

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 810 612 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.12.1997 Patentblatt 1997/49

(51) Int. Cl.⁶: **H01C 7/04**

(21) Anmeldenummer: **97201533.3**

(22) Anmeldetag: **22.05.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **01.06.1996 DE 19622112**

(71) Anmelder:
• **Philips Patentverwaltung GmbH**
22335 Hamburg (DE)
Benannte Vertragsstaaten:
DE

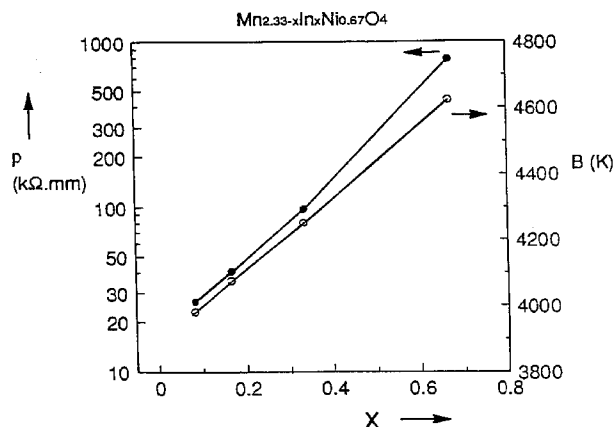
• **Philips Electronics N.V.**
5621 BA Eindhoven (NL)
Benannte Vertragsstaaten:
FR GB

(72) Erfinder:
Groen, Wilhelm Albert, Dr.
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)

(74) Vertreter: **Schmalz, Günther et al**
Philips Patentverwaltung GmbH,
Röntgenstrasse 24
22335 Hamburg (DE)

(54) Indiumhaltiger, oxidkeramischer Thermistor

(57) Ein Thermistor mit einer Halbleiterkeramik mit einem Oxid-Spinell, der die Elemente Mangan, Nickel und Indium enthält, ist thermisch stabil und zeichnet sich weiterhin durch hohe Werte für den spezifischen Widerstand und den B-Wert aus.



EP 0 810 612 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Thermistor mit einer Halbleiterkeramik mit einem Oxid-Spinell.

Thermistoren, auch NTC-Widerstände genannt, haben einen negativen Temperaturkoeffizienten (NTC), ihr spezifischer Widerstand nimmt mit der Temperatur annähernd exponentiell ab. Als widerstandsbestimmende Materialien werden üblicherweise halbleitende Oxidkeramiken verwendet. Keramische Thermistoren sind als Temperatursensoren weitverbreitet, z. B. in der Lebensmittel- und Kunststoffindustrie, in der Kfz-Elektronik, in transportablen Betriebsmeßgeräten und in der medizinischen Technik, auch als Fieberthermometer. Ein Teil der Anwendungen betrifft die Temperaturkompensation von Spulen, die Arbeitspunktstabilisierung von Transistoren und die Übertemperatursicherung von elektronischen Geräten. Vorteilhafte Anwendungen ergeben sich auch in der Tieftemperatur-Meßtechnik, als Strahlungsempfänger in Pyrometern und als Geber in Strömungsanemometern.

Es existiert eine Vielzahl von halbleitenden Oxidkeramiken mit NTC-Charakteristik. Für die praktische Anwendbarkeit müssen neben der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes weitere Bedingungen wie gute Sinterbarkeit, mechanische und chemische Stabilität erfüllt sein.

Eine wichtige Gruppe von keramischen Werkstoffen für die Herstellung von Thermistoren sind die Oxid-Spinelle. Dabei handelt es sich um Ionenkristalle der Zusammensetzung AB_2O_4 , deren Aufbau durch die kubisch dichteste Kugelpackung der großen negativ geladenen Sauerstoffionen O^{2-} , bestimmt wird. Die größeren Kationen A besetzen Oktaederlücken des Anionengitters, die kleineren Kationen B die Tetraederlücken des Anionengitters. Heutige Thermistor-Bauelemente basieren fast ausschließlich auf Mischkristallen mit Spinellstruktur, die sich im allgemeinen aus 2 bis 4 Kationen der Gruppe Mangan, Nickel, Cobalt, Eisen, Kupfer und Titan zusammensetzen. Ein Problem ist jedoch die thermische Stabilität dieser Verbindungen. Um einheitliche Spinellphasen zu erhalten, ist schon beim Herstellungsverfahren eine genaue Prozeßführung notwendig. Außerdem dürfen die Arbeitstemperaturen bestimmte obere Grenzwerte nicht überschreiten.

