

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 638 910 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94110754.2**

51 Int. Cl.⁸: **H01C 7/04**

22 Anmeldetag: **11.07.94**

30 Priorität: **13.08.93 DE 4327285**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.95 Patentblatt 95/07

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

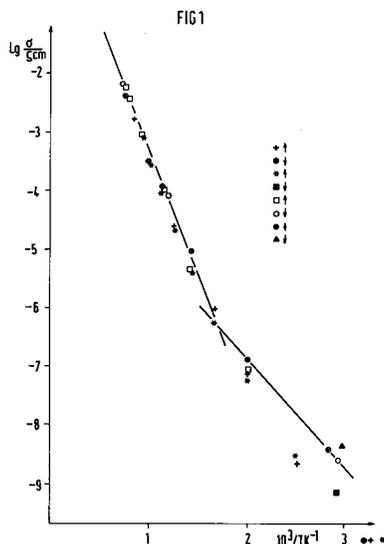
71 Anmelder: **SIEMENS MATSUSHITA
COMPONENTS GmbH & CO KG**
Balanstrasse 73,
Postfach 80 17 09
D-81617 München (DE)

72 Erfinder: **Feltz, Adalbert, Prof. Dr. habil.**
Burgeggerstrasse 50
A-8530 Deutschlandsberg (AT)
Erfinder: **Kriegel, Ralph, Dr. rer. nat.**
Neustädter Strasse 22
D-07768 Kahla (DE)
Erfinder: **Schrank, Franz, Dr. Dipl.-Ing.**
Petersbergenstrasse 2
A-8042 Graz (AT)

74 Vertreter: **Fuchs, Franz-Josef, Dr.-Ing. et al**
Postfach 22 13 17
D-80503 München (DE)

54 **Sinterkeramik für stabile Hochtemperatur-Thermistoren und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Sinterkeramik für stabile Hochtemperatur-Thermistoren in Form eines Mangan (IV) und ein basisches Oxid enthaltenden Stoffgemisches.



EP 0 638 910 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sinterkeramik für stabile Hochtemperatur-Thermistoren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer derartigen Sinterkeramik nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bzw. 10.

Beispielsweise aus dem National Technical Report Vol. 34 (4) 24 - 34 (1988) bekannte technische
 5 Lösungen gehen von halbleitenden Oxiden der Übergangselemente und deren Kombinationen aus, die sich auf Patentanmeldungen stützen, z. B. im Fall des Systems Mn-Ni-Cr-Zn-Zr-Si-Oxid gemäß der EP-PS 0 149 681 und der US-PS 4 729 852 und 4 891 158 oder im Fall des Systems Mn-Ni-Cu-Fe-Dr-Oxid gemäß der US-PS 4 324 702. Zur Anwendung gelangen Mehrphasensysteme, ohne daß der Vorteil der Bildung einer einheitlichen Phase angestrebt wird. Der Nennwiderstand R_{25} oder R_{100} eines Thermistors, d. h. der
 10 elektrische Widerstand bei der Temperatur $T = 25^\circ\text{C}$ bzw. 100°C und die für die Empfindlichkeit der Temperaturmessung maßgebliche Materialkonstante B eines Thermistors gemäß der Beziehung

$$R(T) = R_0 \exp(B/T) = R_{25/100} \exp\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \text{ bzw. } \frac{1}{373}\right)$$

15

wird auf der Basis derartiger mehrphasiger Systeme durch eine entsprechende Reaktionsführung im Sinterprozeß auf variable Werte eingestellt, so daß bei einem gegebenen Versatz die Produktion eines bestimmten Sortiments von Thermistoren möglich ist. Diese Verfahrensweise schließt im allgemeinen eine
 20 beträchtliche Streubreite der Daten der Einzelexemplare und insbesondere von Charge zu Charge ein, da die den Thermistor kennzeichnenden elektrischen Parameter je nach dem erreichten Sintergefüge der Keramik verschiedene Werte annehmen. In derartigen realisierten Systemen ist die Gleichgewichtszusammensetzung der Phasen im allgemeinen temperaturabhängig, woraus sich negative Wirkungen auf die zeitliche Stabilität der elektrischen Parameter ergeben.

