

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **87400895.6**

⑤① Int. Cl.⁴: **H 01 C 7/04**

㉔ Date de dépôt: **17.04.87**

③① Priorité: **25.04.86 FR 8606026**

④③ Date de publication de la demande:
28.10.87 Bulletin 87/44

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE DE FR GB**

⑦① Demandeur: **COMPAGNIE EUROPEENNE DE
COMPOSANTS ELECTRONIQUES LCC**
50, rue Jean -Pierre Timbaud B.P. 301
F-92402 Courbevoie (FR)

⑦② Inventeur: **Carnet, Roland**
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Lagrange, Alain
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Caffin, Jean-Pierre
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

Rousset, Abel
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

⑦④ Mandataire: **Ruellan-Lemonnier, Brigitte et al**
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine
F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Compositions pour thermistances à coefficient de température négatif.**

⑤⑦ La présente invention concerne une composition pour thermistances CTN à base d'oxydes comportant au moins quatre cations tels que le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et un élément choisi parmi le baryum (Ba), le strontium (Sr) et le calcium (Ca).

Avec cette composition, on peut obtenir des thermistances de faible résistivité présentant une bonne stabilité au vieillissement.

Description

COMPOSITIONS POUR THERMISTANCES A COEFFICIENT DE TEMPERATURE NEGATIF.

La présente invention concerne des compositions pour thermistances à coefficient de température négatif, plus particulièrement des compositions pour thermistances à coefficient de température négatif présentant une faible résistivité, cette résistivité étant stable dans le temps.

Parmi les compositions pour thermistances à coefficient de température négatif à base d'oxydes semiconducteurs, dénommées thermistances CTN, actuellement disponibles sur le marché, certaines comportent au moins deux types de cations, ceux du manganèse et du nickel, ces compositions étant obtenues en utilisant de l'oxyde de manganèse, le plus souvent sous la forme Mn_3O_4 , et de l'oxyde de nickel, le plus souvent sous la forme NiO. Toutefois, les thermistances de ce type présentent une résistivité comprise entre 1 000 $\Omega \cdot cm$ et 100 000 $\Omega \cdot cm$.

Il est connu, pour abaisser la résistivité, d'ajouter au système Mn-Ni ci-dessus, l'élément cuivre. Cet élément Cu est ajouté le plus souvent dans la composition sous forme d'oxyde de cuivre CuO. On obtient dans ce cas une résistivité inférieure à 25 $\Omega \cdot cm$ pour une concentration atomique en cuivre d'environ 10 %, la résistivité diminuant lorsqu'on augmente la teneur en cuivre. Toutefois, comme représenté sur les courbes de vieillissement 2 et 3 de la figure 1, la résistivité de cette composition n'est pas stable dans le temps. Ainsi, pour un système comportant en pourcentage atomique 78 % de Mn, 12 % de Ni et 10 % de Cu, on obtient au bout de 500 heures, une variation de résistance $\Delta R/R > 15 \%$ et pour un système comportant en pourcentage atomique 63 % de Mn, 22 % de Ni et 15 % de Cu, on obtient au bout de 500 heures, une variation de résistance $\Delta R/R$ d'environ 8 %, les essais ci-dessus ayant été réalisés à 125°C, les thermistances n'étant pas mises sous tension.

La présente invention a donc pour but de remédier à cet inconvénient en proposant de nouvelles compositions pour thermistances CTN de faible résistivité, à savoir inférieure à 25 $\Omega \cdot cm$ avec une résistivité de stabilité élevée dans le temps à une température d'environ 125°C.

En conséquence, la présente invention a pour objet une composition pour thermistances CTN à base d'oxydes caractérisée en ce qu'elle comporte 100 % en pourcentage atomique d'au moins quatre éléments : le manganèse, le nickel, le cuivre et un élément choisi parmi le baryum, le calcium et le strontium.