Es ist in der DE 42 13 629 vorgeschlagen worden, NTC-Widerstände mit der allgemeinen Formel $Zn_zFe_{x-z}^{III}Ni^{III}Mn_{2-x-z}^{III}Mn_z^{IV}O_4$ mit $0 > z < x$ herzustellen. Diese Oxidspinelle bilden eine einheitliche Spinellphase, sie verfallen bei der Herstellung nicht in separate Oxidphasen und lassen sich daher mit reproduzierbarer Einstellung der Thermistorparameter herstellen.

Im Gebrauch verändert sich jedoch in diesen Spinellphasen durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre die Oxidationsstufen des Eisens und damit auch die Thermistorparameter. Außerdem lassen sich so nur Spinelle mit bestimmten Thermistorparameterbereichen herstellen.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Thermistor mit einer Halbleiterkeramik mit einem Oxid-Spinell zu schaffen, der thermisch stabil ist und hohe Thermistorparameter aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch einen Thermistor mit einer Halbleiterkeramik mit einem Oxid-Spinell, der die Elemente Mangan, Nickel und Indium enthält.

Ein Thermistor mit einer Halbleiterkeramik mit einem Oxid-Spinell, der die Elemente Mangan, Nickel und Indium enthält, ist thermodynamisch sehr stabil, weil Indium nur in einer Oxidationsstufe (+3) auftritt und daher nicht mit dem Sauerstoff der Atmosphäre reagiert. Er zeichnet sich weiterhin durch hohe Werte für den spezifischen Widerstand und den B-Wert aus.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, daß der Oxid-Spinell die Zusammensetzung $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $0,05 \leq x \leq 0,75$ hat. Spinelle mit dieser Zusammensetzung zeichnen sich durch eine besondere Stabilität bei hohen Arbeitstemperaturen aus, weil ihre Kristallstruktur monomorph ist, d.h. sie verändert sich nicht bei höheren Temperaturen.

Es ist bevorzugt, daß der Spinell die Zusammensetzung $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $0,5 \leq x \leq 0,66$ hat.

Es ist besonders bevorzugt, daß der Spinell die Zusammensetzung $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $x = 0,58 \pm 0,02$ hat. Ein Thermistor mit einer derartigen Zusammensetzung hat eine überraschend hohe thermische Stabilität des Widerstandswertes im Langzeittest.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen und einer Zeichnung weiter erläutert.

Fig. 1: Spezifischer Widerstand und B-Wert als Funktion des Indium-Gehaltes x in $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$.

Der erfindungsgemäße Thermistor enthält eine Halbleiterkeramik mit einem Oxid-Spinell, der die Elemente Mangan, Nickel und Indium enthält, insbesondere solche der Zusammensetzung $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $0,05 \leq x \leq 0,75$. Durch die geringe Elektronenaffinität und das hohe Ionisationspotential des Indiums(+3) ist dieser Oxid-Spinell redoxstabil und verändert sich nicht durch Wechselwirkung mit der Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen.

Die Zusammensetzung des Spinell wird bevorzugt so gewählt, daß sie in der Nähe des Phasenüberganges von der kubischen zur tetragonalen Spinell-Struktur liegt und die Zusammensetzung $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $0,05 \leq x \leq 0,75$ hat. Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Zusammensetzungen minimale Alterung zeigen.