Es ist gezeigt worden, daß der reinphasige Spinell $\text{MgNi}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$ aufgrund einer energetisch stabilen
 25 Zuordnung der Übergangsmetallkationen zu den Gitterplätzen durch eine relativ hohe B -Konstante von etwa 4.600 K bei zugleich nicht zu geringem Nennwiderstand gekennzeichnet ist. Die Anwendung einer Keramik auf der Basis dieser halbleitenden Verbindung als Hochtemperatur-Thermistor ist in der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 13 631.8 beschrieben. Die Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung neben-
 30 einander vorliegender Phasen entfällt in diesem System beim Aufheizen bis auf etwa 700°C , so daß eine hohe zeitliche Stabilität und Reproduzierbarkeit der elektrischen Parameter erreicht wird. Oberhalb 720°C tritt aufgrund der starken Polarisierung der Oxidionen durch die Mn^{IV} -Kationen Zersetzung unter Sauerstoffabspaltung ein, so daß der Temperaturbereich der Anwendung der halbleitenden Keramik auf der Basis von MgNiMnO_4 begrenzt ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Sinterkeramik mit großer B -Konstante bei zugleich
 35 hoher Einheitlichkeit und Phasenstabilität sowie ein Verfahren zu deren Herstellung anzugeben, um auf einer solchen Basis Thermistoren mit hoher Stabilität und Empfindlichkeit für einen Temperaturbereich bis 1.200°C herstellen zu können.

Die Aufgabe wird bei einer Sinterkeramik sowie einem Verfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Patentanspruchs 1 bzw. 10 gelöst.

Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand entsprechender Unteransprüche.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit den Figuren der
 Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

- 45 Figur 1 ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur einer $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ -Keramik;
- Figur 2 ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur einer Keramik der Zusammensetzung $\text{Sr}_{6,99}\text{Y}_{0,01}\text{Mn}_4\text{O}_{15}$;
- Figur 3 ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur einer Keramik der Zusammensetzung $\text{Sr}_{6,99}\text{La}_{0,01}\text{Mn}_4\text{O}_{15}$; und
- 50 Figur 4 ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur einer Keramik der Zusammensetzung $\text{Sr}_7\text{Mn}_{3,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{15}$.

Der Kern der Erfindung besteht darin, durch den Einbau eines basischen Oxides, insbesondere von Strontiumoxid in Strontiummanganat die Oxidationsstufe +4 des Mangans in der Verbindung $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$
 aufgrund des erhöhten Gehalts an basischem Oxid zu stabilisieren, die Temperatur der Sauerstoffabspaltung
 55 dadurch auf 1.200°C heraufzusetzen und dabei zugleich Temperaturen bis 1.200°C durch Widerstandsmessungen empfindlich bestimmbar zu machen.

Gemäß besonderer Ausführungsformen der Erfindung handelt es sich um eine Sinterkeramik auf der Basis $\text{Sr}_{7-x}\text{M}_x\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ oder $\text{Sr}_7\text{M}_x\text{Mn}_{4-x}\text{O}_{15}$, worin H einen Dotierungsstoff bedeutet, der im erstgenannten

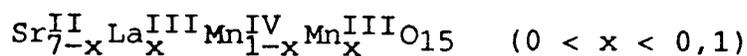
System Yttrium (Y), Lanthan (La) oder ein Element der seltenen Erden und im zweitgenannten System Scandium (Sc), Titan (Ti), Zirkon (Zr), Niob (Nb) oder Tantal (Ta) sein kann.

Der Parameter x ist im Grundsatz größer als Null. Er kann ggf. auch gleich Null sein, wobei im letzteren Fall der Dotierungsstoff entfällt.