En effet, la demanderesse s'est aperçue, suite à de nombreux essais, que le fait d'ajouter des ions baryum ou strontium, au système Mn-Ni-Cu connu, bien qu'augmentant légèrement la résistivité de la thermistance, permettait d'obtenir une variation $\Delta R/R$ de la résistivité dans le temps $\leq 3 \%$ au bout de 1000 heures, comme on le voit clairement sur la courbe de vieillissement 1 de la figure 1 qui correspond à un ajout de baryum. D'autre part, le calcium diminue aussi la résistivité électrique tout en donnant des résultats encore satisfaisants quant à la variation dans le temps $\Delta R/R$ de la résistivité.

Selon un premier mode de réalisation, la composition conforme à la présente invention comporte 40 à 67,6 % en pourcentage atomique de manganèse, 20 à 33 % en pourcentage atomique de nickel, 12 à 20 % en pourcentage atomique de cuivre et 0,4 à 7 % en pourcentage atomique d'un élément choisi parmi le baryum ou le strontium.

Selon un second mode de réalisation, utilisant du calcium, la composition conforme à la présente invention comporte 45 à 67,2 % en pourcentage atomique de manganèse, 20 à 33 % en pourcentage atomique de nickel, 12 à 20 % en pourcentage atomique de cuivre et 0,8 à 2 % en pourcentage atomique de calcium.

Le pourcentage de l'élément choisi parmi le baryum, le calcium et le strontium a été choisi de manière à obtenir une résistivité inférieure à environ 25 $\Omega \cdot cm$ avec une variation $\Delta R/R \leq 3 \%$ au bout d'environ 1000 heures. En fait, c'est le rapport du pourcentage de l'élément sur le pourcentage de cuivre qui doit être ajusté pour obtenir une résistivité donnée avec une variation $\Delta R/R$ donnée car, comme mentionné ci-dessus, en augmentant le pourcentage de l'élément choisi parmi le baryum ou le strontium, on augmente la résistivité de la thermistance alors qu'en augmentant le pourcentage de cuivre, on diminue la résistivité de la thermistance. Par contre, le calcium diminue la résistivité électrique. Toutefois, le pourcentage de cuivre doit être limité à 20 % pour éviter des problèmes de frittage. D'autre part, pour un pourcentage de cuivre inférieur à 12 %, le pourcentage de vieillissement souhaité ne peut être obtenu.

De plus, un pourcentage de baryum, de calcium ou de strontium inférieur à ceux indiqués précédemment ne permet pas d'obtenir la stabilité souhaitée.

Le taux de nickel a été choisi en tenant compte du fait que, dans un système manganèse-nickel, la résistivité diminue avec une augmentation du taux de nickel en passant par un minimum à un taux de nickel de 22 % en pourcentage atomique et qu'au-delà de ce point, la résistivité réaugmente avec la teneur en nickel, comme représenté sur la courbe de la figure 2.

En fait, la teneur en nickel sera comprise entre 20 et 33 %, la limite supérieure étant déterminée par le procédé de fabrication utilisé. En effet, dans le cas d'un procédé classique par mélange de poudre, la teneur en nickel ne doit pas dépasser 24 % si l'on veut obtenir la résistivité souhaitée. Dans le cas d'un procédé par voie chimique, le pourcentage atomique de Ni peut être de 33 % tout en donnant de bons résultats.

Selon une autre caractéristique de la présente invention, les ions manganèse sont amenés sous forme d'oxyde de manganèse, les ions nickel sous forme d'oxyde de nickel, les ions cuivre sous forme d'oxyde de cuivre et les ions baryum sous forme de sel ou d'oxyde de baryum. De préférence, l'oxyde de manganèse sera sous la forme MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ou d'un mélange de ces éléments, l'oxyde de nickel sous la forme NiO,

l'oxyde de cuivre sous la forme CuO , Cu_2O , le sel ou l'oxyde de baryum sous la forme BaSO_4 , BaNO_3 , BaCO_3 , le sel ou l'oxyde de calcium sous la forme CaSO_4 , CaNO_3 , CaCO_3 , le sel ou l'oxyde de strontium sous la forme SrSO_4 , SrNO_3 , SrCO_3 . Toutefois, d'autres types d'oxydes ou sels peuvent être envisagés.

