



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112334430 A

(43) 申请公布日 2021. 02. 05

(21) 申请号 201980043114.5

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2019.06.25

代理人 章敏 林毅斌

(30) 优先权数据

102018115513.1 2018.06.27 DE

(51) Int. Cl.

C04B 35/01 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.25

C01G 45/12 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/066847 2019.06.25

C04B 35/64 (2006.01)

C04B 41/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/002336 DE 2020.01.02

H01C 7/04 (2006.01)

(71) 申请人 TDK电子股份有限公司

地址 德国慕尼黑

(72) 发明人 M·纳德雷尔

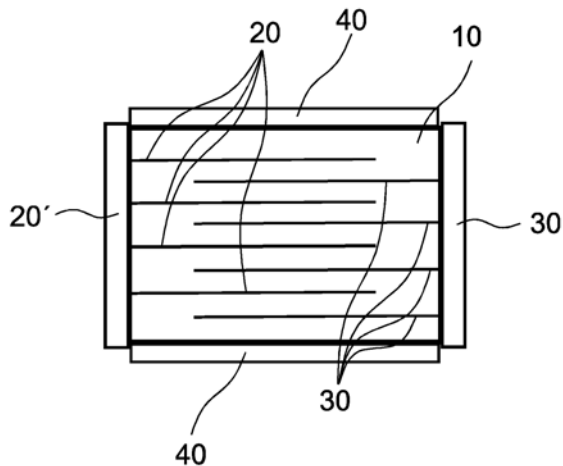
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

NTC物料、热敏电阻和制造该热敏电阻的方法

(57) 摘要

用于制造热敏电阻的NTC物料,其含有Mn-Ni-O体系的陶瓷材料作为主要成分,其中该陶瓷材料具有Ni_xMn₂O_{4-y}的通用组成,其中y对应于Mn-Ni-O体系的陶瓷材料的总金属含量中的Ni摩尔比例,其定义为c(Ni):(c(Ni)+c(Mn)),并且适用的是:0.500<x<0.610;0.197<y<0.240。



1. 用于制造热敏电阻的NTC物料,其含有Mn-Ni-O体系的陶瓷材料作为主要成分,该陶瓷材料具有 $Ni_xMn_2O_{4-y}$ 的通用组成,

其中y对应于Mn-Ni-O体系的陶瓷材料的总金属含量中的Ni摩尔比例,其定义为 $c(Ni) : (c(Ni) + c(Mn))$,并且适用的是:

$$0.500 < x < 0.610$$

$$0.197 < y < 0.240。$$

2. 根据权利要求1所述的NTC物料,其中对于x和y而言适用的是:

$$0.520 \leq x \leq 0.544$$

$$0.206 \leq y \leq 0.214。$$

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的NTC物料,其附加地含有至少 ZrO_2 作为掺杂剂,其中a对应于 ZrO_2 的含量并且基于100重量%的 $Ni_xMn_2O_{4-y}$ 计,其中适用的是:

$$0.58\text{重量}\% \leq a \leq 0.72\text{重量}\%。$$

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的NTC物料,其中所述陶瓷材料具有通式 AB_2O_4 的尖晶石结构,其中所述A位置至少被Ni占据,并且所述B位置至少被Mn占据。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的NTC物料,其附加地包含至少一种选自CuO和 Al_2O_3 的B值调节剂。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的NTC物料,其仅包含CuO或仅包含 Al_2O_3 作为B值调节剂,其中b对应于 Al_2O_3 的含量,并且c对应于CuO的含量,并且基于100重量%的 $Ni_xMn_2O_{4-y}$ 计适用的是:

$$0\text{重量}\% \leq b \leq 13.9\text{重量}\%$$

$$0\text{重量}\% \leq c \leq 8.6\text{重量}\%。$$

7. 热敏电阻,其具有陶瓷基体,其中所述陶瓷基体含有根据权利要求1至6中任一项所述NTC物料。

8. 根据权利要求7所述的热敏电阻,其中选择组成,以使得所述热敏电阻在没有电负载的情况下在 150°C 下在空气中储存时,在2000小时后最多具有基于在 25°C 的电阻水平计 $0.59 \pm 0.093\%$ 的老化。

