



(10) **DE 10 2016 115 642 A1** 2018.03.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 115 642.6**

(22) Anmeldetag: **23.08.2016**

(43) Offenlegungstag: **01.03.2018**

(51) Int Cl.: **C04B 35/01** (2006.01)

C04B 35/36 (2006.01)

H01C 7/04 (2006.01)

H01C 13/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

EPCOS AG, 81669 München, DE

(74) Vertreter:

Epping Hermann Fischer

**Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80639 München,
DE**

(72) Erfinder:

**Mead, Christl Lisa, Dr., St. Martin i.S., AT; Treul,
Cornelia, Dr., Deutschlandsberg, AT**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

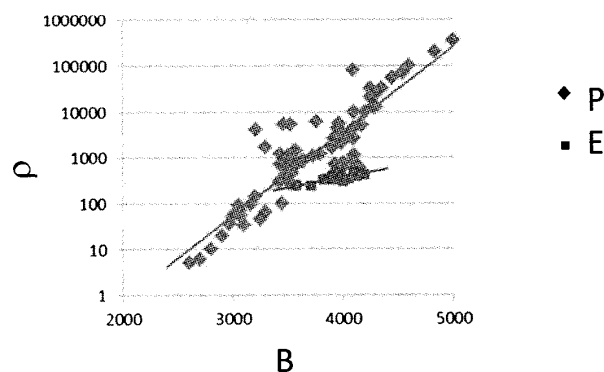
DE	101 50 248	A1
DE	10 2014 102 042	A1
US	4 840 925	A
EP	2 073 221	A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Keramikmaterial, Bauelement und Verfahren zur Herstellung des Bauelements**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Keramikmaterial mit negativem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands angegeben, das eine Struktur aufweist, die auf einem System basiert, das aus Ni-Co-Mn-O, Ni-Mn-O und Co-Mn-O ausgewählt ist, und zumindest einen Dotierstoff umfasst, der aus der Gruppe der Lanthanoide ausgewählt ist.



Beschreibung

[0001] Die Anmeldung betrifft ein Keramikmaterial mit negativem Temperaturkoeffizienten, ein Bauelement, das das Keramikmaterial enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Bauelements.

[0002] Temperaturen für die Überwachung und Regelung in unterschiedlichen Anwendungen werden vorwiegend mit keramischen Heißleiter-Thermistorelementen (NTC), Siliziumtemperatursensoren (KTY), Platin-Temperatursensoren (PRTD) oder Thermoelementen (TC) gemessen. Dabei sind aufgrund der geringen Herstellungskosten die NTC-Thermistoren basierend auf beispielsweise Spinellstrukturen am weitesten verbreitet. Ein weiterer Vorteil gegenüber Thermoelementen und metallischen Widerstandselementen wie zum Beispiel Platinelementen besteht in der ausgeprägten negativen Widerstands-Temperatur-Charakteristik.

[0003] Die ständig steigenden Anforderungen an Temperatursensoren hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften und Miniaturisierung der Bauteilgeometrie erfordern Keramikmaterialien mit höheren B-Werten und geringen spezifischen Widerstandswerten. Für die Herstellung von Sensoren mit niedrigen realen Widerstandswerten und gleichzeitig steiler Kennlinie werden herkömmlich entweder getrimmte Scheiben oder Chips mit vergleichsweise großen Bauteilgeometrien mit einem Volumen von bis zu 2,6 cm³ eingesetzt. Mit fortschreitenden Miniaturisierungsanforderungen müssen die Bauteildimensionen der NTC-Keramiken deutlich verkleinert werden. Bislang wurden Keramikmassen mit beispielsweise Kupferoxid dotiert, um spezifische Widerstände von weniger als 200 Ωcm realisieren zu können. Dabei wurde jedoch gleichzeitig der B-Wert auf Werte von weniger als 3000 K erniedrigt und das Driftverhalten von etwa 2 % auf 5 bis 10 % erhöht.

[0004] Aufgabe mindestens einer Ausführungsform ist es, ein Keramikmaterial mit verbesserten Eigenschaften anzugeben. Eine weitere Aufgabe mindestens einer Ausführungsform ist es, ein Bauelement mit verbesserten Eigenschaften anzugeben. Eine weitere Aufgabe mindestens einer Ausführungsform ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Bauelements mit verbesserten Eigenschaften anzugeben. Diese Aufgaben werden durch ein Keramikmaterial, ein Bauelement und ein Verfahren gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Weitere Ausführungsformen sind Gegenstand abhängiger Ansprüche.

[0005] Es wird ein Keramikmaterial mit negativem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands angegeben. Dieses weist eine Struktur auf, die auf einem System basiert, das aus Ni-Co-Mn-O, Ni-Mn-O und Co-Mn-O ausgewählt ist. Das Keramikmaterial umfasst weiterhin zumindest einen Do-

tierstoff, der aus der Gruppe der Lanthanoide ausgewählt ist. Ni-Co-Mn-O ist dabei gleichbedeutend mit Ni-Mn-Co-O und Co-Mn-O ist gleichbedeutend mit Mn-Co-O.