En fait, les thermistances CTN présentant les compositions données ci-dessus sont réalisées en utilisant une technique de poudre connue en soi qui consiste à mélanger les poudres d'oxydes dans un mélangeur broyeur, à les sécher, à les tamiser et à les presser sous forme de disque de manière connue, puis à les soumettre à un frittage à une température comprise de préférence entre 1180°C et 1250°C , le frittage étant réalisé de préférence par un palier d'au moins une heure.

Comme cela sera expliqué de manière plus détaillée ci-après, la température de frittage est importante dans le cadre de la présente invention pour obtenir une bonne stabilité de la résistivité dans le temps.

Selon un autre mode de réalisation, les thermistances CTN présentant les compositions données ci-dessus sont obtenues par voie chimique, c'est-à-dire en chauffant un oxalate mixte de manganèse, nickel, cuivre et baryum ou strontium ou calcium, ou un hydrate dudit oxalate, dans une atmosphère constituée par un mélange d'un gaz inerte et d'oxygène ayant une pression partielle d'oxygène réduite à la température de décomposition de l'oxalate, l'on maintient la température jusqu'à décomposition complète de l'oxalate, l'on chauffe le produit obtenu en atmosphère inerte à une température comprise entre 420°C et 800°C pendant un temps suffisant pour obtenir des particules ayant les dimensions de la surface spécifique souhaitées, puis l'on transforme les compositions particulières en céramique selon les méthodes usuelles.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture des tableaux ci-après donnant les résultats d'essais réalisés sur diverses compositions conformes à la présente invention.

Les essais 1 à 10 du tableau I et ceux des autres tableaux ont été réalisés sur des thermistances préparées en utilisant le même procédé, à savoir un procédé classique de préparation de céramique. Seules les proportions entre les divers composants ou la température de frittage ont été modifiées comme cela sera expliqué dans chaque tableau. Les essais 11 et 12 du tableau I ont été réalisés en utilisant le procédé par voie chimique.

Ainsi, dans le premier cas, chaque thermistance a été préparée de manière classique. Des poudres de Mn_3O_4 , NiO , CuO et BaCO_3 ou SrCO_3 ou CaCO_3 incorporées selon des proportions déterminées de manière à ce que les pourcentages atomiques des ions Mn, Ni, Cu et Ba ou Sr ou Ca soient conformes à la présente invention ont été mélangées et broyées par voie liquide (eau) dans un broyeur contenant des billes de zircone, par exemple dans un broyeur "Turbula". Le broyage a été réalisé pendant environ deux heures. Une solution contenant un liant d'alcool polyvinylique est ajoutée à la barbotine durant 1/4 heure. La composition ainsi obtenue a été séchée en étuve à 120°C , puis tamisée à travers un tamis de 315 microns. La composition ainsi tamisée a été pressée sous forme de disques en utilisant une machine hydraulique de type connu sous une pression comprise entre 3 et 4 tonnes/cm². Les disques ainsi obtenus sont frittés à une température comprise entre 1180°C et 1250°C , avec un temps de palier d'une durée totale d'une heure. La température de frittage est choisie en fonction de la teneur en cuivre, de manière à obtenir une résistivité et un ratio $\Delta R/R$ correspondant à ceux fixés.

Dans le cas de la voie chimique, les poudres sont élaborées de la manière suivante : les oxalates de manganèse, de nickel, de cuivre et de baryum sont mélangés dans les proportions correspondant aux formules indiquées dans le tableau I, exemples 11 et 12. L'oxalate mixte obtenu est décomposé thermiquement à 700°C . La poudre est mise en forme de manière identique au procédé par poudre précédemment décrit. Les disques ainsi obtenus sont frittés à une température de 1180°C pendant deux heures.

Les disques sont alors recouverts d'électrodes en argent de manière connue et traités thermiquement à 550°C .

Pour étudier le vieillissement des différentes pièces, celles-ci sont placées dans une enceinte à $125^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ sans application de tension, la résistivité des pièces est mesurée sous un courant de 5mA.

Le tableau I ci-après donne l'influence du taux de baryum sur une composition contenant 15 % de Cu et 22 % de Ni.