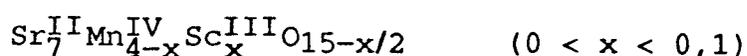
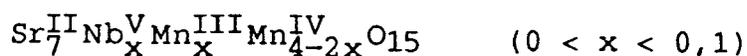
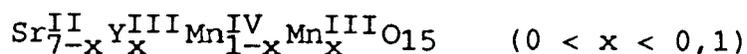
5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Sinterkeramik ist vorgesehen, SrCO_3 und Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 im Molverhältnis der Verbindung $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ in einem wäßrigen Schlicker zu mischen und nach dem Abfiltrieren und Trocknen durch 12-stündiges Erhitzen auf 1.000°C umzusetzen. Nach der Aufbereitung der keramischen Pulvermischung zu einem rieselfähigen Granulat durch Verreiben mit einer 8%-igen Polyvinylalkohol-Lösung und Preßformgebung zu Tabletten, erfolgt die Kontaktierung durch Aufstreichen einer Platin(Pt)-Leitpaste. Die Sinterverdichtung wird zweckmäßig durch Erhitzen auf 1.350°C , mehrstündiges Halten bei 1.550°C und Temperung bei 1.200°C unter Bildung der erfindungsgemäßen Keramik ausgeführt, deren einheitliche Struktur nach einer Röntgenstrukturanalyse durch eine zweidimensional-unendliche Verknüpfung von Mangan(IV)-Sauerstoffdoppeloktaedern $[\text{O}_{1/2}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_{2/2}]^-$ beschrieben werden kann {siehe dazu Z. anorg. allg. Chem. 617 (1992) 99}. Die Zuleitungen werden 10 abschließend durch Bonden dünner Pt-Drähte auf den Elektroden fixiert. In einer anderen Ausführungsform gelingt die Bildung der halbleitenden Keramik in der Form von Perlen zwischen dünnen Platindrähten, die eingesintert werden.

Es ist erfindungsgemäß insbesondere vorgesehen, die elektrischen Parameter der $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ -Keramik durch gezielte Dotierung in den Reihen

20



25



30

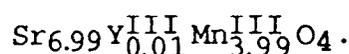


35 zu modifizieren, um die elektrische Leitfähigkeit und die B-Konstante auf bestimmte Wertebereiche einstellen zu können. Dazu wird die aus SrCO_3 und Mn_2O_3 bzw. Mn_3O_4 bestehende Ausgangsmischung entsprechend der für einen bestimmten x-Wert gegebenen Zusammensetzung zunächst ohne den Zusatz der Dotierkomponente durch Mischung in einem wäßrigen Schlicker zubereitet und nach dem Abfiltrieren durch Erhitzen auf 1.000°C kalziniert. Man suspendiert das Umsetzungsprodukt in Wasser und komplettiert die Zusammensetzung durch den Zusatz der Dotierkomponente in Form einer Suspension von frisch gefälltem Lanthan-, Yttrium-, Scandium-, Niob- bzw. Titan-oxidhydroxid. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie 40 für die undotierte $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ -Keramik beschrieben.

Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen weiter erläutert:

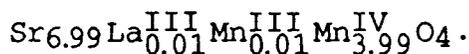
45 Figur 1 zeigt ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit σ als Funktion der Temperatur T für eine undotierte $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ -Keramik. Die Eignung für Thermistor-Anwendungen im Bereich hoher Temperatur wird durch die mehrfache Wiederholung der Messung, die Reproduzierbarkeit durch die Vermessung mehrerer Exemplare belegt. Eine Drift der elektrischen Parameter ist nicht erkennbar. Die Linearität über den Temperaturbereich 600 bis 1.200°C kann als Eigenleitfähigkeit der Verbindung interpretiert, der flachere Verlauf im Temperaturbereich 25 bis 600°C auf Defekte zurückgeführt werden.

