



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01808565.2

[43] 公开日 2003 年 6 月 25 日

[11] 公开号 CN 1426588A

[22] 申请日 2001.4.25 [21] 申请号 01808565.2

[30] 优先权

[32] 2000. 4. 25 [33] DE [31] 10020224. 1

[86] 国际申请 PCT/DE01/01564 2001. 4. 25

[87] 国际公布 WO01/82314 德 2001. 11. 1

[85] 进入国家阶段日期 2002. 10. 24

[71] 申请人 埃普科斯股份有限公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 F·罗斯 F·施兰克

G·克洛伊伯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

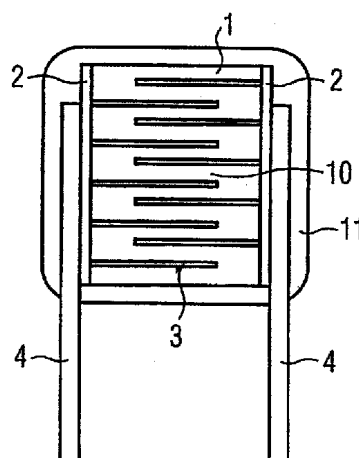
代理人 蔡民军 赵 辛

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 电元件及其制造方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种电元件，它具有一个基体(1)，该基体具有一个由相互上下重叠的能导电的电极层(3)组成的层状堆叠，这些电极层(3)由导电的陶瓷层(10)相互分隔开，其中导电的陶瓷层(10)由一种其电阻率具有一个负的温度系数的陶瓷制成，其中导电的陶瓷层(10)由与电极层(3)共同烧结的陶瓷的未加工膜制成，而且这里在基体(1)的二个对向布置的外表面上设置了外电极(2)，这些外电极(2)与电极层(3)导电连接。本发明还涉及一种制造该元件的方法以及该元件的应用。



1. 具有一个基体(1)的电元件,该基体具有一个包括相互重叠的导电的电极层(3)的层状堆叠,这些电极层由导电的陶瓷层(10)相互分隔开,

5 -其中导电陶瓷层(10)由一种其电阻率具有一个负的温度系数的陶瓷制成;

 -其中导电陶瓷层(10)由与电极层(3)一起烧结成的陶瓷的未加工膜制成;和

10 -其中在基体(1)的二个对置外表面上布置了外电极(2),它们与电极层(3)导电连接。

2. 按权利要求1所述的电元件,其中该描述了电阻率的温度变化 $\rho(T)$ 的陶瓷的B值大于4000K。

3. 按权利要求1或者2所述的电元件,其中基体(1)具有一种长方六面体的形状,其具有四个侧面,它们都没有导电的涂覆层。

15 4. 按权利要求1至3中任意一项所述的电元件,其中外电极(2)通过丝网印刷法而涂覆在基体(1)上。

5. 按权利要求1至4中任意一项所述的电元件,其中该元件在25℃时的电阻小于2KΩ。

20 6. 按权利要求1至5中任意一项所述的元件,其中该陶瓷是一种在Mn₃O₄基础上的尖晶石结构、钙钛矿结构或刚玉结构的混合晶体,具有一种或多种附加成分,它们选自于元素镍、钴、钛、锆或铝。

25 7. 按权利要求1至6中任意一项所述的元件,其中每个外电极(2)与平行地上下叠置的平面层形式的电极层(3)相接触,这些电极层与各个外电极(2)形成一个梳状电极组,而且此时电极组呈相互推入状态。

8. 按权利要求1至7中任意一项所述的元件,其中电极层(3)含有金、钯或铂。

9. 按权利要求1至8中任意一项所述的元件,其中外电极(2)由一种银焙烧膏或者金焙烧膏制成。

30 10. 按权利要求1-9中任意一项所述的元件,其中在每个外电极(2)上焊有一个接头线(4)。

11. 用于制造一种具有预先规定的额定电阻的电元件的方法,其

从一种按权利要求 1 至 9 中任意一项所述的前体元件 (5) 出发, 具有一个杆状的基体 (6), 具有布置在纵向面上的外电极 (2), 在这些外电极 (2) 之间所测量的元件的实际电阻要小于额定电阻; 而且其中相同长度的具有外电极 (2) 的纵向段部分的电阻值是同样大小的, 该方法具有以下步骤:

