

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 83106675.8

51 Int. Cl.³: **H 01 C 17/24**
H 01 C 7/02

22 Anmeldetag: 07.07.83

30 Priorität: 26.07.82 DE 3227907

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 07.03.84 Patentblatt 84/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT DE GB IT

71 Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
 Berlin und München Wittelsbacherplatz 2
 D-8000 München 2(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
 DE GB IT

71 Anmelder: **Siemens Bauelemente OHG**
 Unterlaufenegger Strasse
 A-8530 Deutschlandsberg(AT)

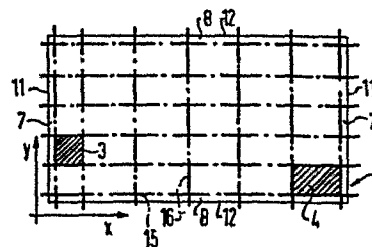
84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT

72 Erfinder: **Kahr, Werner**
 Ziegeleiweg 2
 A-8530 Deutschlandsberg(AT)

54 **Verfahren zum Herstellen von keramischen Kaltleitern mit eng tolerierten elektrischen Werten.**

57 Bei dem Verfahren zur Herstellung von keramischen Kaltleitern (PTC-Widerstände) wird von einem gesinterten plattenförmigen Körper (1) aus keramischem Kaltleitermaterial ausgegangen, dessen Fläche bei gegebener Dicke und gegebenen elektrischen Eigenschaften des Materials ein Vielfaches der Fläche der letztlich herzustellenden keramischen Kaltleiter (3, 4) ist, wobei dieser Körper (1) auf seinen großen Flächen mit Metallschichten als Metallbelegungen versehen, danach der auf die Flächeneinheit entfallende Widerstandswert ermittelt und dann der Körper (1) in die hinsichtlich des eng tolerierten Nennwiderstandswertes gewünschten Kaltleiter aufgeteilt wird.

FIG 1



SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 82 P 7 0 4 2 E

5 Verfahren zum Herstellen von keramischen Kaltleitern mit eng tolerierten elektrischen Werten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von keramischen Kaltleitern (PTC-Widerständen) mit eng tolerierten elektrischen Werten, insbesondere mit eng toleriertem Nennwiderstandswert R_{25} bei Raumtemperatur, bei dem ein aus dem keramischen Kaltleiter-Material bestehender gesinterter Körper auf gegenüberliegenden Flächen mit sperrschichtfreien Metallbelegungen als Elektroden
15 versehen wird, an die später gegebenenfalls Stromzuführungselemente (Drähte, Kontaktbleche) befestigt werden können.

Die Bezeichnung "keramischer Kaltleiter" oder auch PTC-Widerstand wird hier für einen temperaturabhängigen Widerstand (Thermistor) benutzt, der ein halbleitender Widerstand ist, der mit der Änderung seiner Körpertemperatur eine wesentliche Änderung seines elektrischen Widerstandes erfährt. Solche temperaturabhängigen Widerstände
25 sind in der deutschen Norm DIN 44080 vom Dezember 1976 "Kaltleiter" hinsichtlich der Begriffe und Eigenschaften definiert.

Die Eigenschaft keramischen Materials mit Perowskit-Struktur auf der Basis von Bariumtitanat bei Störungen im Kristallgitter halbleitend zu sein und einen besonders hohen Temperaturkoeffizienten des Widerstandswertes zu haben, ist schon früh erkannt worden (vergleiche DE-PS 660 971, angemeldet 1936, und DE-PS 701 478, angemeldet 1937). Die Gitterstörung besteht dabei in erster
35

Linie in einem geringfügigen Sauerstoffdefizit, das beim Herstellungsverfahren durch Sintern in reduzierender Atmosphäre erzielt wird.

- 5 In der CH-PS 272 927 ist der halbleitende Effekt von keramischem Material mit Perowskit-Struktur ebenfalls beschrieben, wobei die Gitterstörung durch Zusatz von Lanthanoxid erzielt ist, wobei La^{3+} zweiwertige Gitterstellen im Perowskit-Gitter einnimmt.