[0006] Unter einem Keramikmaterial mit negativem Temperaturkoeffizienten (NTC) des elektrischen Widerstands soll hier und im Folgenden ein Material verstanden werden, das bei hohen Temperaturen elektrischen Strom besser leitet als bei tiefen Temperaturen. Solche Materialien können auch als Heißleiter bezeichnet werden.

[0007] Darunter, dass das Keramikmaterial auf einem System basiert, das aus Ni-Co-Mn-O, Ni-Mn-O und Co-Mn-O ausgewählt ist, soll verstanden werden, dass das Keramikmaterial jeweils mindestens Ni, Co, Mn und O beziehungsweise Ni, Mn und O beziehungsweise Mn, Co und O aufweist, wobei die einzelnen Elemente in unterschiedlich hohen Anteilen in dem Keramikmaterial vorhanden sein können und wobei das jeweilige System weitere Elemente umfassen kann. Die Elemente eines Systems bilden dabei jeweils eine bestimmte Struktur, in deren Gitter der zumindest eine Dotierstoff eingebaut sein kann.

[0008] Ein solches Keramikmaterial weist entkoppelte elektrische Eigenschaften auf. Das bedeutet, dass mit dem Keramikmaterial zumindest in einem bestimmten Bereich ein hoher B-Wert bei gleichzeitig niedrigem spezifischen Widerstand ρ realisiert werden kann. Im Gegensatz dazu liegt bei konventionellen NTC-Keramiken ein linearer Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand ρ und dem B-Wert vor. Beispielsweise weist ein herkömmliches NTC-Bauteil bei einem B-Wert von zirka 4000 K einen spezifischen Widerstand ρ von etwa 2500 Ωcm auf. Hingegen kann mit einem erfindungsgemäßen Keramikmaterial ein hoher B-Wert von bis zu 4000 K bei gleichzeitig geringen spezifischen Widerstandswerten von 200 Ωcm bis 500 Ωcm realisiert werden.

[0009] Die Entkopplung der elektrischen Eigenschaften kann durch die Zugabe des zumindest einen Dotierstoffs, der aus den Lanthanoiden ausgewählt ist, erreicht werden. Die niedrigen spezifischen Widerstände ermöglichen eine Miniaturisierung von Bauelementen, die das Keramikmaterial enthalten, um einen Faktor von mindestens 20 im Vergleich zu herkömmlichen Bauelementen mit NTC-Keramiken.

[0010] Durch die Entkopplung der elektrischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Keramikmaterials können somit hohe B-Werte bei niedrigen spezifischen Widerstandswerten erreicht werden und gleichzeitig weisen solche Keramikmaterialien eine hohe Langzeitstabilität mit Driftwerten von weniger als 0,5 % über einen Zeitraum von mindestens 1000 Stunden in einem Temperaturbereich von beispielsweise 70°C bis 300°C auf.

[0011] Gemäß einer Ausführungsform ist der Dotierstoff aus Praesodym (Pr), Neodym (Nd) und Kombinationen daraus ausgewählt. Mit diesen Dotierstoffen kann die beschriebene Entkopplung der elektrischen Eigenschaften besonders gut erzielt werden.

[0012] Gemäß einer Ausführungsform ist der Dotierstoff mit einem Anteil von bis zu einschließlich 10 mol% in dem Keramikmaterial enthalten. Die Menge des zugegebenen Dotierstoffs in dem Keramikmaterial kann die Steilheit der Kennlinien beeinflussen.

[0013] Das Keramikmaterial kann gemäß einer Ausführungsform ein System aufweisen, das weiterhin zumindest ein Element enthält, das ausgewählt ist aus Al, Fe, Cu, Zn, Ca, Zr, Ti, Mg, Sr und Kombinationen davon. Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist das Keramikmaterial eine Spinellstruktur auf.

[0014] Gemäß einer Ausführungsform weist die Spinellstruktur die allgemeine Formel AB_2O_4 auf. Dabei gilt:

- A ist ausgewählt aus Ni, Co, Mn, Mg, Sr, Zn, Ca, Zr, Cu und Kombinationen daraus,
- B ist ausgewählt aus Mn, Co, Al, Fe, Ti und Kombinationen daraus,
- A umfasst zumindest Ni und B umfasst zumindest Mn oder A umfasst zumindest Ni und B umfasst zumindest Mn und Co oder A umfasst zumindest Mn oder Co und B umfasst zumindest Co oder Mn.

[0015] Die allgemeine Formel der Spinellstruktur ist hier und im Folgenden als Basisformel mit einer A-Position und einer B-Position zu verstehen, die nicht die exakten stöchiometrischen Verhältnisse der einzelnen Komponenten des Keramikmaterials wiedergeben muss.

[0016] Gemäß der allgemeinen Formel entspricht A einem oder mehreren zweiwertigen Elementen. B entspricht einem oder mehreren Elementen, die gemischte Valenzen aufweisen können, beispielsweise zwei-, drei- oder vierwertig. Somit kann die allgemeine Formel beispielsweise auch mit $A_{1-x}^{2+} + B_x^{2+} + (A_x^{2+} + B_{2-2x}^{3+} + B_x^{4+})O_4$ beschrieben werden, wobei der Index x aus dem Bereich 0 bis 1 ausgewählt sein kann. Für $x = 0$ resultiert die allgemeine Formel $A^{2+}B_2^{3+}O_4$.