a) 测量前体元件 (5) 的实际电阻;

b) 计算用于达到额定电阻值所必须的前体元件 (5) 的示出待制造元件的纵向段部分的额定长度;

c) 从前体元件 (5) 上切割下额定长度的纵向段。

10 12. 按权利要求 7 所述的方法, 其中前体元件 (5) 由一个板 (7) 制成, 该板是陶瓷的未加工膜 (8) 的层状堆叠和适当布置的电极层 (3), 该方法具有以下步骤:

a) 由板 (7) 冲切出一根杆;

b) 烧结该杆;

15 c) 将外电极 (2) 涂覆在该杆的纵向面上。

13. 按权利要求 7 所述的方法, 其中前体元件 (5) 由一个板 (7) 制成, 该板是陶瓷的未加工膜 (8) 的层状堆叠和适当布置的电极层 (3), 该方法具有以下步骤:

a) 烧结板 (7);

20 b) 从板 (7) 上切下一个杆;

c) 将外电极 (2) 涂覆在该杆的纵向面上。

14. 按权利要求 1 至 10 所述的元件应用为 NTC 电阻, 其 25℃ 时的电阻值达到 50 至 500Ω。

15 15. 按权利要求 1 至 10 中任意一项所述的元件, 其中每根连接线 (4) 都用金进行涂层, 而且它具有一个玻璃制成的保护包封 (11)。

电元件及其制造方法和应用

本发明涉及一种电元件，其具有一个基体和二个外电极，其中该
5 基体包含有一种具有规定电阻率的陶瓷。本发明还涉及一种制造该电
元件的方法。此外本发明还涉及该电元件的应用。

开头所述类的电元件是已经公知的，其中陶瓷的电阻率具有一个
负的温度系数，并因此用作为 NTC 电阻。对于 NTC 电阻的特殊应用场
合来说，例如在供暖技术上、工业电子技术或者汽车电子技术上，对
10 这些元件要求较小的电阻值，在 50 和 500 Ohm 之间。通常 NTC 元件的
电阻是按 25℃ 标识的。

为了实现使这些元件具有所希望的低电阻值，采用了具有低电阻
率的陶瓷。这种陶瓷是基于具有尖晶石结构的混合晶体，这种混合晶
体由元素族锰、镍、钴和铜的四种阳离子组成。这些阳离子以一个原
子比例 Mn/Ni/Co/Cu 相互混合在一起，该比值在 65/19/9/7 和
15 56/16/8/20 之间。这种陶瓷的电阻率为 100 至 0.1 Ω cm。

这种陶瓷的缺点是：其电阻的离散性很大。另外这种陶瓷的缺点
还在于：其电气特性，尤其是其电阻不是长时稳定的。元件的长时稳
定性也就是元件在储存之后电阻的变化，例如在温度 70℃ 时存储时间
20 超过 10000 小时。在这种条件下对于用低电阻陶瓷制成的元件而言电
阻的变化大于 2%。

已知元件的缺点还在于：由于设计简化（具有二个外接触电极的
陶瓷块或陶瓷板）其电阻仅仅与陶瓷的电阻率有关，因而依赖于陶瓷
材料的组成而有相应变动。与制造有关的实际电阻与额定电阻之间的
25 偏差可以达到 5% 或者更多。

由专利文件 DE 2321478 公知有一种 NTC 电阻（热敏电阻），它具
有多层结构，其中电极层由陶瓷层相互分隔开。陶瓷层则作为厚膜层
借助于丝网印刷而加印到电极层上。由于使用的是丝网印刷法，因而
陶瓷层相对其层厚来说离散值就较大，从而使得由所述专利公知的热
敏电阻只有很困难地用精确规定的电阻值才能制成。因而这些已知的
30 热敏电阻的电阻值就有较大的公差。

由于公知的低电阻 NTC 电阻的离散值较大，而且长时稳定性低，

因而只适用于对于元件公差和元件稳定性提出较低要求的场合。例如制造接通电流限制器就是一种这样的应用场合。

另外这种高的 B 值和低的 R 值的组合是不可物理实现的。

因而本发明的任务是提出一种适合作为 NTC 电阻，并且在有较高的长时稳定性的前提下具有较低的电阻值，以及具有较小离散宽度电阻值的电元件。此外本发明的目的还在于说明一种制造该电元件的方法，它能够使该元件的额定电阻的调定尽可能地精确。