9. 根据权利要求7或8中任一项所述的热敏电阻,其中所述热敏电阻的B值选自3136 K至4528 K。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的热敏电阻,其中所述热敏电阻的陶瓷基体的比电阻 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 选自 $48 \Omega \text{ cm}$ 至 $51540 \Omega \text{ cm}$ 。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的热敏电阻,其中所述热敏电阻具有含有玻璃或聚合物的保护层。

12. 制造根据权利要求7至11中任一项所述的热敏电阻的方法,其包括以下制造步骤:

a) 通过由NTC物料制造粒料、压制该粒料和随后在最大 1340°C 下烧结该压制的粒料,由根据权利要求1至6中任一项所述的NTC物料形成陶瓷基体,

b) 将电极层施加到烧结的陶瓷基体上,

c) 将该电极层烧制到陶瓷基体中。

13. 制造根据权利要求7至11中任一项所述的热敏电阻的方法,其包括以下制造步骤:

a) 将根据权利要求1至6中任一项所述的NTC物料加工成陶瓷膜,

- b) 用内电极(10、20)印刷该陶瓷膜,
- c) 彼此堆叠多个陶瓷膜,
- d) 压制这些堆叠的陶瓷膜,
- e) 从经压制且堆叠的陶瓷膜中冲压出陶瓷部件,
- f) 脱除陶瓷部件,
- g) 烧结该陶瓷部件,以获得陶瓷基体
- h) 将外部触点(20'、30')施加到所述陶瓷基体上。

14. 根据权利要求13所述的制造热敏电阻的方法,其中使用选自Ag、Pd和这两种元素的合金的金属用于第一和第二内电极(20、30)。

NTC物料、热敏电阻和制造该热敏电阻的方法

[0001] 本发明涉及NTC物料和包含陶瓷基体的热敏电阻,该陶瓷基体含有所述NTC物料。本发明还涉及制造所述热敏电阻的方法。

[0002] 对于测量温度以在各种不同的应用中进行监测和调节,主要使用基于经烧结的NTC物料的热敏电阻、硅温度传感器(KTY)、铂温度传感器(PRTD)或热电偶(TC)。由于其成本有利的制造以及其显著的负电阻-温度-特性,其NTC物料基于具有例如尖晶石结构的陶瓷材料的热敏电阻最为广泛。除了对热敏电阻的性能和小型化方面的要求不断提高外,对此类部件的老化稳定性的要求也提高。可能负面影响热敏电阻的老化稳定性的一个因素是在制造用于热敏电阻的陶瓷基体的过程中形成不希望的次要相。这样的次要相可能导致机械问题,特别是在热敏电阻的陶瓷基体中形成裂纹。此外,由于形成次要相,改变了热敏电阻的陶瓷基体中包含的NTC物料的组成,由此改变了陶瓷基体的电导率和温度特性。此外,由于热敏电阻在25℃下的电阻水平随时间而变,在此老化性能也变差。由此导致所测量的温度的掺假。

[0003] 用于NTC物料的常见材料基于具有尖晶石结构的来自Ni-Mn-O体系的陶瓷材料,该陶瓷材料由于对部件的所要求而具有总金属含量中的如下Ni摩尔比例,其有利于在制造用于热敏电阻的陶瓷基体的过程中形成次要相。因此,常规NTC物料具有在总金属含量中的 ≥ 0.240 的Ni比例,其定义为 $c(\text{Ni}) : (c(\text{Ni}) + c(\text{Mn}))$ 。由于在所述Ni比例的情况下具有所需尖晶石结构的陶瓷材料和诸如NiO之类的次要相都稳定并存,因此这些NTC物料倾向于形成NiO作为不希望的次要相,这对热敏电阻的老化稳定性产生负面影响。

[0004] 基于前述实施方式,本发明的目的是提供NTC物料,其含有Mn-Ni-O体系的陶瓷材料作为主要成分,并且不倾向于形成不希望的次要相。此外,应提供包含相应的陶瓷基体的热敏电阻以及制造该热敏电阻的方法。

[0005] 根据本发明,该目的通过权利要求1中所述的NTC物料实现。从其它权利要求中可获知NTC物料、包含本发明NTC物料的热敏电阻和制造该热敏电阻的方法的其它有利实施方案。