[0017] In jedem Fall enthält die Spinellstruktur Ni und Mn oder Ni, Mn und Co oder Mn und Co.

[0018] Weiterhin kann der Dotierstoff auf der B-Position der Spinellstruktur angeordnet sein.

[0019] Die Spinellstruktur kann weiterhin ausgewählt sein aus $NiMn_2O_4$, $Ni^{2+}Mn^{3+}Co^{3+}O_4$, $MnCo_2O_4$ und $CoMn_2O_4$. Basierend auf einer solchen Struktur kann das Keramikmaterial somit beispielsweise ausgewählt sein aus

$Co_{1,5-0,5a}Mn_{1,5-0,5a}Pr_aO_4$, $Co_{1,8-0,5a}Mn_{1,2-0,5a}Pr_aO_4$ und $Ni_{0,97-0,33a}Mn_{1,21-0,33a}Fe_{0,82-0,33a}Pr_aO_4$. Dabei gilt jeweils $0 < a \leq 0,3$.

[0020] Die Basisrezeptur des Keramikmaterials wird entsprechend des gewünschten B-Wertverlaufs ausgewählt. Durch Zugabe des Dotierstoffs zu der jeweiligen Basisrezeptur kann dann der Wert des spezifischen Widerstands ρ eingestellt werden.

[0021] Es wird weiterhin ein Bauelement angegeben, das einen keramischen Grundkörper aufweist, der ein Keramikmaterial gemäß den obigen Ausführungen enthält. Sämtliche Merkmale, die in Bezug auf das Keramikmaterial angegeben sind, gelten somit auch für das Bauelement und umgekehrt.

[0022] Weiterhin enthält das Bauelement zumindest zwei Elektroden, die auf dem keramischen Grundkörper angeordnet sind. Das Bauelement kann weiterhin eine Verkapselung aufweisen, die zumindest den keramischen Grundkörper, insbesondere den keramischen Grundkörper und die Elektroden vollständig umgibt. Die Elektroden können mit Anschlussdrähten elektrisch kontaktiert sein, wobei die Anschlussdrähte ebenfalls von der Verkapselung umgeben sein können.

[0023] Gemäß einer Ausführungsform ist das Bauelement ein Temperatursensor. Damit kann ein Temperatursensor (NTC-Thermistor) realisiert werden, der eine verringerte Bauteilgröße aufweisen kann, da er das Keramikmaterial mit entkoppelten elektrischen Eigenschaften enthält.

[0024] Gemäß einer Ausführungsform weist der keramische Grundkörper ein Volumen auf, das aus dem Bereich inklusive $0,03 \text{ cm}^3$ bis inklusive $0,23 \text{ cm}^3$ ausgewählt ist. Damit können wesentlich kleinere keramische Grundkörper bei gleichen realen Widerständen R_{25} im Vergleich zu bisherigen Bauteilen realisiert werden. Durch die damit verbundene Reduzierung der Größe des Bauelements, beispielsweise des Temperatursensors, können aus einer gleichen Grundmenge an keramischem Material mehr keramische Grundkörper produziert werden, was einen Kostenvorteil mit sich bringt und gegebenenfalls höhere Kosten für die Rohstoffe auffängt.

[0025] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann der keramische Grundkörper einen realen Widerstand R_{25} aufweisen, der aus einem Bereich von 2000Ω bis 3000Ω ausgewählt ist. Weiterhin kann der keramische Grundkörper einen B-Wert aufweisen, der aus einem Bereich von 3500 K bis 4300 K ausgewählt ist. Insbesondere kann der B-Wert bei 4000 K liegen.

[0026] Weiterhin kann das Bauelement eine Verkapselung aufweisen. Die Verkapselung des Bauele-

ments kann gemäß einer Ausführungsform Glas oder ein Polymer enthalten. Damit wird das Bauelement ausreichend mechanisch stabilisiert und gegen äußere Einflüsse geschützt. Weiterhin kann eine Korrosion durch aggressive Medien vermieden werden. Die Verkapselung kann in Form einer Beschichtung auf zumindest dem keramischen Grundkörper angeordnet sein.

[0027] Es wird weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Bauelements, das einen keramischen Grundkörper, der ein Keramikmaterial gemäß den obigen Ausführungen enthält, aufweist, bereitgestellt. Sämtliche in Bezug auf das Keramikmaterial und das Bauelement offenbarten Merkmale gelten somit auch für das Verfahren und umgekehrt.

[0028] Das Verfahren weist die Schritte Herstellung eines Pulvers, das Ausgangsmaterialien des Keramikmaterials enthält, Herstellung einer Folie aus dem Pulver, Herstellung von Substraten enthaltend das Keramikmaterial aus der Folie, und Vereinzeln der Substrate auf.