按照本发明这个目的是通过按权利要求 1 所述的电元件以及通过按权利要求 11 所述的方法实现的。该元件和该方法的有利的技术方案以及该元件的应用可见其它的权利要求。

本发明涉及一种电元件，它有一个基体，该基体具有一个由相互上下重叠的能导电的电极层组成的层状堆叠。每二个相邻的电极层通过一个导电的陶瓷层相互分隔开。该导电的陶瓷层由一种其电阻率 $\rho(T)$ 具有负的温度系数的陶瓷材料制成。该导电陶瓷层由与电极层一起烧结的陶瓷的未加工膜制成。此外，在基体的二个对置的外表面上设置了外电极，它们与电极层导电相连。

按本发明的元件的优点在于，该导电陶瓷层由陶瓷的未加工膜制成。该陶瓷的未加工膜的拉制过程可以用于制造厚度约为 $50\mu\text{m}$ 的膜并遵守很准确的层厚规定。因而按本发明的元件的优点在于。可以很准确地遵守元件的预先规定的电阻值。

另外在本发明的一种有利的实施形式里已经为该导电陶瓷层选出了一种陶瓷材料，其描述电阻率的温度变化过程 $\rho(T)$ 的 B 值大于 4000K 。B 值通过以下公式表示温度变化过程 $\rho(T)$ ：

$$\rho(T) = \rho_{25} \exp(B/T).$$

其中 ρ_{25} 等于 25°C 时的电阻率。

B 值按以下公式计算：

$$B = \frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} \times \ln \frac{R(T_1)}{R(T_2)}$$

其中 $R(T_1)$ 和 $R(T_2)$ 是陶瓷材料在二种不同温度 T_1 和 T_2 时的电阻。

B 值较大的陶瓷的优点在于：其电阻根据温度而具有高的灵敏度，这就能够制成很灵敏的温度传感器。此外具有较大 B 值的陶瓷系统的优点还在于电阻的长时稳定特性较好。

然而具有高 B 值的陶瓷也有较大的电阻率。通过按本发明的方法
5 将电极层设置在电元件的基体里就可以减小元件的电阻。成功之处在于通过电极层使多个高阻抗电阻实现并联。因而尽管所应用的陶瓷的电阻较高，但可以制成电阻值小于 $2K\Omega$ 的温度探头。此外若电元件的基体形状为长方六面体则是有利的。只有长方六面体的二个侧面由外电极遮盖住，而其余的四个侧面则没有导电层。这样一种元件的优点
10 在于：外电极在空间范围内是精确限定了的，并因而不会影响元件的电阻。这与已知的元件相比则是较大优点，对于已知的元件来说，外电极通过浸入一种导电的糊膏里来制成，并因而成罩状地和棱边搭接地置于基体的多个侧面上，因而这些外电极在不利的情况下可以大大减小电阻，其方法就是在基体过度浸入时使这些外电极相互靠放得很
15 近。

用外电极涂覆基体的一种有利形式是应用一种丝网印刷方法来对长方六面体的侧面进行印刷，这些外电极不是边棱重叠搭接的，并因而达到的目的是使长方六面体状基体的其中四个侧面没有导电涂覆层。

20 因此就可以制成同时具有很低电阻和较高灵敏度的温度探头。

以下列举了若干适合用在按本发明的元件里的陶瓷材料，其 B 值大于 $3600K$ 。

例如有一种高电阻的陶瓷混合晶体，其在 Mn_3O_4 基础上，添加了镍和钴，其中混合比为 $Mn/Ni/Co=55.6/3.4/41$ 。这种陶瓷的 B 值略高于
25 $4000K$ 。

另外还有一种陶瓷，它除了含有 Mn_3O_4 之外还添加了镍和钛，其中混合比 $Mn/Ni/Ti$ 等于 $77/20/3$ 。这种陶瓷的 B 值为 $4170K$ 。