[0006] 此处和下文中,NTC物料应被理解是指具有负温度系数(NTC)并且其电导率随温度升高而改善的陶瓷物料。

[0007] 根据本发明,提供了NTC物料,其含有Mn-Ni-O体系的陶瓷材料作为主要成分,并且具有 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ 通用组成,

其中x对应于Mn-Ni-O体系的陶瓷材料中的镍用量比例,并且y对应于Mn-Ni-O体系的陶瓷材料的总金属含量中的Ni摩尔比例,其定义为 $c(\text{Ni}) : (c(\text{Ni}) + c(\text{Mn}))$,并且适用的是:

$$0.500 < x < 0.610$$

$$0.197 < y < 0.240。$$

[0008] 在一个更有利的实施方案中,本发明的NTC物料可以包含Mn-Ni-O体系的陶瓷材料作为主要成分,该陶瓷材料具有 $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ 通用组成,并且对于x和y而言适用的是:

$$0.520 \leq x \leq 0.544$$

$$0.206 \leq y \leq 0.214。$$

[0009] 该Ni比例处于陶瓷材料的最佳稳定性范围内,该陶瓷材料是本发明NTC物料的主要成分,因此即使在用于热敏电阻的陶瓷基体的制造过程中不在高的烧结温度下也几乎没有形成不希望的次要相。此外,该NTC物料可在最大1340℃的温度下烧结后冷却,而不会明显形成次要相。

[0010] 此外,作为本发明NTC物料的主要成分的陶瓷材料可以具有通式 AB_2O_4 的尖晶石结构,其中所述A位置至少可被Ni占据,并且所述B位置至少可被Mn占据。

[0011] 应注意,作为NTC物料的主要成分的陶瓷材料可以具有非化学计量的组成。

[0012] 还应注意,本发明NTC物料可以具有每摩尔本发明NTC物料小于四摩尔的氧比例,这应由通用化学总式 $Ni_xMn_2O_{4-\delta}$ 中的表述 $4-\delta$ 来阐明。

[0013] 此外,本发明NTC物料可以附加地包含至少 ZrO_2 作为掺杂剂,其中a对应于 ZrO_2 的含量并且基于100重量%的 $Ni_xMn_2O_{4-\delta}$ 计,其中适用的是:

$$0.58\text{重量}\% \leq a \leq 0.72\text{重量}\%。$$

[0014] 通过加入 ZrO_2 ,可以使NTC物料进一步稳定化。因此,可以进一步改善包含含有本发明NTC物料的陶瓷基体的热敏电阻的老化稳定性。

[0015] 另外,本发明NTC物料可以包含至少一种选自 Al_2O_3 和CuO的B值调节剂。在此,b对应于 Al_2O_3 的含量,并且c对应于CuO的含量,并且基于100重量%的 $Ni_xMn_2O_{4-\delta}$ 计适用的是:

$$0\text{重量}\% \leq b \leq 13.9\text{重量}\%$$

$$0\text{重量}\% \leq c \leq 8.6\text{重量}\%。$$

[0016] B值是热敏电阻的常数,其由所用的NTC物料得出并且说明在电阻-温度图表中的热敏电阻的电阻-温度曲线的陡度,其中该陡度随着B值的增加而增大。电阻-温度曲线越陡,则在特定温度范围内的热敏电阻的电阻变化越大。B值可以由B值调节剂来调节,所述B值调节剂例如作为金属氧化物存在。通常过量加入B值调节剂,并且B值调节剂的加入量可以为基于100重量%的基础陶瓷材料计最多20重量%。

[0017] 通过加入B值调节剂,可以将包含含有本发明NTC物料的陶瓷基体的热敏电阻的B值在包含3136 K至4528 K(包括端点)的B值的宽范围内调节。由此可以使热敏电阻的电阻-温度特性适应于所需的要求。

[0018] 此外,通过加入B值调节剂,可以将包含含有本发明NTC物料的陶瓷基体的热敏电阻的比电阻在包括48 Ω cm至51540 Ω cm的范围内调节。必须指出,B值和比电阻不能彼此独立地调节。例如,高B值伴随着高比电阻,而低B值伴随着低比电阻。