TABLEAU I

N°	Composition de l'échantillon % atomique				$\rho_{\Sigma}, \text{cm}^3$	B (°K)	Vieillessement (125°C) $\Delta R/R$ (%)			
	Mn	Ni	Cu	Ba			24h	100h	500h	1000h
1	63	22	15	0	4,65	2470	5,4	7,4	8,2	8,2
2	62,8	22	15	0,2	4,80	2480	2,3	4,1	8,1	9,2
3	62,6	22	15	0,4	4,90	2500	0,7	1,5	1,9	1,9
4	62,4	22	15	0,6	4,95	2550	0,9	1,2	1,5	1,9
5	62,2	22	15	0,8	4,95	2580	0,8	1,4	1,7	2,0
6	62	22	15	1	4,95	2590	1,1	1,4	2,0	2,0
7	61,8	22	15	1,2	4,95	2600	0,8	1,3	1,6	1,9
8	61,6	22	15	1,4	4,95	2570	1,1	1,7	1,7	2,2
9	61	22	15	2	4,95	2570	1,1	1,7	1,7	2,0
10	59,7	22	15	3,3	4,95	2560	1,0	1,5	1,8	1,8
11	43,8	33	22	1,2	5,20	1390	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
12	50,8	33	15	1,2	5,25	2020	1,2	1,9	2,8	

Echantillons
préparés
par "poudre"

Echantillons
préparés
par voie chimique

D'après le tableau I, on observe que le fait de doper le système Mn-Ni-Cu avec du baryum augmente la densité d'environ 10 %. Toutefois, la densité ne varie presque pas avec la teneur en baryum puisque, à partir

d'une teneur en baryum de 0,6 % en concentration atomique, elle reste constante.

D'autre part, comme mentionné ci-dessus, la résistivité croît légèrement avec la teneur en baryum pour une teneur en cuivre constante. De plus, la stabilité des céramiques contenant du baryum est nettement améliorée puisqu'avec une teneur en baryum de 0,4 %, on obtient au bout de 1000 heures une variation relative de la résistance de 1,9 %.

Le tableau II représente l'influence du pourcentage de cuivre lorsque le pourcentage de baryum est de 1,6 % et celui du nickel de 22 %.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU II

N°	Composition de l'échantillon % atomique				$\rho_{25} \text{ cm}$	$B \text{ (}^\circ K)$	Vieillessement (125°C) $\Delta R/R \text{ (}\%)$			
	Mn	Ni	Cu	Ba			24h	100h	500h	1000h
20	56,4	22	20	1,6	4,95	15	1,3	1,7	2,5	3,0
21	61,4	22	15	1,6	4,95	15	1,2	1,9	2,5	2,5
22	63,4	22	13	1,6	4,95	19	1,0	1,5	2,3	2,3
23	62,4	22	12	1,6	4,95	22	0,8	1,4	2,2	2,5
24	65,4	22	11	1,6	4,80	23	3,5	4,6	6,2	6,7
25	68,4	22	8	1,6	4,70	35	4,9	6,4	8,9	10,1
26	72,4	22	4	1,6	4,55	196	6,7	6,0	6,0	5,1
27	73,4	22	3	1,6	4,45	288	4,6	3,9	3,5	3,0
28	76,4	22	0	1,6	4,25	1980	0,7	0,7	0,7	0,7

D'après le tableau II, on voit que pour une teneur en baryum de 1,6 % la teneur en cuivre peut descendre jusqu'à 12 % pour obtenir un bon vieillissement. Au-dessous de cette concentration, le vieillissement est de

6,2 % à 500 heures. D'autre part, on remarque qu'un vieillissement acceptable peut être aussi obtenu pour une teneur en cuivre de 3 %, mais dans ce cas la résistivité est de 288 Ω .cm avec une densité de la thermistance de 4,45.