[0029] Der Schritt "Herstellung eines Pulvers, das Ausgangsmaterialien des Keramikmaterials enthält" kann beispielsweise die Teilschritte Einwaage der Ausgangsmaterialien, deren erste Nassmahlung, erste Trocknung, erste Siebung, Kalzination, zweite Nassmahlung, zweite Trocknung und zweite Siebung umfassen. Die Herstellung des Pulvers kann nach dem Mixed-Oxide-Verfahren erfolgen.

[0030] Bei der Herstellung des Pulvers können die Ausgangsmaterialien des zumindest einen Dotierstoffs beispielsweise in Form von Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und/oder Oxalaten zu den übrigen Ausgangsmaterialien zugegeben werden. Die übrigen Ausgangsmaterialien können ebenfalls Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Sulfate und/oder Oxalate, je nach Zusammensetzung des Keramikmaterials, der Elemente Ni, Co, Mn Al, Fe, Cu, Zn, Ca, Zr, Ti, Mg, Sr sein.

[0031] Durch die Zugabe der Dotierstoffe zu dem Keramikmaterial wird eine Herabsetzung des spezifischen Widerstandes ρ erreicht, wobei der B-Wert nicht in gleichem Maße beeinflusst wird. Mit Hilfe des Einsatzes von Lanthanoiden als Dotierstoffe wird das typische lineare B- ρ -Verhalten zumindest bereichsweise entkoppelt.

[0032] Der Verfahrensschritt "Herstellung einer Folie aus dem Pulver" kann die Teilschritte Einwaage von organischen Komponenten, des Pulvers und von Lösungsmitteln, Schlickeraufbereitung, Mahlung, Entgung und Folienziehen umfassen.

[0033] Der Schritt "Herstellung von Substraten enthaltend das Keramikmaterial aus der Folie" kann die

Teilschritte Stapeln, Pressen und Schneiden der Folie, Entkohlen, Sintern, Längen, Tempern, Metallisieren zum Anbringen der zumindest zwei Elektroden und elektrisches Vormessen umfassen. Schließlich wird das Bauelement durch Vereinzeln der Substrate hergestellt.

[0034] Die Teilschritte Sintern, Tempern und Metallisieren sind Temperaturprozesse, die die Steilheit der Kennlinien des Keramikmaterials beziehungsweise des Bauelements, das das Keramikmaterial enthält, beeinflussen können. Das Sintern kann dabei bei einer Temperatur erfolgen, die aus dem Bereich einschließlich 1100°C bis einschließlich 1300°C ausgewählt ist. Das Tempern kann bei einer Temperatur erfolgen, die aus dem Bereich einschließlich 900°C bis einschließlich 1100°C ausgewählt ist. Die Haltezeit beim Sintern kann zwischen einschließlich 2h bis einschließlich 8h ausgewählt sein, die Haltezeit beim Tempern kann zwischen einschließlich 1h bis einschließlich 72h ausgewählt sein. Das Metallisieren, bei dem die Elektroden eingebrannt werden, kann bei einer Temperatur erfolgen, die aus dem Bereich einschließlich 700°C bis einschließlich 900°C ausgewählt ist mit einer Haltezeit, die aus dem Bereich einschließlich 10 min bis einschließlich 60 min ausgewählt ist.

[0035] Somit kann mit dem Verfahren kostengünstig und materialsparend ein Bauelement, beispielsweise ein Temperatursensor, mit geringer Bauteilgröße hergestellt werden, dessen keramischer Grundkörper zumindest bereichsweise entkoppelte elektrische Eigenschaften aufweist.

[0036] Im Folgenden werden das hier beschriebene Keramikmaterial und das Bauelement anhand von Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen Figuren näher erläutert.

[0037] Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand ρ und dem B-Wert anhand von Ausführungsbeispielen,

[0038] Fig. 2A und Fig. 2B zeigen den Einfluss der zugegebenen Menge an Dotierstoff I in Abhängigkeit der Basisrezeptur des Keramikmaterials auf den B-Wert und auf den spezifischen Widerstand ρ anhand von Ausführungsbeispielen,

[0039] Fig. 3A bis Fig. 3C zeigen das Driftverhalten des Keramikmaterials unter verschiedenen Bedingungen,

[0040] Fig. 4 zeigt schematische Seitenansichten von Bauelementen.

[0041] Gleiche, gleichartige oder gleich wirkende Elemente in den Figuren sind mit denselben Bezugszeichen versehen. Die Figuren und die Größenver-

hältnisse der in den Figuren dargestellten Elemente untereinander sind nicht als maßstäblich zu betrachten. Vielmehr können einzelne Elemente zur besseren Darstellbarkeit und/oder zum besseren Verständnis übertrieben groß dargestellt sein.

[0042] Fig. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem spezifischen Widerstand ρ und dem B-Wert für herkömmliche, undotierte NTC-Keramiken (P), die auf den Systemen NiMnCoO_4 und NiMn_2O_4 basieren, und für die Ausführungsbeispiele von dotierten Keramikmaterialien $\text{Co}_{1,5-0,5a}\text{Mn}_{1,5-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$, $\text{Co}_{1,8-0,5a}\text{Mn}_{1,2-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ und $\text{Ni}_{0,97-0,33a}\text{Mn}_{1,21-0,33a}\text{Fe}_{0,82-0,33a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ mit $0 < a \leq 0,3$ (E). Auf der x-Achse ist dabei der B-Wert in K angegeben, auf der y-Achse der spezifische Widerstand ρ in Ωcm . Die Rauten P zeigen dabei die Werte für herkömmliche NTC-Keramiken, die Quadrate E zeigen die Werte der Ausführungsbeispiele des Keramikmaterials.