[0019] 本发明NTC物料可以通过常规方法制备。这样的方法可以例如包括下列子步骤:

- 称量起始材料
- 第一次湿磨
- 第一次干燥
- 第一次筛选
- 煅烧
- 第二次湿磨
- 第二次干燥
- 第二次筛选。

[0020] 本发明的另一个目的是提供制造热敏电阻的方法。为此,制备包含本发明NTC物料

的陶瓷基体。在此,使陶瓷基体成型并在最大1340°C下烧结。将电极层施加在经烧结的陶瓷基体上,以与其接触。

[0021] 根据本发明,还提供了制造整块式热敏电阻的方法。该热敏电阻包括陶瓷基体,该陶瓷基体包含本发明NTC物料。为了形成该陶瓷基体,将本发明的NTC物料加工成粒料,然后压制所需形状,以形成该陶瓷基体。在下一步骤中,将陶瓷基体在最大1340°C下烧结。之后,将电极施加在该陶瓷基体的外侧上,以与其接触。

[0022] 根据本发明,还提供了制造多层结构的热敏电阻的方法,该热敏电阻包含含有本发明NTC物料的陶瓷基体。为此,在第一步骤中将本发明NTC物料加工成坯膜,以下称为陶瓷膜。在此,将本发明NTC物料悬浮在溶剂中并为其配备用于拉膜的助剂。然后使用合适的方法拉伸陶瓷膜,随后用金属内电极印刷。然后将所需数量的这种印刷的陶瓷膜堆叠并以堆叠体的形式压制。从经压制的膜堆叠体中冲压出所需基础面积或数量的部件,随后脱除并在最大1340°C下烧结。随后将触点施加到该陶瓷基体的外侧上。

[0023] 根据前述实施方式中任一项制造的陶瓷基体的外侧上的触点可以进行电流加固(galvanisch verstärkt)以进一步稳定化。

[0024] 根据前述实施方式中任一项制造的热敏电阻可以用含有玻璃或聚合物的保护层涂覆。该保护层保护热敏电阻,特别是热敏电阻的陶瓷基体不受腐蚀,特别是在诸如酸之类的侵蚀性介质中,从而进一步改善热敏电阻的老化稳定性。

[0025] 下面借助实施例和相关附图更详细地描述本发明。

[0026] 图1示出了多层结构的热敏电阻的实施例的示意性截面。

[0027] 图2示出了图1中描述的热敏电阻的显微照片的图片。

[0028] 图3示出了图2所示的显微照片的放大图。

[0029] 在图中,相同的元件、相似或看起来相同的元件具有相同的附图标记。所述图和图中的尺寸比例不是按真实比例的。

[0030] 图1示出了多层结构的热敏电阻的实施例的示意性截面,该热敏电阻包括陶瓷基体10,该陶瓷基体含有本发明NTC物料。

[0031] 为了制造陶瓷基体10,选择如下NTC物料,其包含具有组成 $\text{Ni}_{0.529}\text{Mn}_2\text{O}_{4-8}$ 的陶瓷材料作为主要成分。附加地,NTC物料包含0.600重量%的 ZrO_2 作为掺杂剂和13.14重量%的 Al_2O_3 作为B值调节剂。

[0032] 为了制造所述热敏电阻的陶瓷基体10,在第一步骤中将NTC物料加工成陶瓷膜。随后,将陶瓷膜用由AgPd合金制成的内电极金属化物(Metallisierung)印刷,以制造该热敏电阻的第一和第二内电极20和30。

[0033] 在进一步的步骤中,将多个陶瓷膜彼此堆叠,以获得具有第一内电极20的陶瓷膜和具有第二内电极30的陶瓷膜的交替次序。将产生的膜堆叠体进行压制,并从经压制的膜堆叠体中冲压出部件,该部件在最大1340°C下烧结。

[0034] 为了将第一和第二内电极20和30与外部触点20'和30'连接,将由AgPd合金制成的金属化物施加到正面上并烧制,将该金属化物进行电流加固以进一步稳定化,从而可以接触部件。现在,第一内电极20与外部触点20'连接且第二内电极30与外部触点30'连接。