Die Herstellung des Thermistors erfolgt nach den üblichen keramischen Fertigungsmethoden, wobei je nach den angestrebten Toleranzen und dem Anwendungsgebiet zahlreiche Varianten möglich sind. Als Ausgangsverbindungen kann man von Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Oxalaten u. ä. verwenden. Diese werden gemäß der gewünschten Zusammensetzung eingewogen, naß gemahlen, getrocknet und granuliert. Anschließend kann man das Oxid-Gemisch bei 900°C bis 1000°C kalzinieren, um eine Vorverdichtung und

chemische Homogenisierung zu erreichen. Die kalzi-
nierte Mischung wird erneut gemahlen und mit einer
Bindemittelzusammensetzung suspendiert. Daran
schließt sich die Formgebung an. Die Pulversuspension
kann zu Folien gegossen werden oder für Schaltungen
in Dickschichttechnik auf ein Substrat siebgedruckt wer-
den. Die Suspension kann auch zu Granulat verarbeitet
werden, aus dem dann beliebige Formkörper gepreßt
werden können. Anschließend erfolgt zunächst der Bin-
derausbrand und dann die abschließende Sinterung,
bei dem die Spinellphase gebildet wird. In einem weite-
ren Verfahrensschritt werden die Kontakte aufgebracht.

Es bilden sich einphasige Oxid-Spinelle, die die
Elemente Mangan, Nickel und Indium enthalten. Dies
wird durch röntgenographische Untersuchungen bestä-
tigt.

Ausführungsbeispiel

Es werden Halbleiterkeramiken mit Oxidspinellen
hergestellt, die Zusammensetzung $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$
mit $x = 1/12, 1/6, 1/3$ und $2/3$ haben. Die entsprechen-
den Ausgangsoxide werden im stöchiometrischen
Mischungsverhältnis gemischt und 16 Stunden mit Zir-
kon-Mahlkugeln gemahlen. Das vorgemischte Pulver
wird mit einer konventionellen Bindemittelzubereitung
granuliert. Aus dem Granulat werden Tabletten mit
einem Durchmesser von 6mm und einer Dicke von
1mm gepreßt. Diese Tabletten werden sechs Stunden
bei 1250°C an der Luft gesintert. Röntgenbeugungsauf-
nahmen zeigen, daß die so erhaltene Halbleiterkeramik
ein einphasiges Material mit Spinell - Struktur ist. Die
relative Dichte der Mischkristalloxide ist größer als 97 %
der theoretischen Dichte.

Testergebnisse

Fig. 1 zeigt, daß wichtigsten Thermistorparameter,
d.h. der spezifische Widerstand (R_{25}) und der B-Wert
mit wachsendem Indium-Gehalt zunehmen.