[0043] In Fig. 1 wird ersichtlich, dass für die mit einem Lanthanoid dotierten Keramikmaterialien (E) über einen B-Wert-Bereich von 3500 K bis 4300 K spezifische Widerstandswerte ρ von 200 Ωcm bis 500 Ωcm eingestellt werden können. In dem gleichen B-Wert-Bereich liegen die spezifischen Widerstandswerte ρ für herkömmliche NTC-Keramiken (P) zwischen 500 Ωcm und 20000 Ωcm .

[0044] Die niedrigen spezifischen Widerstandswerte der mit Lanthanoid dotierten Keramikmaterialien haben den Vorteil, dass im Gegensatz zu den bisherigen NTC-Keramikkonzumensetzungen wesentlich kleinere Bauformen bei gleichen realen Widerständen realisierbar sind. Durch die damit verbundene Reduzierung der Bauteilgrößen können aus der gleichen Grundmenge an Keramikmaterial mehr NTC-Keramikkörper, die das Keramikmaterial enthalten, produziert werden. Dies bringt einen Kostenvorteil mit sich und fängt höhere Kosten der Rohstoffe auf.

[0045] Die Fig. 2A und Fig. 2B zeigen den Einfluss der zugegebenen Menge an Dotierstoff I in Abhängigkeit der Basisrezeptur des Keramikmaterials auf den B-Wert (Fig. 2A) und auf den ρ -Wert (Fig. 2B). Auf der x-Achse ist jeweils die Zugabemenge I in mol % angegeben. Die y-Achse der Fig. 2A stellt den B-Wert in K dar, die y-Achse der Fig. 2B zeigt den spezifischen Widerstand ρ in Ωcm .

[0046] Die beiden Basisrezepturen werden jeweils mit Quadraten E1 (Basisrezeptur 1) und Rauten E2 (Basisrezeptur 2) angegeben. Unter Basisrezeptur ist jeweils die Zusammensetzung des Keramikmaterials zu verstehen, zu der unterschiedliche Mengen I an Dotierstoff zugegeben werden. Bei der Basisrezeptur E1 handelt es sich um $\text{Co}_{1,5-0,5a}\text{Mn}_{1,5-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ mit $0 < a \leq 0,3$, bei der Basisrezeptur E2 handelt es sich um $\text{Co}_{1,8-0,5a}\text{Mn}_{1,2-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ mit $0 < a \leq 0,3$.

[0047] Die Fig. 2A und Fig. 2B verdeutlichen, dass durch die Wahl der Basisrezeptur E1 oder E2, zu der die Dotierstoffe zugegeben werden, die B-Wertlage verändert werden kann (Fig. 2A), wobei gleichzeitig der spezifische Widerstand ρ unabhängig von der Basisrezeptur bleibt (Fig. 2B).

[0048] Die Fig. 3A bis Fig. 3C zeigen das Driftverhalten des Keramikmaterials anhand eines Ausführungsbeispiels unter verschiedenen Bedingungen. Das Driftverhalten wird anhand von glasgekapselten NTC-Temperatur Sensoren, die das mit Lanthanoid dotierte Keramikmaterial enthalten, ermittelt. Das mit Lanthanoid dotierte Keramikmaterial weist eine Struktur auf, die auf dem System Ni-Co-Mn-O, Ni-Mn-O oder Co-Mn-O basiert. In den Systemen kann optional noch Al, Fe, Cu, Zn, Ca, Zr, Ti, Mg, Sr und Kombinationen davon enthalten sein und das System weist eine Spinellstruktur auf. Das Keramikmaterial weist eine Dotierstoffkonzentration von bis zu 10 mol % auf. Der Dotierstoff ist bevorzugt Pr, Nd oder Kombinationen davon. Beispielsweise kann es sich dabei um $\text{Co}_{1,5-0,5a}\text{Mn}_{1,5-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$, $\text{Co}_{1,8-0,5a}\text{Mn}_{1,2-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ oder $\text{Ni}_{0,97-0,33a}\text{Mn}_{1,21-0,33a}\text{Fe}_{0,82-0,33a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ mit jeweils $0 < a \leq 0,3$ handeln.

[0049] Fig. 3A zeigt das Driftverhalten dR/R in % in Abhängigkeit der Zeit t in Stunden h. T1 zeigt das Verhalten des Keramikmaterials bei einer ersten Temperaturlagerungsbedingung in trockener Wärme bei 155 °C, T2 zeigt das Verhalten bei einer zweiten Temperaturlagerungsbedingung in trockener Wärme bei 300 °C. Bei beiden Temperaturlagerungsbedingungen T1 und T2 zeigt das Keramikmaterial ein äußerst geringes Driftverhalten von unter 0,5 %, auch nach 1000 Stunden.