50 Figur 2 zeigt ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit σ als Funktion der Temperatur T für eine mit Y^{III} -Kationen dotierte Keramik der Zusammensetzung

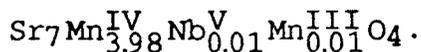


55 Erwartungsgemäß wird hier ein für die vorgenommene Dotierung typischer geringer Anstieg festgestellt. Der im Bereich 25°C bis 600°C etwas flachere Verlauf ist auch hier auf Defekte zurückzuführen, die aus dem Herstellungsprozeß resultieren.

Figur 3 zeigt den zu Figur 2 analogen Kurvenverlauf für eine Keramik der homogenen Zusammensetzung



Figur 4 zeigt ein Diagramm der spezifischen Leitfähigkeit σ als Funktion der Temperatur T für eine mit Niob dotierte Keramik der Zusammensetzung



Die elektrische Leitfähigkeit einer Thermistor-Keramik dieser Zusammensetzung ist im Bereich der Nenntemperatur von 25 °C bzw. 100 °C signifikant erhöht und die B-Konstante entsprechend herabgemindert. Deren Wert ist für Anwendungen hinreichend, um Temperaturmessungen im gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1.200 °C ausführen zu können.

Die Eigenschaften von Thermistorproben auf der Basis einer reinen bzw. durch die genannten Dotierkomponenten modifizierten $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ -Keramik sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle

Eigenschaften von Thermistorproben mit einem Durchmesser d und einer Höhe h

Zusammensetzung	$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{tb}}}$	Abmessungen d/mm h/mm	$\frac{\sigma_{373\text{ K}}}{\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\sigma_{1.473\text{ K}}}{\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}}$	$\frac{B_{25-600}}{K}$ $\frac{B_{600-1.200}}{K}$
$\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$	94,3%	3,22 1,50	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,108	12.350 4.860
$\text{Sr}_{6.99}\text{Y}_{0.01}\text{Mn}_4\text{O}_{15}$	91,8%	3,31 1,47	$1,26 \cdot 10^{-7}$	0,100	7.890 5.230
$\text{Sr}_{6.99}\text{La}_{0.01}\text{Mn}_4\text{O}_{15}$	89,2%	3,34 1,47	$2,15 \cdot 10^{-7}$	0,100	6.830 5.980
$\text{Sr}_7\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{3.99}\text{O}_{15}$	77,4%	3,25 1,48	$2,15 \cdot 10^{-6}$	0,147	5.315 (25-1.200)

Patentansprüche

1. Sinterkeramik für stabile Hochtemperatur-Thermistoren in Form eines Mangan (IV) enthaltenden Stoffsystems, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an basischem Oxid.
2. Sinterkeramik nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als basisches Oxid Strontiumoxid vorgesehen ist.
3. Sinterkeramik nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet durch** das Stoffsystem $\text{Sr}_{7-x}\text{M}_x\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ worin M einen Dotierungsstoff bedeutet.

EP 0 638 910 A2

4. Sinterkeramik nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dotierungsstoff Yttrium oder Lanthan vorgesehen ist.
- 5 5. Sinterkeramik nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dotierungsstoff ein Element der seltenen Erden vorgesehen ist.
6. Sinterkeramik nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet durch** das Stoffsystem $Sr_7M_xMn_{4-x}O_{15}$, worin M einen Dotierungsstoff bedeutet.
- 10 7. Sinterkeramik nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Dotierungsstoff Scandium, Titan, Zircon, Niob oder Tantal vorgesehen ist.
8. Sinterkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß $x > 0$ ist.
- 15 9. Sinterkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß $x = 0$ ist.
10. Verfahren zur Herstellung einer Sinterkeramik nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Mischung aus $SrCO_3$ und Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 kalziniert wird, einer wässrigen Suspension der kalzinierten Oxidmischung ein Oxidhydroxid eines Dotierungsstoffes in der Molmenge x zugesetzt wird und danach eine Preßverdichtung des Stoffsystems durchgeführt wird.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus dem Stoffsystem durch Preßformung Thermistor-Tabletten hergestellt und die Tabletten bei einer Temperatur im Bereich von $1.550\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert werden.