10

- In der GB-PS 714 965, die der DE-PS 929 350 entspricht und mit ihr prioritätsgleich ist, sind weitere Dotierungsmaterialien für keramisches Material mit Perowskit-Struktur beschrieben, wobei bereits Anwendungsfälle für
15 Stromstabilisierung, Sicherung vor Überlastung, Temperaturregelung usw. angegeben sind.

- Nicht zuletzt sind in den amerikanischen Patentschriften 3 441 517 und 3 637 532 keramische Körper aus ferro-
20 elektrischem Material mit Perowskit-Struktur beschrieben, wobei von der Feststellung ausgegangen ist, daß die elektrischen Eigenschaften dieser keramischen Kaltleiter von einer Reihe von Faktoren abhängen, wie z. B. Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien, Parameter bei der
25 Aufbereitung des Materials (Zerkleinern und Vermischen) und Parameter bei dem keramischen Sinterbrand (erstes Brennen für den Ablauf der Reaktion zur Bildung des Perowskit-Materials, zweites Brennen zum Zwecke der Sinterung der gepreßten Körper).

30

- Es läuft somit bei sämtlichen bekannten Verfahren zur Herstellung von keramischen Kaltleitern darauf hinaus, daß man vor der Herstellung durch Versuche feststellen muß, welche elektrischen Werte (spezifischer Widerstand,
35 Bezugstemperatur, Nennwiderstand, Steilheit des Widerstandsanstieges usw.) mit einem bestimmten Ausgangsmaterial bei bestimmter Vorbehandlung und bestimmter

Sinterung resultieren, um dann in fabriktechnischem Maße die keramischen Kaltleiter herzustellen. Dennoch stellt sich dabei immer wieder heraus, daß die Toleranzen der einzelnen elektrischen Werte stark schwanken, so daß bei
5 dem fertig gepreßten Körper (runde Scheibe, Stab, Rohr) nicht unerheblicher Ausschuß in Kauf genommen werden muß, obwohl Kaltleiter der hier in Rede stehenden Art in der Zwischenzeit nunmehr zu elektrischen Bauelementen geworden sind, die weltweit in Stückzahlen hergestellt
10 werden, die einige Millionen pro Monat betragen.

Es ist selbstverständlich und geht aus dem bekannten Stand der Technik hervor, daß die keramisch hergestellten Körper mit Metallbelegungen versehen werden müssen,
15 an die Stromzuführungselemente befestigbar sind. Entsprechende Verfahren zur Herstellung solcher Metallbelegungen sind bekannt. Es wird hier als Beispiel auf die deutschen Patentschriften 1 490 713 und 2 433 458, auf die deutsche Offenlegungsschrift 28 38 508 und die
20 amerikanischen Patentschriften 3 027 529 und 3 676 211 hingewiesen. Aus diesen Patentschriften, die hier stellvertretend für eine umfangreiche Literatur auf diesem Gebiet stehen, geht hervor, daß die Metallbelegungen einen sperrschichtfreien, d. h. ohmschen Kontakt erge-
25 ben müssen. Dies wird dadurch erreicht, daß in Nachbarschaft zur Keramik ein unedles Metall und zur äußeren Oberfläche hin ein edleres, lötfähiges Metall angeordnet wird, wobei Legierungen solcher Metalle verwendet werden können, beispielsweise Indium-Silber-Kontaktierungen,
30 IndiumGallium-Silber-Kontaktierungen, eine erste Schicht aus Aluminium, hergestellt galvanisch, durch Aufdampfen oder durch Flamspritzen, und eine darüber angeordnete Schicht aus einem lötfähigen Metall, beispielsweise Kupfer oder Silber, hergestellt z. B. ebenfalls durch
35 Flamspritzen.

Zur Herstellung von elektrischen Bauelementen (elektri-

schen Kondensatoren oder elektrischen Widerständen) sind bereits verschiedene Verfahren bekannt, bei denen das elektrische Bauelement von einem vorher hergestellten Körper abgetrennt wird. Diese Verfahren lassen sich aber
5 nicht ohne erfinderisches Zutun auf die Herstellung keramischer Kaltleiter übertragen.