[0035] 为了进一步保护,将所制造的热敏电阻用由玻璃制成的保护层40涂覆。在没有电负载的情况下在空气中在150°C下储存2000小时后,以这种方式获得的热敏电阻与在25°C

下的电阻水平的偏差仅为 $0.59 \pm 0.093\%$ 。由于这种小的偏差,以这种方式制造的热敏电阻满足改善热敏电阻的老化稳定性的要求。

[0036] 图2示出了图1中描述的多层结构的热敏电阻的显微照片。可以清楚地看到热敏电阻的各个组成部分,例如根据有关图1的实施方式制造的NTC物料、内电极和电流加固的外部触点。

[0037] 图3示出了图2的显微照片的放大局部。该局部示出了内电极(灰线),在它们之间具有经烧结的NTC物料。经烧结的NTC物料的结构没有次要相,从而明显改善热敏电阻的老化稳定性。此外,经烧结的NTC物料具有高的烧结密度和与内电极的优异连接。这表明NTC物料的高的生产适宜性,从而可以实现性能强大且老化稳定的热敏电阻。

[0038] 附图标记列表

- 10 陶瓷基体
- 20 第一内电极、
- 30 第二内电极、
- 20' 与第一内电极连接的外部触点、
- 30' 与第二内电极连接的外部触点、
- 40 保护层。

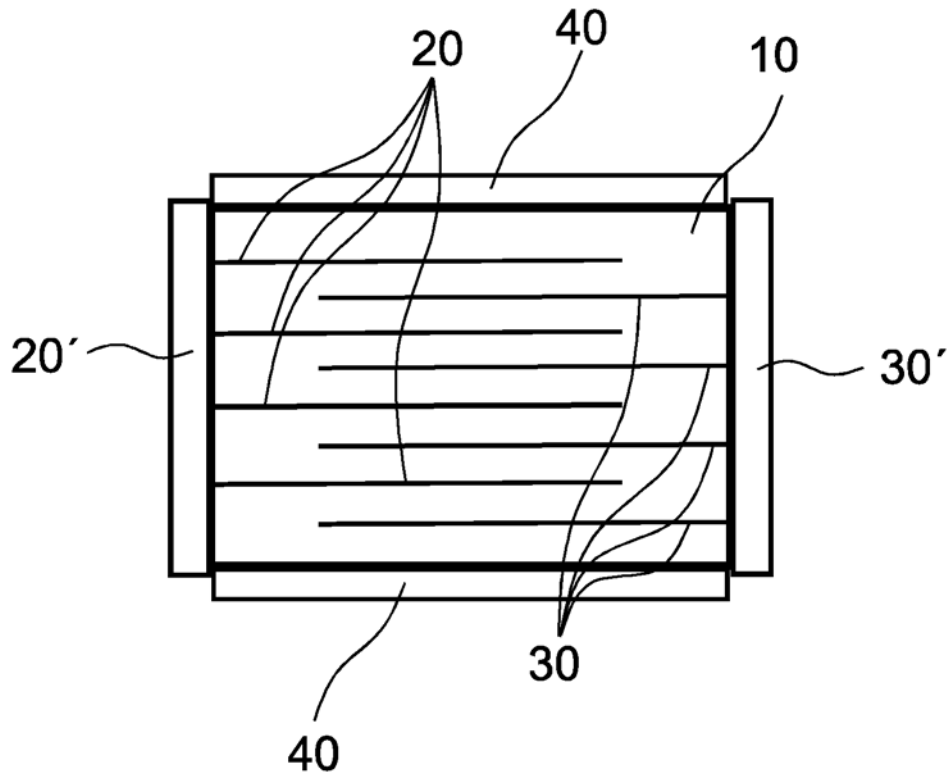
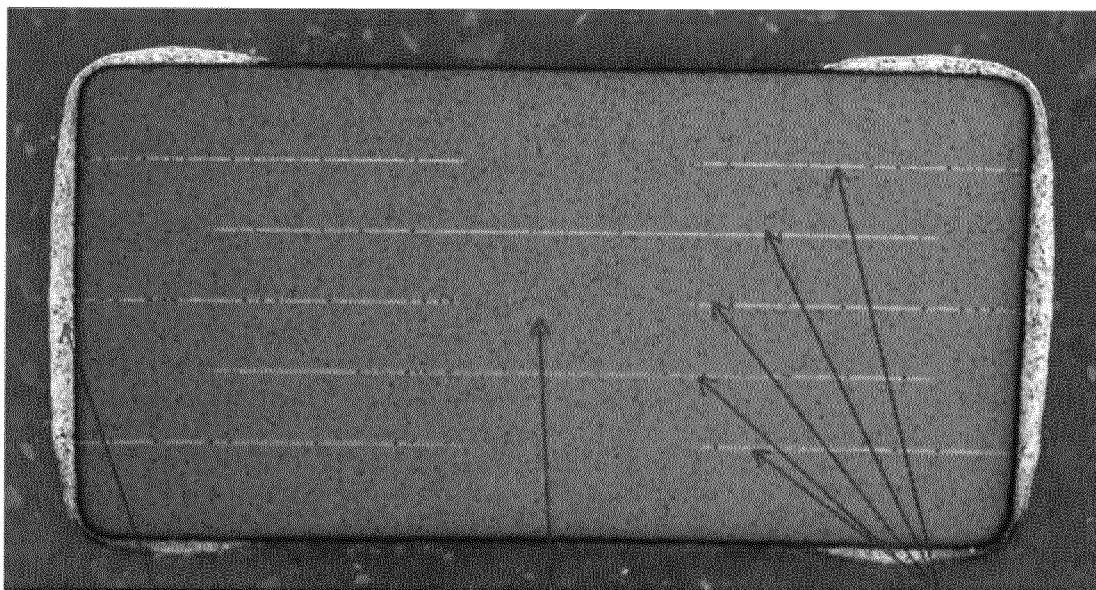