25

30

35

40

45

50

55

FIG 1

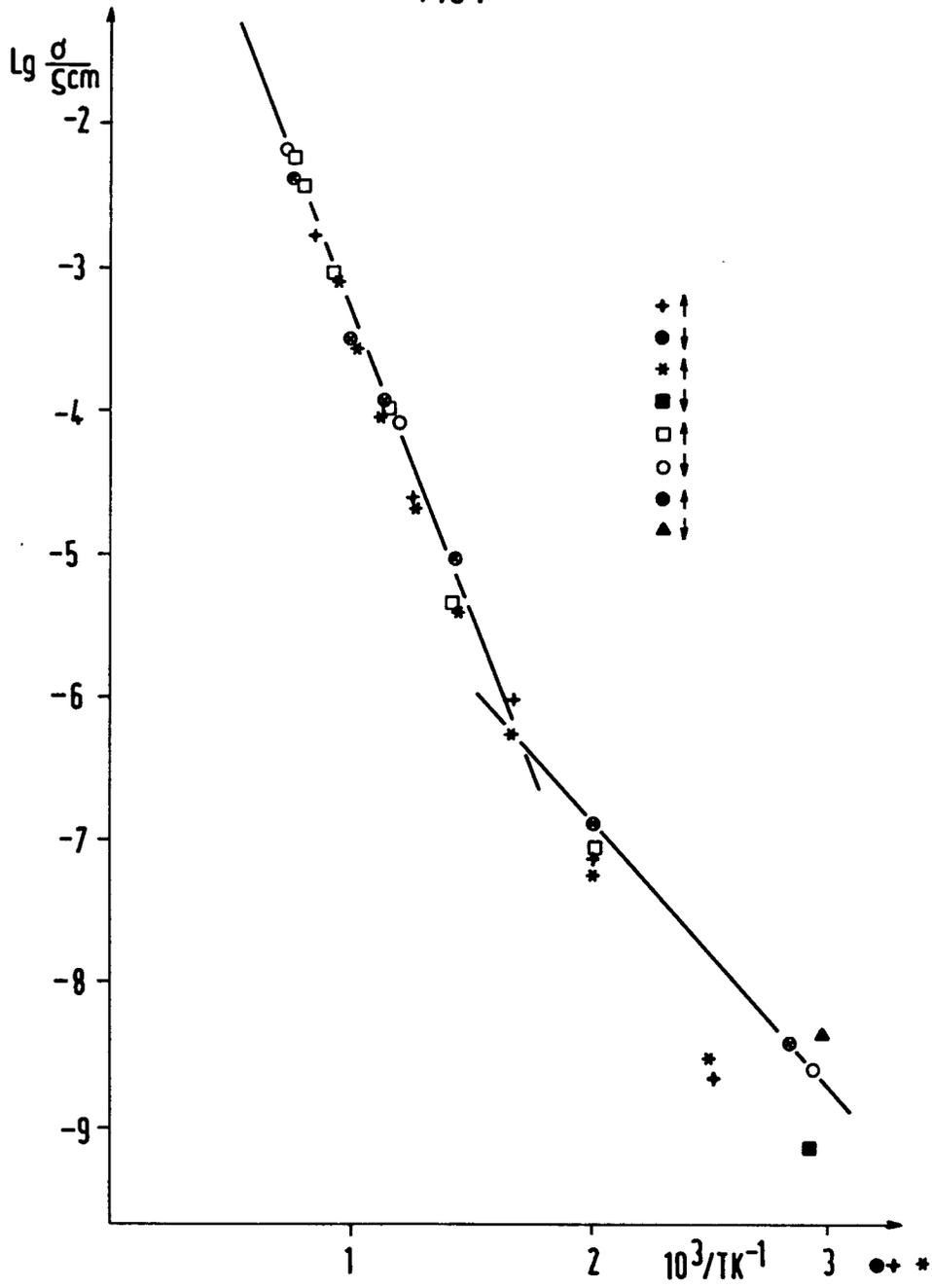