So ist in der DE-PS 514 902 ein Verfahren beschrieben, bei dem Kleinstkondensatoren für die Hochfrequenztechnik
10 dadurch hergestellt werden, daß ein fortlaufender Streifen eines dielektrischen Stoffes auf beiden Seiten mit einem leitenden Metallüberzug versehen wird und flache Stücke entsprechend der Größe des gewünschten Kapazitätswertes von dem Streifen abgeschnitten werden. Die
15 dielektrischen Eigenschaften dieses Streifens sind konstant und im Prinzip keinen Schwankungen unterworfen, solange Dicke und Breite der Streifen gleich bleiben. Dies ist bei keramischen Kaltleitern nicht der Fall.

20 In der GB-PS 991 649 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem elektrische Bauelemente, nämlich Widerstände oder Kondensatoren, von einem vorher hergestellten Stück in entsprechender Länge heruntergeschnitten werden. Für die Herstellung von elektrischen Widerständen auf diese
25 Weise ist vorgesehen, die als Widerstandselement dienende Metallschicht bei dem Gesamtkörper zunächst auf einen erforderlichen Wert durch Schleifoperationen hinzutrimmen, um dann die Widerstände abzutrennen. Auch eine solche Maßnahme ist bei keramischen Kaltleitern nicht möglich.

30

In der DE-AS 1 122 145 ist ein Verfahren zur Herstellung von elektrischen Widerständen beschrieben, bei denen die Widerstände von einem größeren Stab in entsprechender
Länge abgeschnitten werden. Der elektrische Widerstand
35 des größeren Stückes hat einen durch das Ausgangsmaterial und den Herstellprozeß bedingten Wert, der als gegeben angenommen wird.

In der DE-AS 1 764 542 ist ein Verfahren zur Herstellung eines elektrischen Stapelkondensators beschrieben, bei dem Kondensatorbänder zu einem Mutterkondensator aufeinander geschichtet werden, der Mutterkondensator durch Beschneiden mit Stirnkontaktschichten versehen und einer Wärmebehandlung unterzogen wird und danach durch Schnitte senkrecht zum Verlauf der Kondensatorbänder in die gewünschten Teilkondensatoren aufgeteilt wird, wobei der Mutterkondensator so aufeinander geschichtet und kontaktiert wird, daß die gewünschten Teilkondensatoren an beliebigen Stellen des Mutterkondensators abgeschnitten werden können, wobei ferner am Mutterkondensator alle Verfahrensschritte, die die Kapazität des Kondensators beeinflussen, durchgeführt werden, anschließend die Kapazität des gesamten Mutterkondensators oder größere Teilstücke davon gemessen und hieraus die der gewünschten Kapazität der einzelnen Kondensatoren entsprechende Länge ermittelt wird und wobei schließlich Teilkondensatoren mit der entsprechenden Länge vom Mutterkondensator bzw. einem größeren Teilstück desselben abgetrennt werden.

Die Kapazität eines solchen Kondensators hängt von der dielektrisch wirksamen Fläche, der Dicke des Dielektrikums, der Dicke der Luftspalte zwischen den kapazitiv wirksamen Lagen und der Dielektrizitätskonstanten des Dielektrikums ab. Von diesen Größen kann nur die Dielektrizitätskonstante als konstant angesehen werden.

Gerade dies ist aber bei keramischen Kaltleitern nicht der Fall, denn das würde bedeuten, daß die erzielbaren elektrischen Werte eines solchen Kaltleiters konstant wären. Dies trifft jedoch nicht zu, sondern vielmehr hängen der spezifische Widerstand und eine Reihe anderer materialabhängiger elektrischer Werte des Kaltleiters - wie oben bereits ausgeführt ist - von einer Reihe anderer Faktoren ab, so daß nur bei extrem genauer Ein-

haltung der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Parameter für die Vorbehandlung und Sinterung in der fabrikmäßigen Großproduktion stets reproduzierbare Werte mit geringem Ausfall resultieren können. Ein solches

5 Vorgehen wäre für die Herstellung von keramischen Kaltleitern mit eng tolerierten elektrischen Werten, insbesondere mit eng toliertem Nennwiderstandswert, zwingend erforderlich, jedoch ist dies in der Praxis nicht möglich, weil die Reinheit der Ausgangsstoffe von Hersteller zu

10 Hersteller und auch von Charge zu Charge eines Herstellers unterschiedlich ist, weil die Vorbehandlungsbedingungen (Zerkleinern, Mischen, Mahlen, Vorbrennen) und die Sinterbedingungen selbst wiederum von anderen Faktoren abhängen, wie Temperatur der Mahlflüssigkeit, Geschwindigkeit

15 des Mischers, Wärmeübergang im Reaktionsofen und Temperaturreglung des Sinterofens und anderem.