[0050] Fig. 3B zeigt das Driftverhalten dR/R in % bei einem raschen Temperaturwechsel. Die x-Achse in Fig. 3B zeigt die Anzahl der Zyklen Z des Temperaturwechsels. TW1 zeigt das Verhalten bei einem raschen Temperaturwechsel (erste Temperaturwechselbedingung) von -55 °C auf 155 °C, TW2 zeigt das Verhalten bei einem raschen Temperaturwechsel (zweite Temperaturwechselbedingung) von -55 °C auf 200 °C. Sowohl bei der Bedingung TW1 als auch bei der Bedingung TW2 kann keine Änderung des Widerstands R beobachtet werden.

[0051] Fig. 3C zeigt den Einfluss der Lagerung bei feuchter Wärme auf das Driftverhalten dR/R . Dieses ist wieder in % auf der y-Achse angegeben. Die x-Achse zeigt Anzahl der Tage d. Die Lagerung findet bei einer Temperatur von 85 °C und 85 % relativer Luftfeuchtigkeit statt. Auch unter dieser Bedingung liegt das beobachtete Driftverhalten unterhalb von 0,5 %.

[0052] Fig. 4 zeigt die schematische Seitenansicht eines herkömmlichen Bauelements (I) im Vergleich

zu einem Ausführungsbeispiel eines Bauelements (II). Beide Bauelemente enthalten Elektroden **10**. Das herkömmliche Bauelement I enthält weiterhin den keramischen Grundkörper **20**, welcher ein Volumen von 1,8 bis 3,4 cm³ aufweist. Im Vergleich dazu weist der keramische Grundkörper **30** des Ausführungsbeispiels des Bauelements II ein Volumen von 0,03 bis 0,23 cm³ auf. Beide Bauelemente haben einen Widerstand R_{25} von 2200 Ω und einen B-Wert von 3500 bis 4300 K. Das Bauelement I weist einen spezifischen Widerstand ρ von 1500 bis 3000 Ωcm auf, das Bauelement II von 200 bis 500 Ωcm . Die Bauelemente I und II können weiterhin Verkapselungen aus beispielsweise Glas oder Polymer enthalten (hier nicht gezeigt).

[0053] Der keramische Grundkörper **30** des Bauelements II enthält ein mit Lanthanoid dotiertes Keramikmaterial, das eine Struktur aufweist, die auf dem System Ni-Co-Mn-O, Ni-Mn-O oder Co-Mn-O basiert. In den Systemen kann optional jeweils noch Al, Fe, Cu, Zn, Ca, Zr, Ti, Mg, Sr und Kombinationen davon enthalten sein und das System weist eine Spinellstruktur auf. Das Keramikmaterial weist eine Dotierstoffkonzentration von bis zu 10 mol% auf. Der Dotierstoff ist bevorzugt Pr, Nd oder Kombinationen davon. Beispielsweise handelt es sich bei dem Keramikmaterial um $\text{Co}_{1,5-0,5a}\text{Mn}_{1,5-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$, $\text{Co}_{1,8-0,5a}\text{Mn}_{1,2-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ oder $\text{Ni}_{0,97-0,33a}\text{Mn}_{1,21-0,33a}\text{Fe}_{0,82-0,33a}\text{Pr}_a\text{O}_4$ mit jeweils $0 < a \leq 0,3$.

[0054] Damit kann gezeigt werden, dass aufgrund der Wahl des Keramikmaterials die Bauteilgröße drastisch reduziert werden kann und gleichzeitig hohe B-Werte bei niedrigen spezifischen Widerständen realisiert werden können.

[0055] Die Erfindung ist nicht durch die Beschreibung anhand der Ausführungsbeispiele beschränkt. Vielmehr umfasst die Erfindung jedes neue Merkmal sowie jede Kombination von Merkmalen, was insbesondere jede Kombination von Merkmalen in den Patentansprüchen beinhaltet, auch wenn dieses Merkmal oder diese Kombination selbst nicht explizit in den Patentansprüchen oder Ausführungsbeispielen angegeben ist.

Bezugszeichenliste

10	Elektrode
20	keramischer Grundkörper
30	keramischer Grundkörper
ρ	spezifischer Widerstand
B	B-Wert
I	zugegebene Menge an Dotierstoff
P	herkömmliches Keramikmaterial
E	Ausführungsbeispiele von Keramikmaterialien
E1	Keramikmaterial $\text{Co}_{1,5-0,5a}\text{Mn}_{1,5-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$
E2	Keramikmaterial $\text{Co}_{1,8-0,5a}\text{Mn}_{1,2-0,5a}\text{Pr}_a\text{O}_4$

t	Zeit
Z	Zyklenanzahl
T1	erste Temperaturlagerungsbedingung
T2	zweite Temperaturlagerungsbedingung
dR/R	Änderung des Widerstands
TW1	erste Temperaturwechselbedingung
TW2	zweite Temperaturwechselbedingung
d	Tage

Patentansprüche

1. Keramikmaterial mit negativem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands aufweisend eine Struktur, die auf einem System basiert, das aus Ni-Co-Mn-O, Ni-Mn-O und Co-Mn-O ausgewählt ist, und zumindest einen Dotierstoff umfasst, der aus der Gruppe der Lanthanoide ausgewählt ist.