FIG 2

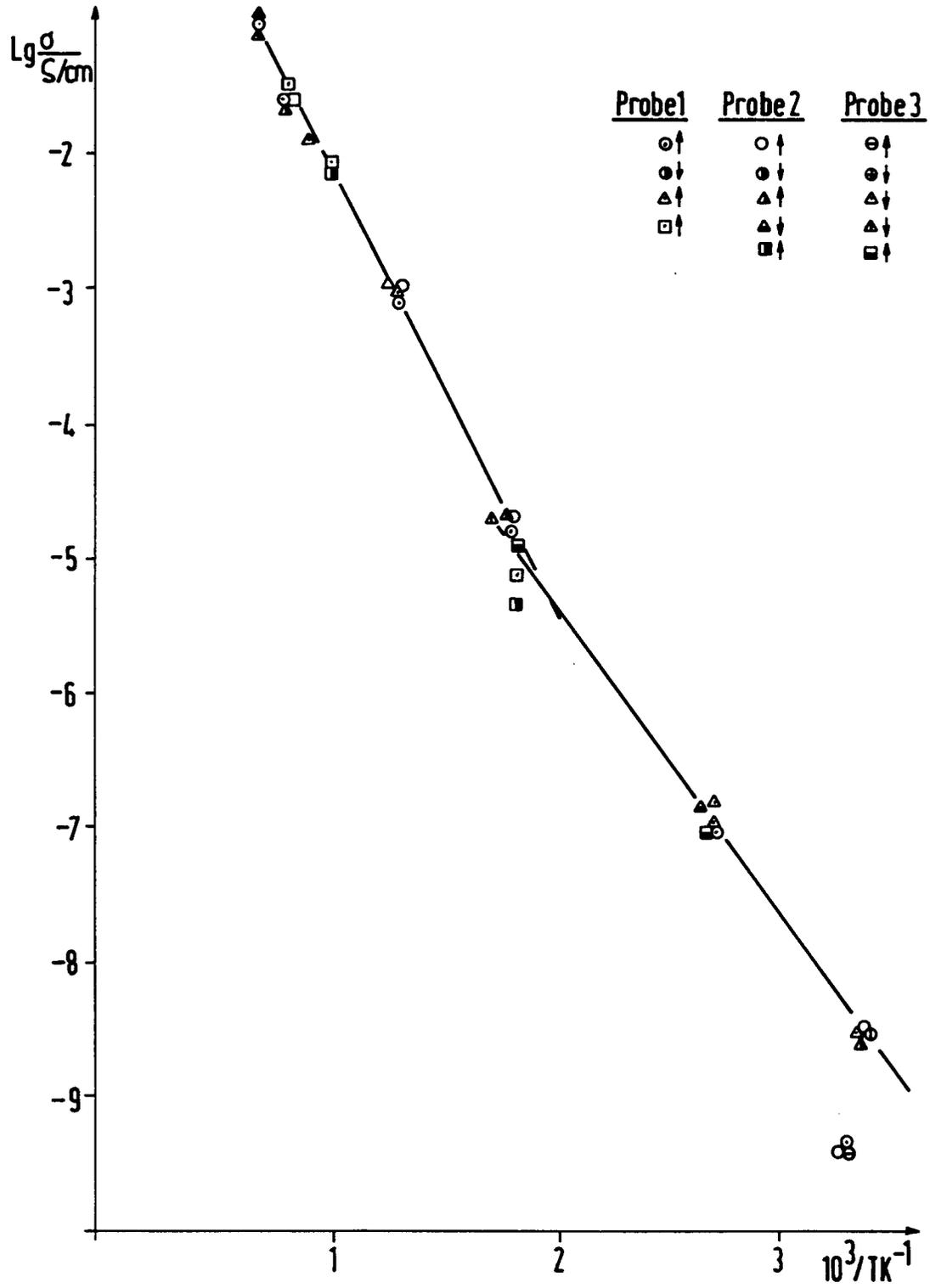