Man hat deshalb bei der Herstellung keramischer Kaltleiter eine hinsichtlich ihrer Abmessungen für die einzelnen Werte festliegenden Bauform zugrundegelegt und hat

20 einerseits relativ hohe Ausschußraten von 20 bis zu Prozent bzw. größere Toleranzen von über $\pm 20\%$ der einzelnen elektrischen Werte in Kauf genommen.

25 Gemäß der Gleichung $R = (\varrho \cdot d) : F$ ist nämlich der Widerstandswert R direkt proportional zur Dicke d des Körpers und zum spezifischen Widerstand ϱ und umgekehrt proportional zur Fläche F . Fläche F und Dicke d sind durch die Bauform festgelegt (wobei auch die Brenn-

30 schwindigkeit berücksichtigt werden muß), und der spezifische Widerstand ϱ stellt sich, abhängig vom Ausgangsmaterial, von den Vorbehandlungs- und den Sinterbedingungen, bei der Herstellung von selbst ein. Es verbleibt somit beim Stand der Technik kein Faktor frei

35 wählbar (Freiheitsgrad).

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde,

ein Verfahren anzugeben, das weniger von der Reinheit der Ausgangsmaterialien und von der Konstanz der einzelnen Behandlungs- und Sinterungsparameter, also von den den spezifischen Widerstand bestimmenden Parametern, abhängt und das dennoch zu keramischen Kaltleitern mit eng tolerierten elektrischen Werten, insbesondere mit eng toleriertem Nennwiderstandswert R_{25} führt und dabei den Ausschußanteil verringert. Eng toleriert im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet eine Abweichung vom angestrebten Wert maximal $\pm 20 \%$, vorzugsweise um $\pm 10 \%$.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das Verfahren der eingangs angegebenen Art erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß von einem gesinterten plattenförmigen Körper aus keramischem Kaltleitermaterial ausgegangen wird, dessen Fläche bei gegebener Dicke und gegebenen elektrischen Eigenschaften des Materials (spezifischer Widerstand, Bezugstemperatur, Spannungsfestigkeit, Steilheit des Widerstandsanstiegs) ein Vielfaches der Fläche der letztlich herzustellenden keramischen Kaltleiter ist, daß dieser plattenförmige Gesamtkörper auf seinen großen Flächen mit Metallschichten als Metallbelegungen versehen wird, wonach der auf die Flächeneinheit entfallende Widerstandswert ermittelt wird und dann die Gesamtkörper in die hinsichtlich der eng tolerierten elektrischen Werte gewünschten Kaltleiter in Form von Quadraten, Rechtecken, Dreiecken oder gleichseitigen Rauten aufgeteilt wird.

Das Auftragen der als Metallbelegung dienenden Metallschicht geschieht in an sich bekannter Weise, wie in der Diskussion des Standes der Technik bereits erläutert. Zu bevorzugen ist die Herstellung einer Aluminiumgrundschicht auf dem Grundkörper aus Kaltleitermaterial auf galvanischem Wege und danach das Auftragen einer Kupferschicht mittels Flamspritzenverfahren, wie es in der DE-OS 28 38 508 bereits beschrieben ist.

Vorteilhafterweise werden vor der Ermittlung des auf die Flächeneinheit entfallenden Widerstandswertes die Randzonen des Gesamtkörpers abgetrennt, weil dann die Ermittlung zu genaueren Werten führt.

5

Ferner ist es vorteilhaft, die Metallschichten im Siebdruckverfahren oder unter Verwendung einer Schablone herzustellen, und die von Metallschichten freien Randzonen des Gesamtkörpers dann zusammen mit seinem Aufteilen in die einzelnen Kaltleiter zu entfernen.

