie prostego technologicznego sposobu wytwarzania kształtek dielektrycznych mających wysoką przenikalność elektryczną i charakteryzujących się niewielką zmianą przenikalności elektrycznej w szerokim zakresie temperatur, wysoką wytrzymałością elektryczną, wysoką rezystywnością, małymi stratami dielektrycznymi i małymi zmianami podstawowych parametrów elektrycznych w procesie starzenia. Cel ten został osiągnięty przez modyfikowanie tytanianu baru tlenkiem bizmutowym oraz dwutlenkiem cyny.

Istota wynalazku polega na dodaniu do 80–90 części wagowych tytanianu baru 4–9 części wagowych tlenku bizmutu oraz 4–9 części wagowych tlenku cyny, po czym zestaw miele się, miesza z plastyfikatorem, a następnie z tworzywa formuje kształtki dielektryczne w postaci płytek lub rurek i wypala się je w temperaturze 1200–1400°C.

W celu obniżenia temperatury wypalania kształtek ceramicznych oraz zagwarantowania powtarzalności otrzymywania zbliżonych parametrów elektrycznych w kolejnych produkowanych partiach, do zestawu korzystnie wprowadza się minimalne do 2 części wagowych ilości mineralizatorów w postaci materiałów ilastych, takich jak kaolin lub krzemionka.

W zależności od wymagań, które ma spełniać kondensator ceramiczny lub płytka podłożowa, składniki tworzywa miesza się w różnych proporcjach. Wypalanie kształtek korzystnie przeprowadza się w atmosferze utleniającej.

Przykładowe składy tworzywa w częściach wagowych:

Nr tworzywa	BaTiO_3	Bi_2C_3	SnO_2	Kaolin
1	85–90	4–7	4–7	0–2
2	80–85	7–9	7–9	0–2

W przypadku wytwarzania kształtek dielektrycznych do produkcji kondensatorów ceramicznych, wyżej podany zestaw miele się, najkorzystniej w ośrodku wodnym, do uziarnienia poniżej 10 mikronów, a następnie suszy się, zarabia z plastyfikatorem, formuje i wypala.

Natomiast podczas produkcji kształtek dielektrycznych w postaci płytek podłożowych dla potrzeb elektroniki, po zmieleniu i wysuszeniu związków chemicznych, zestaw spieka się w temperaturze 1050–1200°C, po czym ponownie miele go się, zarabia z plastyfikatorem na masę lejną i wytwarza płytki, które wypala się.

Temperatura wypalania kształtek dielektrycznych jest uzależniona od zawartości poszczególnych składników w tworzywie, i tak dla zawartości tlenku cyny około 9 części wagowych a tlenku bizmutu około 9 części wagowych wynosi około 1200°C, natomiast zmniejszenie ilości tlenków w tworzywie do około 4 części wagowych tlenku bizmutu i 4 części wagowych tlenku cyny powoduje wzrost temperatury wypalania do 1400°C.

Kształtki dielektryczne wykonane sposobem według wynalazku mają stosunkowo stałą dielektryczną, wynosi ona dla tworzywa nr 1 1350÷1600, dla tworzywa nr 2 1000÷1200. Względna zmiana przenikalności w zakresie temperatur od –60 do +85°C nie przekracza $\pm 10\%$ dla tworzywa Nr 1 i 5% dla tworzywa Nr 2. Pozostałe najważniejsze parametry elektryczne kształtek, uwidocznione w tabeli, to, mały współczynnik stratności ($\text{tg}\delta$), stosunkowo duża oporność (ρ) i wytrzymałość elektryczna umożliwiającą wykonanie kształtek o podwyższonych napięciach pracy.

Nr tworzywa	tgδ ($\times 10^{-4}$)		ρ om x cm	U_p kV/mm
	+20°C	+85°C		
1	120÷160	100÷140	10^{12}	6÷7
2	80÷100	60÷80	10^{13}	6÷7

Ze względu na prosty technologicznie sposób wytwarzania oraz parametry elektryczne kształtek dielektrycznych wykonanych sposobem według wynalazku znajdują one szerokie zastosowanie w produkcji wysokiej klasy kondensatorów ceramicznych oraz płytek podłożowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dielektryka ceramicznego w postaci kształtek na kondensatory, otrzymywanego na bazie tytanianu baru modyfikowanego tlenkami, z n a m i e n n y t y m, że do 80–90 części wagowych tytanianu baru i 4–9 części wagowych tlenku bizmutu dodaje się 4–9 części wagowych tlenku cyny, zestaw miele się, miesza z plastyfikatorem, a następnie z tworzywa formuje się kształtki dielektryczne w postaci płytek lub rurek i wypala się je w temperaturze 1200–1400°C.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do 80–90 części wagowych tytanianu baru i 4–9 części wagowych tlenku bizmutu dodaje się 4–9 części wagowych tlenku cyny, zestaw miele się, spieka w temperaturze 1050–1200°C, po czym ponownie miele się, a następnie miesza z plastyfikatorem i formuje się z tworzywa jednolitą warstwę dielektryka, którą suszy się i wypala.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że do zestawu dodaje się kaolin lub krzemionkę w ilościach do 2 części wagowych.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że zestaw miele się w ośrodku wodnym do uziarnienia poniżej 10 mikronów, a następnie suszy się.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces wypalania kształtek prowadzi się w atmosferze utleniającej.