Le tableau III représente l'influence de la température de frittage sur certaines compositions du type de celles essayées dans le tableau II.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

TABLEAU III

N°	Composition de l'échantillon %				T de frittage (°C)	d g/cm ³	$\rho_{25} \text{ cm}$	Vieillessement (125°C) $\Delta R/R$ (%)			
	Mn	Ni	Cu	Ba				24h	100h	500h	1000h
28	76,4	22	0	1,6	1130 1185 1230 1310	3,35 4,25 4,20 4,85	3950 1230 1020 2700	- 0,2 0,7 1,7 0,3	0,1 0,7 2,1 0,4	0,3 0,7 2,3 0,5	0,3 0,7 3,1 0,7
26	72,4	22	4	1,6	1130 1185 1230 1310	3,5 4,55 4,60 4,85	530 196 116 200	- 3,2 6,7 5,2 7,4	- 4,2 6,0 5,1 8,1	- 3,8 5,8 5,7 8,5	- 3,8 5,1 5,6 8,6
25	68,4	22	8	1,6	1130 1185 1230 1310	3,95 4,70 4,70 4,80	78 35 36 54	6,8 4,9 2,5 2,3	7,5 6,4 4,1 3,3	8,9 8,9 7,0 4,0	9,2 10,1 8,0 4,3
21	61,4	22	15	1,6	1130 1185 1230 1310	4,30 4,95 4,95 4,95	10,0 12,0 14,3 18,0	24,0 1,7 1,5 1,7	28,0 1,7 1,8 2,0	30,2 2,0 2,4 2,7	31 2,5 2,7 3,0

Les tableaux IV et V sont identiques au tableau I et représentent respectivement l'influence du taux de strontium et du taux de calcium sur les caractéristiques électriques des thermistances CTN élaborées à partir

du système Mn, Ni, Cu. Dans ces tableaux, les thermistances sont obtenues en utilisant une technologie de poudre.

D'après les tableaux, on voit que le strontium donne des résultats sensiblement équivalents à ceux du baryum tandis que le calcium donne un moins bon vieillissement, mais diminue la résistivité électrique.

TABLEAU IV

Pourcentage atomique				d (g/cm ³)	ρ (Ω.cm)	B(°K)	Vieillessement (125°C) %			
Mn	Ni	Cu	Sr				24h	100h	500h	750h
63,0	22,0	15,0	0,0	4,60	11	2440	7,3	10,3	12,1	12,2
62,8	22,0	15,0	0,2	4,80	12	2430	1,4	2,0	2,3	2,8
62,7	22,0	15,0	0,3	4,85	13	2490	1,0	1,4	1,8	2,1
62,3	22,0	15,0	0,7	4,95	13	2510	1,0	1,4	1,9	2,2
61,6	22,0	15,0	1,4	5,00	13	2480	1,5	2,2	2,9	3,3
60,9	22,0	15,0	2,1	5,00	14	2500	2,1	2,6	3,6	4,0

TABLEAU V

Pourcentage atomique				d (g/cm ³)	ρ (Ω.cm)	B(°K)	Vieillessement (125°C) %			
Mn	Ni	Cu	Ca				24h	100h	500h	750h
63,0	22,0	15,0	0,0	4,65	12	2480	2,7	5,4	6,1	7,1
62,8	22,0	15,0	0,2	4,75	9	2330	2,4	4,6	7,2	7,7
62,7	22,0	15,0	0,3	4,70	8	2320	2,2	3,7	8,5	9,5
62,3	22,0	15,0	0,7	4,70	6	2080	2,0	3,0	4,3	5,3
61,6	22,0	15,0	1,4	4,70	6	2010	1,4	1,7	2,5	2,5
60,9	22,0	15,0	2,1	4,70	5	1850	1,5	1,9	3,7	3,9

Revendications

1. Une composition pour thermistances CTN à base d'oxydes caractérisée en ce qu'elle comporte au moins quatre cations tels que le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le cuivre (Cu) et un élément choisi parmi le baryum (Ba), le strontium (Sr) et le calcium (Ca).

5 2. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte 40 à 67,6 % en pourcentage atomique de manganèse, 20 à 33 % en pourcentage atomique de nickel, 12 à 20 % en pourcentage atomique de cuivre et 0,4 à 7 % en pourcentage atomique d'un élément choisi parmi le baryum ou le strontium.