作为另外一个例子还可以列举一种陶瓷，它除了 Mn_3O_4 还含有镍和锌。其中混合比 $Mn/Ni/Zn=64/7/29$ 。这种陶瓷的 B 值为 $4450K$ 。

30 另外如果元件的陶瓷是一种尖晶石结构、钙钛矿结构或刚玉结构的混合结晶体，其制造是在 Mn_3O_4 的基础上加入一种或多种从元素镍、钴、钛、锆或铝里选出的添加物，那么这种元件是特别有利的。尤其

这些稳定的组合物是有利的，这些组合物具有 10^5 至 $10^6 \Omega \text{cm}$ 的高电阻率，借助于电极层可以使其降低到一个较低值。

具有电阻率 $>10^2 \Omega \text{cm}$ 的基于一种高电阻陶瓷的元件的优点在于：该陶瓷的电阻的长时稳定性较高。

- 5 专门有高电阻的陶瓷，例如基于 Mn_3O_4 的混合比 Mn/Ni 为 94/6 的一种混合物。这种陶瓷的电阻率为 $10^4 \Omega \text{cm}$ ，B 值为 4600K。

另一种可能的方案是由锰、镍和钴组成的，混合比 $\text{Mn}/\text{Ni}/\text{Co}$ 为 70/20/10 的一种混合物。该最后所列举的混合物的电阻率为 $100 \Omega \text{cm}$ ，B 值稍大于 3600K。

- 10 适合于减小元件电阻的电极层的布置可以有利地在一个元件里实现，其中每个外电极与平行上下相互叠置的平面层形式的电极层相接触。与一个外电极接触的层与该外电极形成了一个梳状的电极组。这二个各自属于一个外电极的电极组在元件里相互交错地推入。

- 15 按本发明的具有梳状的相互交错推入的电极组的元件的设计方案的优点在于：通过单个膜片或者层的上下叠置就可以容易地实现。这些平行地上下叠置的层还具有优点，就是在元件中提供使用的容积被充分利用来最佳地减小电阻值。因而在该梳状结构中各个电极层的特别大的表面相互对置。因而所观察的导电体的横断面增加，因此其电阻降低。

- 20 原理上说，所有在制造元件时所必需的温度下保持稳定的电极材料都适合于该电极层的结构设计。在本发明的一种特别有利的实施形式中电极层由钯或铂或者其合金制造。这种贵金属的优点在于：它们对于电化学腐蚀是不敏感的。因而用这些材料制成的电元件对于从外面进入元件内的湿气或水分是不敏感的。

- 25 应用所列举的贵金属作为电极层的材料的优点还在于：贵金属的迁移倾向很小，因而就能够阻止金属迁移至陶瓷里，并因而阻止陶瓷元件的电阻产生不可控制的变化。

- 30 外电极可由用于陶瓷元件的每一种商业通用的电极材料制成。当然应该注意到，要确保在电极层上有良好的电气连接。在按本发明的元件的一种特别有利的实施形式中，外电极由一种银-或者金-焙烧膏制成。在陶瓷与电极层一起烧结之后，这种焙烧膏可以放置在基体的二个外表面上并进行焙烧。银焙烧膏的优点在于：它具有用于元件接

触的良好的导电性。另外的优点是可焊性好，因而可以在外电极上焊接接头线。借助于这种例如可能是铜线的接头线在涂刷保护漆或者其它的适合材料的涂层之后就可得到一个完好的传感器元件。

5 在使用一种金的外电极和金镀层的接头线的情况下，元件可以设置有一种由玻璃制成的外保护层。

另外本发明还涉及用于制造一种按本发明的具有规定的额定电阻的电元件的方法，其中该元件由一个具有杆状基体的前体元件来制造。在本发明的一种尤其有利的实施形式中，这种前体元件就通过对陶瓷的未加工膜和电极的层叠并接着对这样所产生的层状堆叠进行烧
10 结而制成。该前体元件具有布置在杆的纵向面上的外电极，其中在前体元件的外电极之间所测得的实际电阻值小于待制造电元件的额定电阻值。这种前体元件还具有以下特性，前体元件的同样长的，具有外电极的纵向段部分的电阻基本上为同样大小。