图 1



电流加固的
外部金属化物

包含 Al_2O_3 和 ZnO_2
掺杂的新型陶瓷体系

由AgPd合金制成
的内部电极

图 2

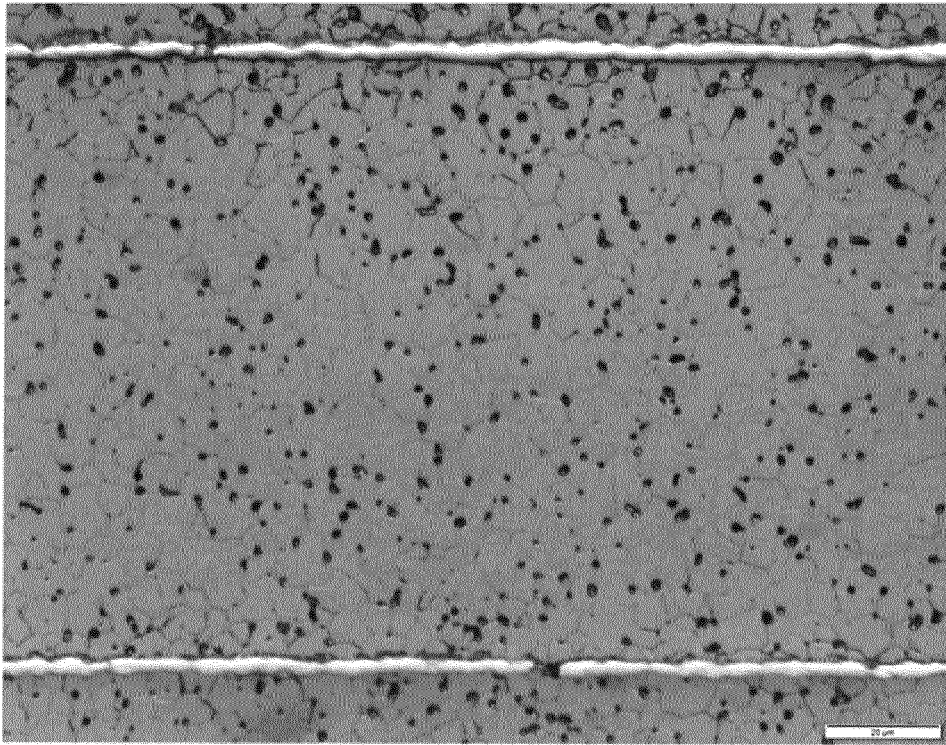


图 3