



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 220 173 A1

4(51) H 01 L 7/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 L / 257 542 3

(22) 06.12.83

(44) 20.03.85

(71) VEB Keramische Werke Hermsdorf, 6530 Hermsdorf, Friedrich-Engels-Straße 79, DD

(72) Fischer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing.; Bühling, Dieter, Dr. Dipl.-Phys.; Clauß, Günter, Dipl.-Ing.; Uhl, Roland, Dipl.-Min., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines elektrisch halbleitenden Keramikwiderstandes

(57) Die Erfindung betrifft Widerstände auf der Basis einer hochohmigen MgO-Matrix mit mindestens einer interkristallin erstarrten und im Sinterprozeß flüssig vorliegenden Phase mit weiteren eingelagerten leitfähigkeitsbestimmenden Oxidphasen und/oder Mischoxiden mit Spinell- oder Perowskitstruktur durch Wärmebehandlung. Ziel der Erfindung ist es, die Widerstandswerte der Bauelemente im Bereich von 10^2 bis $10^7 \Omega$ unabhängig von Versatzvariationen einstellen zu können. Erfindungsgemäß erfolgt dies, indem einer pulverisierten Ausgangsmischung mit mehr als 50 Gew.-% MgO-Anteil neben weiteren Metalloxidzusätzen noch Anteile von $> 0,5$ Gew.-% CaO zusammen mit $< 2,0$ Gew.-% CaF_2 oder MgF_2 bzw. von Verbindungen, aus denen diese Komponenten herstellbar sind, zugeführt werden und indem nach der Sinterung bei Temperaturen über $1\,000^\circ\text{C}$ durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit oberhalb von 700°C zwischen den Größenordnungen 10 K/min bis 100 K/min und ggf. erneuter Erhöhung der Temperatur auf Sintertemperatur und erneuter Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit der Widerstandswert eingestellt wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung eines elektrisch halbleitenden
Keramikwiderstandes

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch halbleitenden Keramikwiderstandes auf der Basis einer hochohmigen MgO-Matrix mit mindestens einer interkristallinen erstarrten und im Sinterprozeß flüssig vorliegenden Phase mit weiteren eingelagerten leitfähigkeitsbestimmenden Oxidphasen und/oder Mischoxiden mit Spinell- oder Perowskitstruktur durch Wärmebehandlung bei Temperaturen von über 700 °C. Solche Widerstände sind thermisch und chemisch gegenüber aggressiven Gasen stabil und werden bspw. als Massewiderstände zur Strombegrenzung in Zündkreisen eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß derartige Widerstände aus einem Gemisch von MgO mit 2 bis 4 Gew.-% TiO_2 , 0,1 bis 5 Gew.-% Talkum und 0,5 bis 2 Gew.-% Mg-Stearat bestehen, sowie zur Einengung der Streubreite der Widerstandswerte Zusätze von

0,1 bis 3 Gew.-% Al_2O_3

0,1 bis 4 Gew.-% SrO

0,1 bis 5 Gew.-% BaO

0,1 bis 5 Gew.-% NiO

0,1 bis 3 Gew.-% CoO

0,1 bis 20 Gew.-% einer Mischung von CaO u. Al_2O_3

einzelnen oder in Kombinationen enthalten können (DD 130 891). Es ist weiterhin bekannt, daß derartige Widerstände aus einem Gemisch von MgO und höchstens 3 % eines Oxides der Metalle Titan, Vanadium oder Niob hergestellt werden (CH 463 604). Weiterhin ist ein Verfahren zum Herstellen eines derartigen elektrisch halbleitenden Materials bekannt, bestehend aus einem Gemisch von 0,5 bis 3 Gew.-% TiO_2 und 1,0 bis 3,0 Gew.-% SiO_2 bei einer Summe der Gehalte an beiden Oxiden von 2 bis 5 Gew.-% (CH 463 604). Unter den genannten Einsatzbedingungen muß der jeweils geforderte Widerstandswert konstant sein und darf sich über längere Zeit (üblich sind etwa 9000 h) bei Temperaturen bis ca. 400 °C nicht mehr als 10 % ändern. Diesen Anforderungen genügen bekannte Verfahren, jedoch ist die Einstellung der Widerstandshöhe bisher nur über die Versatzzusammensetzung möglich, wodurch die Aufbereitung einer breiten Werkstoffpalette erforderlich ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es deshalb, die Einstellung von Widerstandswerten der Bauelemente im Bereich von 10^2 bis $10^7 \Omega$ unabhängig von Versatzvariationen durch Änderung

technologischer Parameter vornehmen zu können und widerstandsbestimmende Rohstoffschwankungen durch technologische Varianten zu kompensieren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, an sich bekannte Versatzzusammensetzungen durch Zugabe weiterer Rohstoffkomponenten so zu variieren und anschließend technologisch zu behandeln, daß durch den Sinterprozeß ein Werkstoffgefüge entsteht, welches aus hochohmigen Matrixkristalliten (z. B. MgO mit $\rho > 10^8 \Omega \text{ cm}$) und weiteren heterogenen aufgebauten zwischenkristallin angeordneten Gefügebestandteilen besteht. Mindestens eine dieser interkristallinen Bestandteile muß dabei z. B. als silikatische Phase einen Schmelzpunkt unterhalb der Sintertemperatur aufweisen und damit während des Sinterns in flüssiger Form vorliegen und ein temperaturabhängiges Lösungsverhalten für weitere Versatzkomponenten aufweisen.