10 3. Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte 45 à 67,2 % en pourcentage atomique de manganèse, 20 à 33 % en pourcentage atomique de nickel, 12 à 20 % en pourcentage atomique de cuivre et 0,8 à 2 % en pourcentage atomique de calcium.

4. Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le manganèse est amené sous forme d'oxyde de manganèse, le nickel sous forme d'oxyde de nickel, le cuivre sous forme d'oxyde de cuivre et le baryum, le strontium ou le calcium sous forme de sel.

15 5. Une composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'oxyde de manganèse est sous la forme MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , l'oxyde de nickel sous la forme NiO , l'oxyde de cuivre sous la forme CuO , Cu_2O , le sel de baryum sous la forme $BaCO_3$, $BaSO_4$, $BaNO_3$, le sel de calcium sous la forme $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaNO_3$, le sel de strontium sous la forme $SrCO_3$, $SrSO_4$, $SrNO_3$.

20 6. Un procédé de fabrication de thermistances CTN présentant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 qui consiste à mélanger les poudres de la composition, les sécher, les tamiser, les presser sous forme de disque et à soumettre les disques à un frittage, caractérisé en ce que la température de frittage est comprise entre 1180°C et 1300°C.

25

30

35

40

45

50

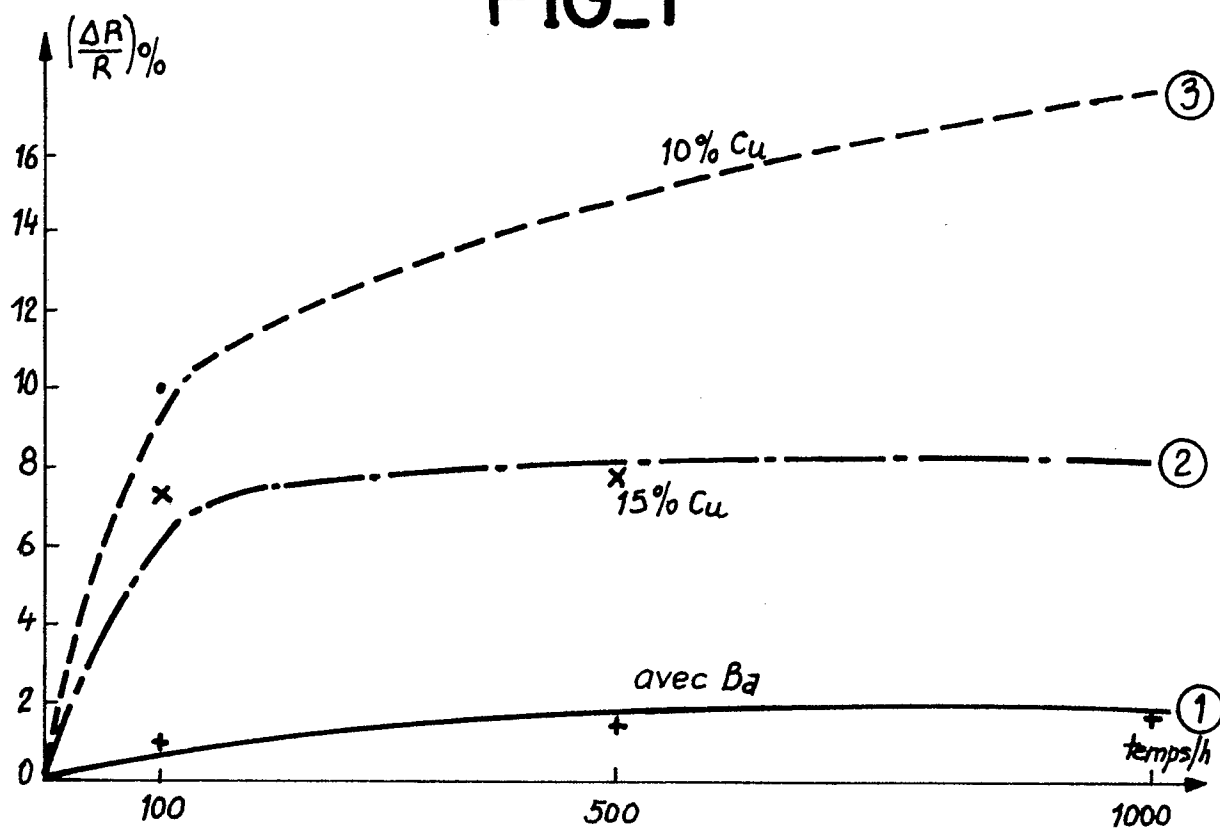
55

60

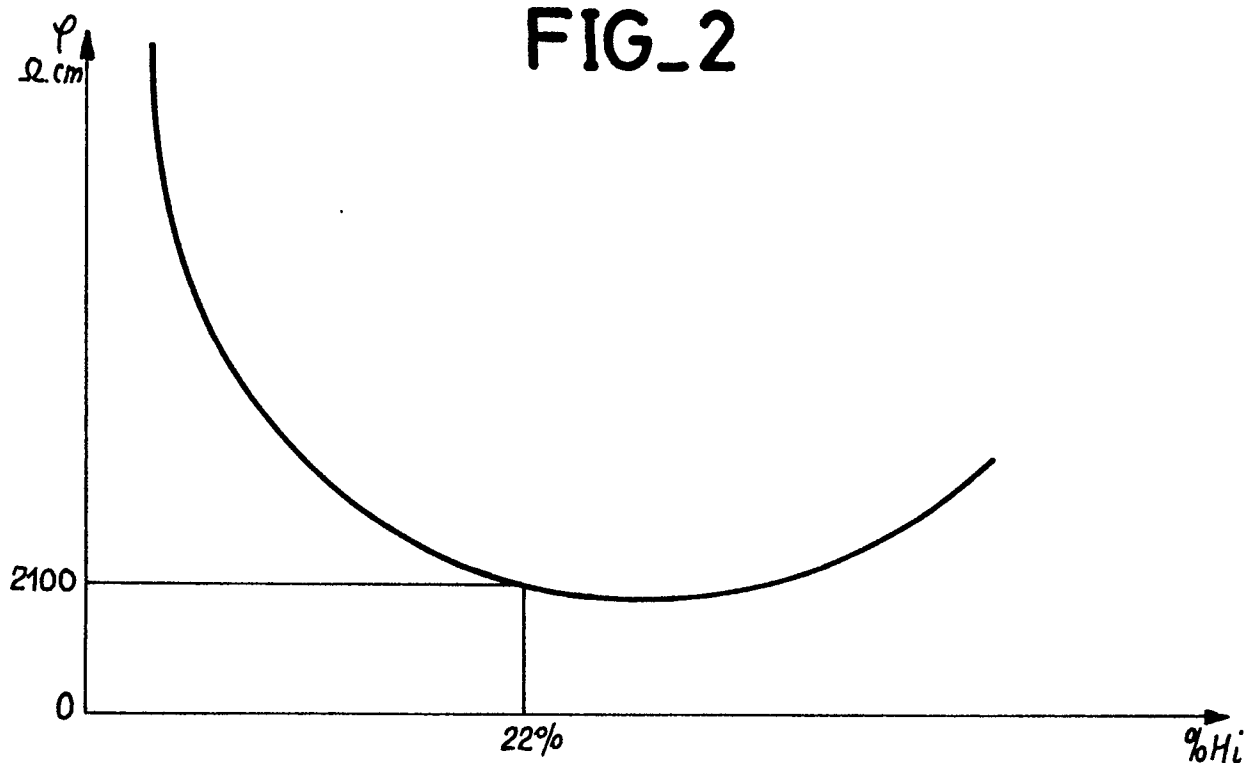
65

FIG_1

0243256



FIG_2





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 87 40 0895

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	BE-A- 475 405 (WESTERN ELECTRIC CO., INC.)		H 01 C 7/04
A	EP-A-0 028 510 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.)		
A	FR-A-1 129 167 (COMPAGNIE GENERALE DE TELEGRAPHIE SANS FIL)		
A	DE-A- 914 748 (WESTERN ELECTRIC CO.)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
			H 01 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13-07-1987	Examineur DECANNIERE L. J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		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	