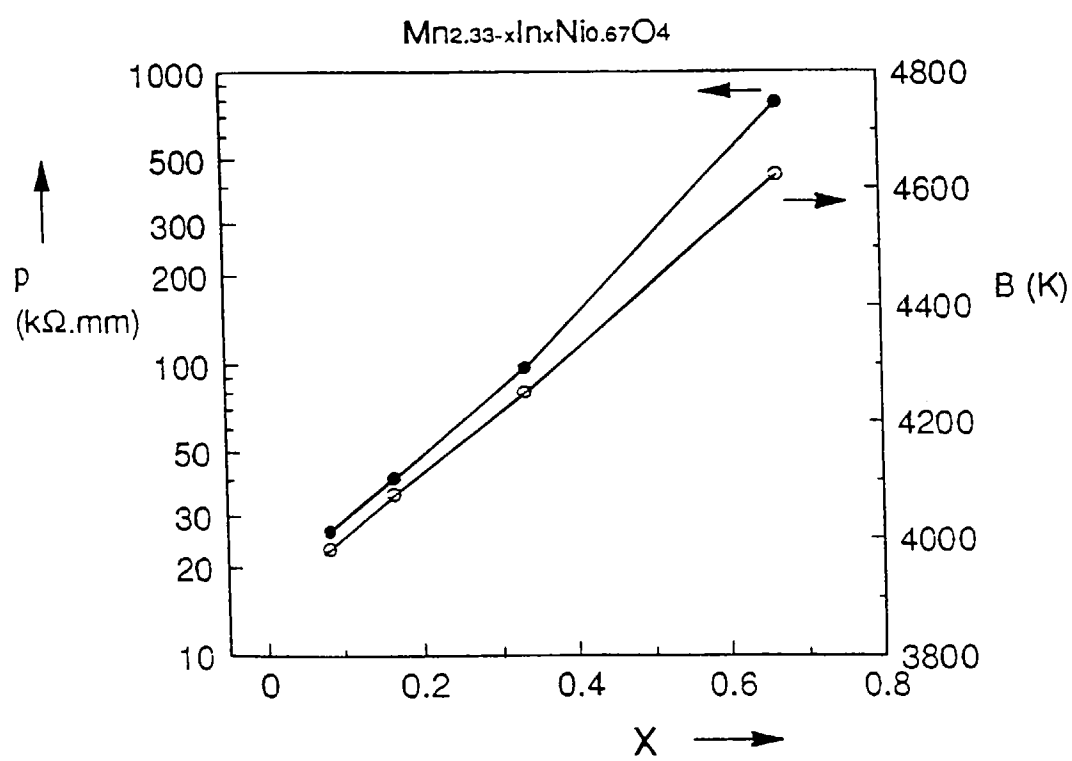
Die Alterungsversuche wurden bei 150°C über
1800 h durchgeführt. Dabei wurden in Abständen die
Thermistorparameter R_{25} und die thermische Kon-
stante B gemessen. Die Versuche ergaben, daß die
Alterung nach 150 h praktisch abgeschlossen ist. Die
Versuche ergaben weiterhin, daß die relative Änderung
des Widerstandes R/R_0 mit der Zeit in der Nähe der
Phasengrenze zwischen kubischer und tetragonaler
Phasengrenze ein Minimum hat.

Patentansprüche

1. Thermistor mit einer Halbleiterkeramik mit einem
Oxid-Spinell, der die Elemente Mangan, Nickel und
Indium enthält.
2. Thermistor nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Oxid- Spinell die Zusammensetzung

$Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $0,05 \leq x \leq 0,75$ hat.

3. Thermistor nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Oxid- Spinell die Zusammensetzung
 $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $0,5 \leq x \leq 0,66$ hat.
4. Thermistor nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Oxid- Spinell die Zusammensetzung
 $Mn_{2,33-x}In_xNi_{0,67}O_4$ mit $x = 0,58 \pm 0,02$ hat.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 20 1533

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 641 144 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 1.März 1995 * Seite 4, Zeile 10 - Seite 13, Zeile 1; Ansprüche 1,3 *	1-3	H01C7/04
A	YAMAMOTO H ET AL: "THE DEVELOPMENT OF HIGH SENSITIVITY NTC THERMISTORS" 7.August 1994 , PROCEEDINGS OF THE NINTH IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON APPLICATIONS OF FERROELECTRICS (ISAF), UNIVERSITY PARK, PENNSYLVANIA, AUG. 7 - 10. 1994, NR. SYMP. 9, PAGE(S) 735 - 738 , PANDEY R K; LIU M; AHMAD SAFARI XP000553200 * Seite 735, Spalte 2, Absatz 2 - Seite 738, Spalte 1, Absatz 1; Abbildungen 1,2 *	1-3	
A	FELTZ A: "TRENDS IN THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT OXIDE CERAMICS" 5.September 1994 , ELECTROCERAMICS. PROCEEDINGS OF ELECTROCERAMICS. ELECTRONIC CONFERENCE ON ELECTRONIC CERAMICS AND APPLICATIONS, VOL. 2, PAGE(S) 677 - 684 XP000607908 * das ganze Dokument *	1-3	
A	EP 0 687 656 A (SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS) 20.Dezember 1995 * das ganze Dokument *	1-3	
A	WO 93 22255 A (SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS ; FELTZ ADALBERT (AT); SCHUSTER HANS) 11.November 1993 * das ganze Dokument *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5.September 1997	Prüfer Gorun, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (POMCO3)