Erfindungsgemäß werden einer pulverisierten Ausgangsmischung mit mehr als 50 Gew.-% MgO-Anteil neben weiteren Metalloxidzusätzen noch Anteile von $> 0,5$ Gew.-% CaO zusammen mit $\leq 2,0$ Gew.-% CaF_2 oder MgF_2 bzw. von Verbindungen, aus denen diese Komponenten herstellbar sind, zugefügt und nach der Sinterung wird bei Temperaturen über 1000°C durch Variation der Abkühlgeschwindigkeit oberhalb von 700°C zwischen den Größenordnungen 10 K/min bis 100 K/min und ggf. erneuter Erhöhung der Temperatur auf Sintertemperatur und erneuter Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit der Widerstandswert eingestellt. Durch den Zusatz von CaO und CaF_2 oder MgF_2 bei Anwesenheit von SiO_2 bzw. bei Zugabe entsprechender diese Komponenten enthaltender Verbindungen wird während der Sinterung eine Flüssigphase erzeugt, die im flüssigen Stadium weitere Versatzkomponenten löst und

während der Abkühlung zum Teil oder ganz als leitfähigkeitsbestimmende Gefügekomponenten wieder auszuscheiden vermag. Dabei hat es sich gezeigt, daß allein durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit insbes. im Temperaturbereich zwischen Sintertemperatur und 700 °C auch ohne Versatzvarianten Widerstände zwischen 10^2 und $10^7 \Omega$ einstellbar sind.

Ein wesentlicher Vorteil dieses erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß

- keimbildungsbedingte Ausscheidungsvorgänge das Existenzgebiet spezieller Widerstände stabilisieren und erweitern,
- Bauelemente mit Widerständen außerhalb des Toleranzbereiches durch einen erneuten Wärmebehandlungsprozeß bei Sintertemperatur mit definierten Abkühlungsbedingungen in den Sollwertbereich ihres Widerstandes überführt werden können.

Ausführungsbeispiel

An zwei Beispielen soll die Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Einem Gemisch von 91 Gew.-% MgO, 1 Gew.-% Mg-Stearat, 2,7 Gew.-% TiO und 3 Gew.-% Talkum werden 2 Gew.-% CaCO_3 und 0,3 Gew.-% CaF_2 zugemischt. Aus dem Gemisch werden stäbchenförmige Körper gepreßt, an Luft bei 1100 °C vorgeglüht und in Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1650 °C gesintert. Zum Zwecke der Kontaktierung werden Elektroden angebracht. Damit ist ein Gefügezustand herstellbar, der zwischen hochohmigen MgO-Matrix-Kristalliten von 10 bis 50 µm Durchmesser eine glasartige Magnesiumsilikat-Phase mit geringen CaO-Anteilen aufweist, in welche leitfähigkeitsbestimmende CaTiO_3 -Ausscheidungen mit Perowskitstruktur eingebettet sind. Von der Sintertemperatur bis auf 700 °C werden die Widerstände mit einer Geschwindigkeit von etwa

20 K/min abgekühlt. Der spezifische Widerstand ρ liegt bei 1 M Ω cm. Hingegen erhält man bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 80 K/min einen spezifischen Widerstand $\rho < 1$ k Ω cm.

Beispiel 2:

Den Versatzkomponenten 83,5 Gew.-% MgO, 4,3 Gew.-% TiO₂, 3,5 Gew.-% BaCO₃, 1 Gew.-% Mg-Stearat und 4,5 Gew.-% Talkum werden 3 Gew.-% CaCO₃ und 0,2 Gew.-% CaF₂ zugemischt. Daraus werden Widerstandskörper gepreßt, an Luft bei 1100 °C vorgeglüht und reduzierend bei 1650 °C gesintert. Der Werkstoff zeigt ein dichtes Gefüge aus primären MgO-Körnern von ca. 10 bis 50 μ m Durchmesser mit einer interkristallinen Schmelzphase und weiteren eingelagerten Mischoxiden der Versatzkomponenten. Bei Abkühlungsgeschwindigkeiten von ca. 50 K/min von der Sintertemperatur auf 700 °C wird ein spezifischer Widerstand $\rho \approx 1,0$ k Ω cm bei Raumtemperatur gemessen. Bei einer Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit werden höhere Widerstandswerte erzielt. Gleiche Ergebnisse lassen sich bei Anwendung äquivalenter Anteile von MgF₂ an Stelle CaF₂ erreichen.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung eines elektrisch halbleitenden Keramikwiderstandes auf der Basis einer hochohmigen MgO-Matrix mit mindestens einer interkristallin erstarrten und im Sinterprozeß flüssig vorliegenden Phase mit weiteren eingelagerten leitfähigkeitsbestimmenden Oxidphasen und/oder Mischoxiden mit Spinell- oder Perowskitstruktur durch Wärmebehandlung bei Temperaturen von über 700 °C, gekennzeichnet dadurch, daß einer pulverisierten Ausgangsmischung mit mehr als 50 Gew.-% MgO-Anteil neben weiteren Metalloxidzusätzen noch Anteile von $> 0,5$ Gew.-% CaO zusammen mit $< 2,0$ Gew.-% CaF_2 oder MgF_2 bzw. von Verbindungen, aus denen diese Komponenten herstellbar sind, zugeführt werden und daß nach der Sinterung bei Temperaturen über 1000 °C durch Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit oberhalb von 700 °C zwischen den Größenordnungen 10 K/min bis 100 K/min und ggf. erneute Erhöhung der Temperatur auf Sintertemperatur und erneuter Variation der Abkühlungsgeschwindigkeit der Widerstandswert eingestellt wird.