2. Keramikmaterial nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der Dotierstoff aus Pr, Nd und Kombinationen daraus ausgewählt ist.

3. Keramikmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Dotierstoff einen Anteil von bis zu einschließlich 10 mol% in dem Keramikmaterial hat.

4. Keramikmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche wobei das System weiterhin zumindest ein Element enthält, das ausgewählt ist aus Al, Fe, Cu, Zn, Ca, Zr, Ti, Mg, Sr und Kombinationen davon.

5. Keramikmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das eine Spinellstruktur aufweist.

6. Keramikmaterial nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei die Spinellstruktur die allgemeine Formel AB_2O_4 aufweist und wobei gilt:

– A ist ausgewählt aus Ni, Co, Mn, Mg, Sr, Zn, Ca, Zr, Cu und Kombinationen daraus,

– B ist ausgewählt aus Mn, Co, Al, Fe, Ti und Kombinationen daraus,

– A umfasst zumindest Ni und B umfasst zumindest Mn oder A umfasst zumindest Ni und B umfasst zumindest Mn und Co oder A umfasst zumindest Mn oder Co und B umfasst zumindest Co oder Mn.

7. Keramikmaterial nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei der Dotierstoff auf der B-Position der Spinellstruktur angeordnet ist.

8. Keramikmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche 6 und 7, wobei die Spinellstruktur ausgewählt ist aus NiMn_2O_4 , $\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_4$, MnCo_2O_4 und CoMn_2O_4 .

9. Bauelement aufweisend einen keramischen Grundkörper (**30**), der ein Keramikmaterial gemäß den vorhergehenden Ansprüchen enthält und zumin-

dest zwei Elektroden (**10**), die auf dem keramischen Grundkörper (**30**) angeordnet sind.

10. Bauelement nach dem vorhergehenden Anspruch, das ein Temperatursensor ist.

11. Bauelement nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei der keramische Grundkörper (**30**) ein Volumen aufweist, das aus dem Bereich inklusive $0,03 \text{ cm}^3$ bis inklusive $0,23 \text{ cm}^3$ ausgewählt ist.

12. Bauelement nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei der keramische Grundkörper (**30**) einen Widerstand R_{25} aufweist, der aus einem Bereich von 2000Ω bis 3000Ω ausgewählt ist, und einen B-Wert, der aus einem Bereich von 3500 K bis 4300 K ausgewählt ist, aufweist.

13. Bauelement nach einem der Ansprüche 9 bis 12, weiterhin aufweisend eine Verkapselung, wobei die Verkapselung Glas oder ein Polymer enthält.

14. Verfahren zur Herstellung eines Bauelements gemäß den Ansprüchen 9 bis 13, mit den Schritten

- Herstellung eines Pulvers, das Ausgangsmaterialien des Keramikmaterials enthält,
- Herstellung einer Folie aus dem Pulver,
- Herstellung von Substraten enthaltend das Keramikmaterial aus der Folie, und
- Vereinzeln der Substrate.

15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, wobei zur Herstellung des Pulvers Ausgangsmaterialien des zumindest einen Dotierstoffs in Form von Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Nitraten, Sulfaten und/oder Oxalaten zu den übrigen Ausgangsmaterialien zugegeben werden.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