In der "Keramischen Zeitschrift", 21. Jahrgang, Nr. 11, 1969, Seite 730 bis 732, ist zwar die Herstellung keramischer scheibenförmiger elektrischer Bauteile beschrieben, die mit Hilfe eines mit Ultraschall angetriebenen Meißelwerkzeuges aus einer größeren Keramikscheibe herausgetrennt werden, jedoch handelt es sich dabei meist um Scheiben mit sehr kleinem Durchmesser (bis 2 mm) und außerdem liegen die Abmessungen der Meißelwerkzeuge des Ultraschallgerätes fest, so daß ein solches Verfahren praktisch dem Stand der Technik entspricht, bei dem wie oben dargelegt - sämtliche aufgeführten Schwierigkeiten in Kauf genommen werden.

Durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird der Vorteil erzielt, daß die Fläche F nach dem Sinter- und Metallisierungsvorgang frei wählbar ist, wodurch die Aufgabe überaus zufriedenstellend gelöst wird. Zusätzlich werden die Vorteile erzielt, daß die Masseauswahl vereinfacht ist, ein gegenüber der Einzelherstellung erheblicher Rationalisierungseffekt resultiert und daß die Spannungsfestigkeit der keramischen Kaltleiter, insbesondere bei Kaltleitermassen für bei hohen Temperaturen zu betreibende Widerstände, verbessert ist, weil durch den Trennvorgang die Oberfläche an der Trennkante neu entsteht und nicht durch Sintereinflüsse beeinträchtigt ist, die bei der Einzelherstellung auftreten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren erläutert.

Es zeigen:

5

Figur 1 einen plattenförmigen Gesamtkörper, von dem Einzelkaltleiter in Quadratform oder in Rechteckform abtrennbar sind und

10 Figur 2 einen Gesamtkörper, von dem Einzelkaltleiter in Form gleichseitiger Dreiecke oder in Form gleichseitiger Rauten abgetrennt werden können.

In Figur 1 ist mit 1 der Gesamtkörper bezeichnet. Der Körper 1 ist vor dem Auftrennen auf seiner gesamten Oberfläche, zumindest aber auch auf den Oberflächenbereichen, die später als Einzelkaltleiter verwendet werden sollen, mit einer in der Zeichnung nicht gezeigten Metallbelegung auf beiden großen Flächen versehen. An den Schmalseiten 11 und den Längsseiten 12 des Körpers 1 sind die Randbereiche 7 bzw. 8 zu erkennen.

Nach der Ermittlung des pro Flächeneinheit entfallenden Widerstandswertes wird der Körper 1 längs von Linien 15, 16 aufgeteilt, die in Richtung der x-Achse und in Richtung der y-Achse verlaufen.

Unter Berücksichtigung des Materialverlustes beim Auftrennen, das vorzugsweise mit Kreissägeblättern mit Diamantaufgabe erfolgt, wird festgelegt, welche Abmessungen in x- oder y-Richtung einzuhalten sind. Es entstehen dann entweder Einzelkaltleiter 3 in Quadratform oder Einzelkaltleiter 4 in Rechteckform (durch Schraffierung hervorgehoben).

35

Die Randzonen 7 und 8 werden entweder vor der Ermittlung des auf die Flächeneinheit entfallenden Widerstandswertes

tes abgetrennt, und zwar in dem Fall, wenn die gesamte Oberfläche einschließlich der Seitenflächen in Dickenrichtung des Gesamtkörpers 1 mit der Metallschicht versehen sind. Wird die Metallschicht mit Ausnahme der Randbereiche 7 und 8 im Siebdruckverfahren oder mittels Schablone aufgetragen, dann können die diese Randzonen 7 und 8 auch erst dann entfernt werden, wenn der Gesamtkörper 1 zu den einzelnen Kaltleitern 3 oder 4 aufgeteilt wird.