首先例如借助于一个欧姆计测定前体元件的实际电阻。接着由实际电阻计算一个要由前体元件切割的纵向段部分的长度。前体元件的纵向段部分就是待制造的电元件。最后将具有预先计算的长度的纵向段部分从该前体元件上切割下来。

按本发明的方法的优点在于：电元件的电阻只需在一个很晚的加工步骤，即在陶瓷已经烧结完毕的时刻确定。因而在制造多个同样类型的元件时虽然有可能产生略有不同的几何形状；但由于其很大的优点，也就是额定电阻可以很精确的复制，因而这就更多地被补偿了。
20 按本发明的方法的另外的优点在于：在最终制成元件之前测量陶瓷的电阻。由加工影响而造成的电阻的波动可以以这种方式来补偿。

在一定条件下，当把元件从前体元件上切割下来之后，还要将接头线焊牢在外电极上。
25

按本发明的方法的另一个优点在于：与减小元件电阻的电极层有关地也可以精确地调整很小的电阻。

此外特别有利的方法是使该前体元件由一块板制成，这块板就是陶瓷的未加工膜和适当布置的电极层的一种层状堆叠。电极层的适当布置例如就是使这板块由多个相互并排布置的所考虑的杆状前体元件
30 组合起来。

在制造按本发明的元件时首先由板块冲裁成杆，接着进行烧结。

同样也可以对整个板进行烧结并借助于合适的分离方法（例如切割）分成杆。在杆进行烧结之后将外电极叠置到杆的纵向面上。这样就制成了一个前体元件，在上述方法中，这种前体元件可以继续加工成一种按本发明的电元件。

- 5 这种方法的优点在于：通过由相互叠置的陶瓷的未加工膜和电极层制成板块就可以使大量的电元件实现平行地制造。

本发明还说明了作为 NTC 电阻的电元件的应用，该元件的电阻在 25℃ 时为 50 至 5000hm 之间。同时尤其考虑到将这种元件应用作为低电阻的温度探头。由于在按本发明的元件里可使用的高电阻陶瓷的高
10 敏感性，因而甚至可以应用在医学领域里，例如使用在体温计里。恰好对于体温计来说，所用的温度传感器在测量温度时必须达到一个 <0.1K 的很高的精度。此外，在这种使用场合，电阻的高加工精度是有利的。按本发明的电元件尤其适合于具有小的外形尺寸的 NTC 电阻，这是由于采用了电极层就可以放弃大横断面的电阻。

- 15 以下根据实施例结合附图对本发明进行详细说明。

图 1 表示按本发明的元件的横断面简图；

图 2 表示按本发明的元件的立体视图；

图 3 表示了一种按本发明的元件，它设计为用于制造其它的按本发明的元件的前体元件并以主体视图示出；

- 20 图 4 表示了一种适合用于制造一种前体元件的板块的横断面简图。

图 1 表示了作为整体的多层结构元件的一种按本发明所述的元件，它具有一个含有导电陶瓷层 10 的基体 1。这种陶瓷是一种其电阻率具有负的温度系数的陶瓷。它是一种在 Mn_3O_4 基础上具有尖晶石结构的混合晶体，其还附带有一种 Ni 的成分。Mn/Ni 混合比为 94/6。这种
25 陶瓷具有 $10^4 \Omega \text{cm}$ 的高电阻。

在基体 1 的内部布置有电极层 3，它们由导电的贵金属层组成，并且通过导电的陶瓷层 10 相互分隔开。电极层 3 的厚度约为 $5 \mu\text{m}$ 。通过这些电极层 3 使得由高电阻陶瓷所制成的元件的电阻适当的降低，从而
30 而使元件总体上具有一个 50 0hm 的低电阻值，这些电极层 3 与外电极 2 相连。外电极 2 通过焙烧一种银焙烧膏而制成。在每个外电极 2 上分别焊接上一根铜线作为接头线 4。

图 1 所示的元件可以另外用一种塑料层或漆层包封起来, 用来防护以克服湿气和其它的环境干扰, 或者也可以设有一种玻璃制成的保护包封 11。

图 2 以立体视图表示了图 1 所示的元件。由此图可知按本发明元件的几何外形尺寸。长度 l 和宽度 b 分别为 0.5-5mm, 厚度 d 为 0.3-2mm。由于厚度 d 和宽度 b 或者长度 l 之间的差别至少达到 0.2mm, 因而图 2 所示的元件可以用已经为其它元件试验过的系统来处理以便抓取和运输。由所示的外形尺寸可知, 按本发明的元件尤其适合用于实现微型化的温度传感器。