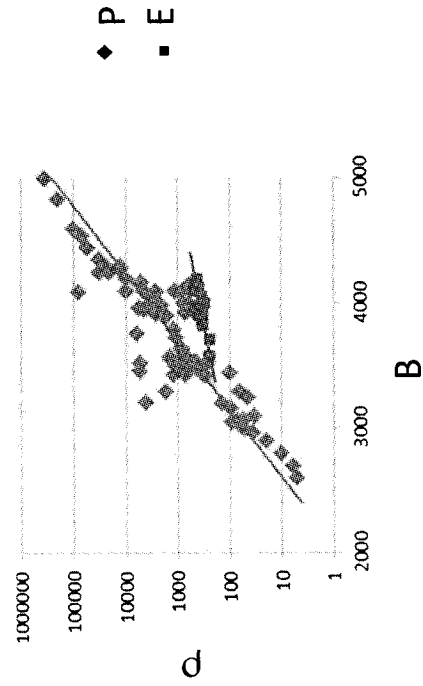


Fig. 2A

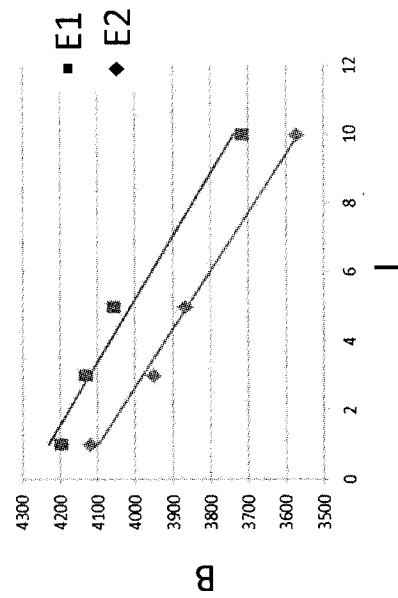


Fig. 2B

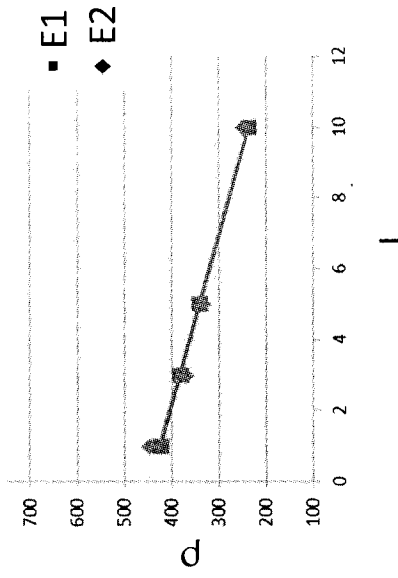


Fig. 3B

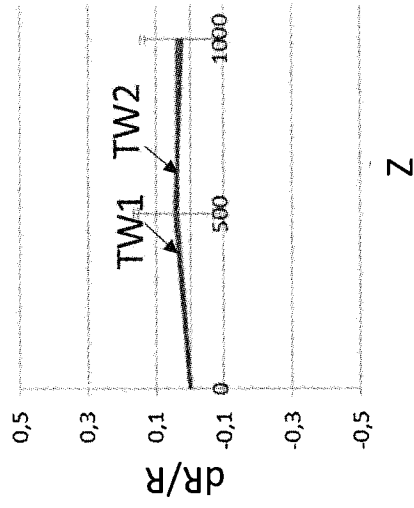


Fig. 3A

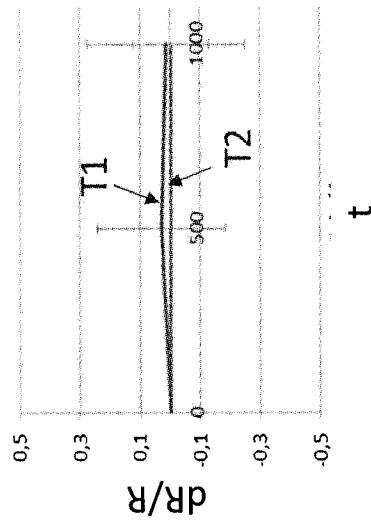
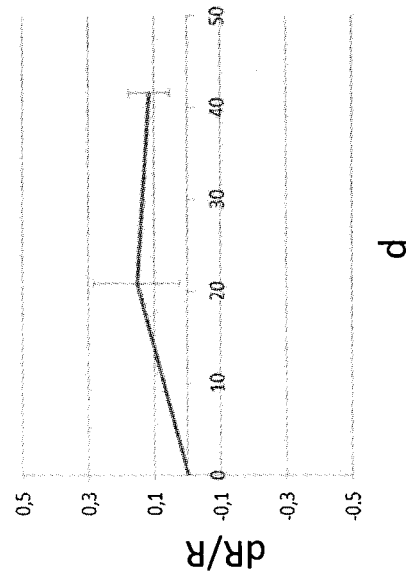


Fig. 3C



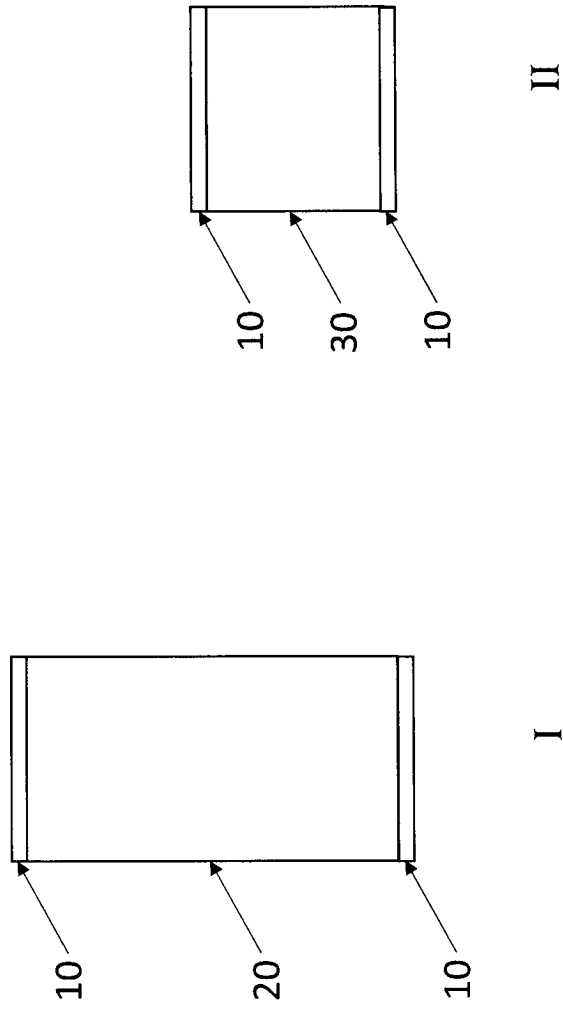


Fig. 4