FIG 3

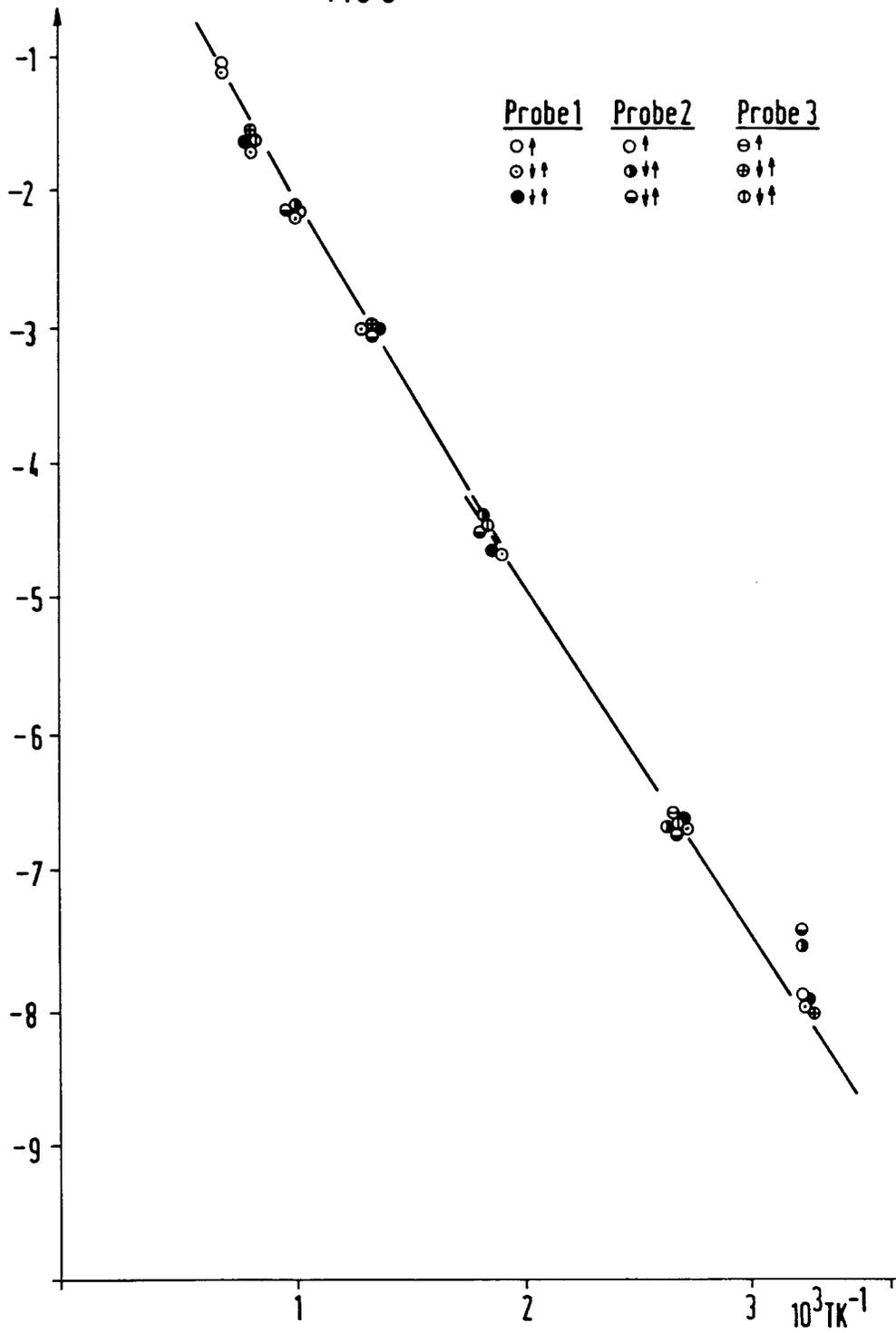


FIG 4