图 2 所示元件的电气性能的稳定性可以按下面表 1 所示的各种不同的检验标准来验证。

表 1

检验	标准	检验条件	$\Delta R_{25}/R_{25}$ (曲型)
干热时储存	DIN IEC 60068-2-2	在上类别温度储存 T: 155°C t: 1000 h	< 1%/
湿度恒定时 储存	DIN IEC 60068-2-3	空气温度: 40°C 相对空气湿度: 93% 时间: 56 天	< 1%
快速温度 循环	DIN IEC 60068-2-14	下检验温度: -55°C 上检验温度: 155°C 循环次数: 10	< 0,5%
长时稳定性 (期望值)		温度: +70°C 时间: 10 000h	< 2%

图 3 表示了具有一个杆状基体 6 的前体元件 5。在杆状基体 6 的二

个对置的侧面上各设置一个外电极 2。借助这些外电极 2 就可以测量前体元件 5 的电阻。在杆状基体 6 的内部布置了电极层 3，它们使前体元件的电阻减小并且通过导电的陶瓷层 10 而相互分隔开。

5 前体元件 5 的电气性能沿该杆是均匀的，也就是说，具有同样长度的每一段杆都具有同样的电阻。因而可以通过一个杆段部分的长度这样简单的尺寸来精确地调整待制造元件的电阻。

图 4 表示了一个板 7，由此板通过沿着冲切线 9 对该杆进行冲切可以制成前体元件。板 7 的厚度相当于待制造元件的长度 l 。板 7 的其它外形尺寸约为 $105 \times 105\text{mm}$ ，该板包括上下相互叠置的陶瓷的未加工膜 10 8，在膜之间相互交错设置电极层 3。板 7 首先要加工成前体元件，并在最后加工成待制造元件本身，借助于该板 7 就可以对大量的具有精确规定的电阻值的元件进行平行加工。