10 In Figur 2 ist gezeigt, daß der aus keramischem Kaltleitermaterial bestehende Gesamtkörper 2 durch zueinander jeweils im Winkel von 60° stehende Trennlinien 17, 18 und 19 in gleichschenklige keramische Kaltleiter 5 oder auch in rautenförmige Kaltleiter 6 aufgeteilt werden
15 kann (ebenfalls durch Schraffierung hervorgehoben).

Auch hier werden die an den Breitseiten 13 und Längsseite 14 befindlichen Randzonen 9 und 10 in der Weise und zu dem Zeitpunkt entfernt, wie es bei Figur 1 beschrieben ist.
20

3 Patentansprüche

25 2 Figuren

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von keramischen Kaltleitern (PTC-Widerständen) mit eng tolerierten elektrischen Werten, insbesondere mit eng toleriertem Nennwiderstandswert R_{25} bei Raumtemperatur, bei dem ein aus dem keramischen Kaltleitermaterial bestehender gesinterter Körper auf gegenüberliegenden Flächen mit sperrschichtfreien Metallbelegungen als Elektroden versehen wird, an die später gegebenenfalls Stromzuführungselemente (Drähte, Kontaktbleche) befestigt werden können, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß von einem gesinterten plattenförmigen Gesamtkörper (1, 2) aus keramischem Kaltleitermaterial ausgegangen wird, dessen Fläche bei gegebener Dicke und gegebenen elektrischen Eigenschaften des Materials (spezifischer Widerstand, Bezugstemperatur, Spannungsfestigkeit, Steilheit des Widerstandsanstieges) ein Vielfaches der Fläche der letztlich herzustellenden keramischen Kaltleiter (3, 4, 5, 6) ist, daß dieser plattenförmige Gesamtkörper (1, 2) auf seinen großen Flächen mit Metallschichten als Metallbelegungen versehen wird, wonach der auf die Flächeneinheit entfallende Widerstandswert ermittelt wird und dann der Gesamtkörper (1, 2) in die hinsichtlich der eng tolerierten elektrischen Werte gewünschten Kaltleiter in Form von Quadraten (3), Rechtecken (4), gleichseitigen Dreiecken (5) oder gleichseitigen Rauten (6) aufgeteilt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß vor der Ermittlung des auf die Flächeneinheit entfallenden Widerstandswertes die Randzonen (7, 8, 9, 10) des Gesamtkörpers (1, 2) abgetrennt werden.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Metallschichten

- 12 - VPA 82 P 7042 E

im Siebdruckverfahren oder mittels Schablone hergestellt werden und daß die dann von Metallschichten freien Randzonen (7, 8, 9, 10) des Gesamtkörpers (1, 2) zusammen mit seinem Aufteilen in die einzelnen Kaltleiter (3, 4, 5, 6) entfernt werden.

10

15

20

25

30

35

1/1

FIG 1

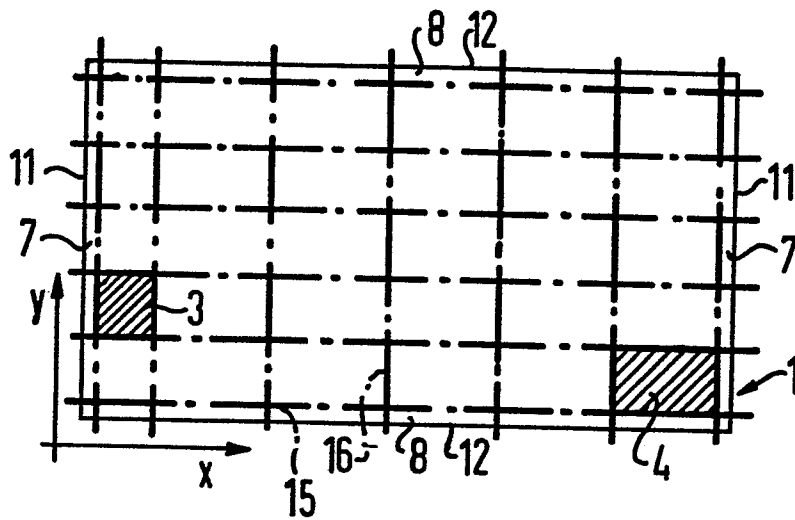


FIG 2