本发明并不局限于举例所示的实施形式，而是以其最普遍的形式通过权利要求 1 和 11 限定。

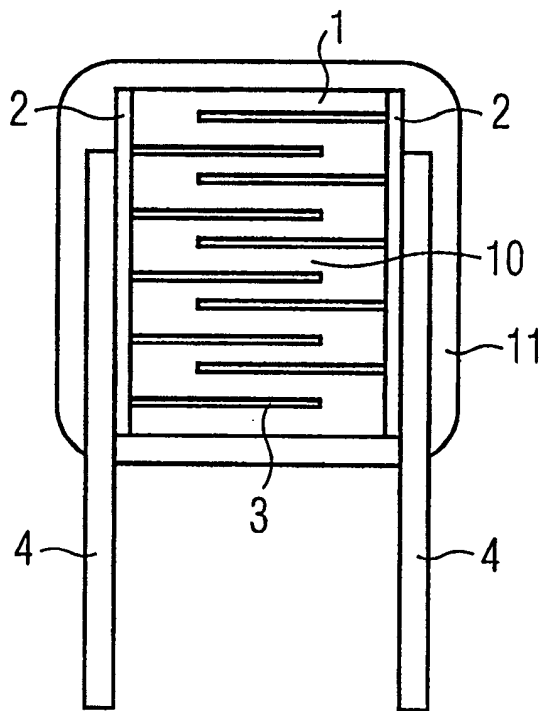


图 1

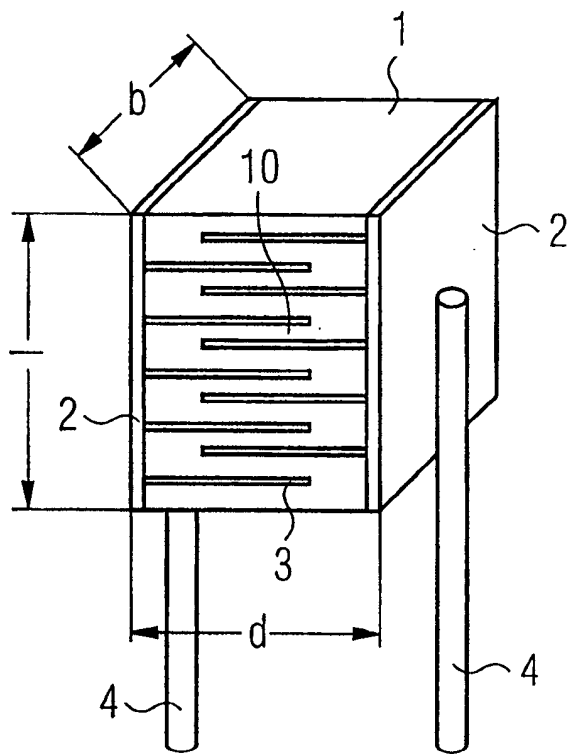


图 2

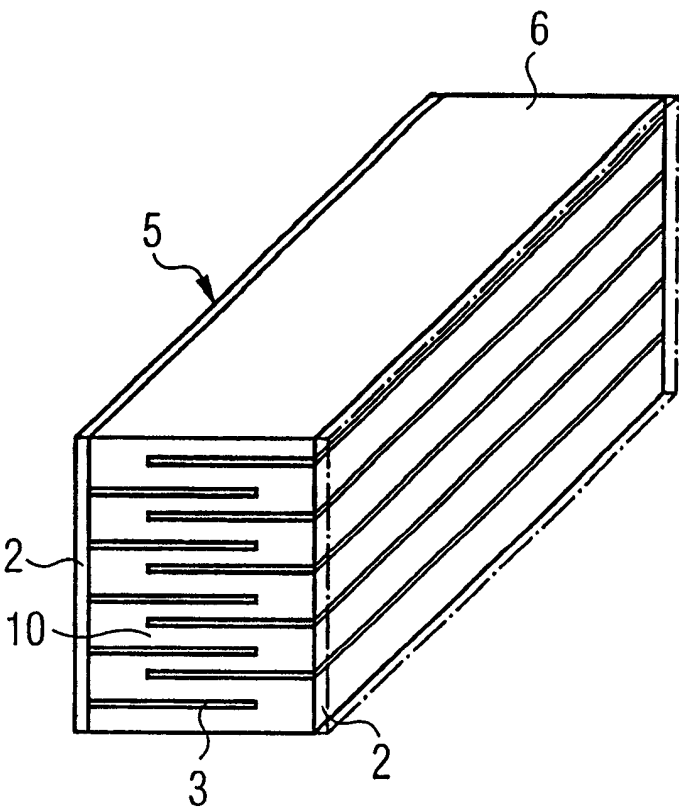


图 3

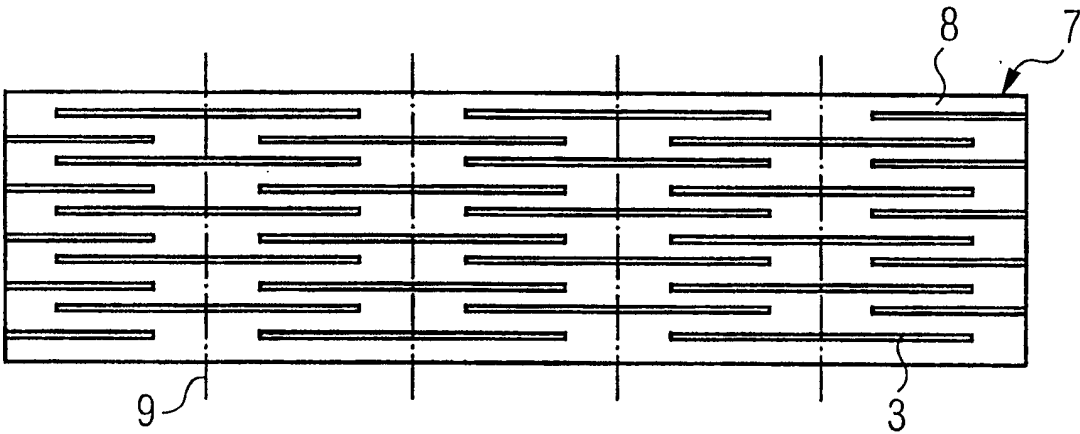


图 4