

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 351 004 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.10.93**

(51) Int. Cl.⁵: **H01C 7/10, H01C 17/30**

(21) Anmeldenummer: **89201797.1**

(22) Anmeldetag: **07.07.89**

(54) **Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand.**

(30) Priorität: **13.07.88 DE 3823698**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.01.90 Patentblatt 90/03

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 062 314
DE-A- 3 323 579
US-A- 3 928 242

(73) Patentinhaber: **Philips Patentverwaltung
GmbH**
Wendenstrasse 35c
D-20097 Hamburg(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(73) Patentinhaber: **N.V. Philips' Gloeilampenfa-
brieken**
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven(NL)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE FR GB NL

(72) Erfinder: **Hennings, Detlev, Dr.**
Hangstrasse 28
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Hoffmann, Bernd, Dr.**
Am Gestade 7
D-7512 Rheinstetten(DE)
Erfinder: **Markus, Nutto**
Im Kühfuss 3
D-7833 Endingen 1(DE)

(74) Vertreter: **Kupfermann, Fritz-Joachim,**
Dipl.-Ing. et al
Philips Patentverwaltung GmbH
Wendenstrasse 35
Postfach 10 51 49
D-20035 Hamburg (DE)

EP 0 351 004 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstand mit einem keramischen Sinterkörper aus Widerstandsmaterial auf Basis von mit mindestens je einem als Oxid vorliegenden

5 Erdalkalimetall, Seltenerdmetall und Metall der Eisengruppe sowie mit mindestens einem der Metalle aus der Gruppe Aluminium, Gallium und/oder Indium dotiertem Zinkoxid und mit auf den einander gegenüberliegenden Hauptflächen des Sinterkörpers angebrachten Elektroden.

Die Erfindung bezieht sich weiter auf ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Widerstandes.

Nichtlineare spannungsabhängige Widerstände (im folgenden auch als Varistoren bezeichnet) sind

10 Widerstände, deren elektrischer Widerstand bei konstanter Temperatur oberhalb einer Ansprechspannung U_A mit steigender Spannung sehr stark abnimmt. Dieses Verhalten kann durch die folgende Formel näherungsweise beschrieben werden:

$$I = \left(\frac{V}{C}\right)^\alpha$$

15 worin bedeuten:

I = Strom durch den Varistor

V = Spannungsabfall am Varistor

C = geometrieabhängige Konstante; sie gibt das Verhältnis Spannung an; in praktischen Fällen kann

20 Strom $1/\alpha$

dieses Verhältnis einen Wert zwischen 15 und einigen 1000 annehmen.

α = Stromindex, Nichtlinearitätsfaktor oder Regelfaktor; er ist materialabhängig und ist ein Maß für die Steilheit der Strom-Spannungs-Kennlinie; typische Werte liegen im Bereich von 30 bis 80.

Varistoren werden vielseitig eingesetzt zum Schutz von elektrischen Anlagen, Geräten und teuren

25 Bauelementen gegen Überspannungen und Spannungspitzen. Die Betriebsspannungen von Varistoren liegen in der Größenordnung von 3 V bis 3000 V. Zum Schutz von empfindlichen elektronischen Bauelementen, wie integrierte Schaltungen, Dioden oder Transistoren, werden in zunehmendem Umfang Niederspannungsvaristoren benötigt, deren Ansprechspannung U_A unter etwa 30 V liegt und die möglichst hohe Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α aufweisen.

30 Je größer der Wert für den Nichtlinearitätskoeffizienten α ist, desto besser ist die Wirkung als Überspannungsbegrenzer und um so geringer ist die Leistungsaufnahme des Varistors. Varistoren auf Basis von Zinkoxid weisen relativ gute Nichtlinearitätskoeffizienten α im Bereich von 20 bis 60 auf.

Bekannt sind (z.B. aus DE-PS 29 52 884 oder Jap.J.Appl. Phys. 16 (1977), Seiten 1361 bis 1368) Varistoren auf Zinkoxid-Basis mit etwa 3 bis 10 Mol.% Metalloxidzusätzen wie z.B. MgO , CaO , La_2O_3 , Pr_2O_3 ,

35 Cr_2O_3 , Co_3O_4 als Dotierung. Als Folge der Dotierung wird das Innere der polykristallinen ZnO -Körner niederohmig und an den Korngrenzen bilden sich hochohmige Barrieren aus. Der Übergangswiderstand zwischen zwei Körnern ist bei Spannungen $< 3,2$ V relativ hoch, nimmt jedoch bei Spannungen $> 3,2$ V mit zunehmender Spannung um mehrere Größenordnungen ab.

Aus DE-OS 33 23 579 sind Varistoren mit Sinterkörpern auf Basis von mit Seltenerdmetall, Kobalt, Bor, Erdalkalimetall und mit mindestens einem der Metalle Aluminium, Gallium und/oder Indium dotiertem Zinkoxid bekannt. Aus DE-PS 33 24 732 sind Varistoren mit Sinterkörpern auf Basis von mit Seltenerdmetall, Kobalt, Erdalkalimetall, Alkalimetall, Chrom, Bor und mit mindestens einem der Metalle Aluminium, Gallium und/oder Indium dotiertem Zinkoxid bekannt.

Sowohl die aus DE-OS 33 23 579 als auch die aus DE-PS 33 24 732 bekannten Varistoren zeigen erst bei

45 Ansprechspannungen U_A über 100 V mit $\alpha > 30$ brauchbare Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α . Bei Ansprechspannungen U_A unter 100 V liegen die Werte für α mit dem Bereich von 7 bis 22 zu niedrig hinsichtlich effektiver Überspannungsbegrenzung und Leistungsaufnahme der Varistoren. Überdies hat eine Bor-Dotierung Flußmittelwirkung und führt zur Ausbildung von flüssigen Phasen im Sinterkörper während des Sinterprozesses, was unerwünscht ist, wenn Diffusionsprozesse während des Sinterns vermieden

50 werden müssen.

Der bisher übliche Weg zur Herstellung von Niederspannungsvaristoren auf Basis von dotiertem Zinkoxid ist, grobkörniges Widerstandsmaterial einzusetzen.

Sinterkörper aus dotiertem Zinkoxid mit einem relativ groben Korngefüge mit Korngrößen $> 100 \mu m$ werden z.B. erhalten, wenn Material des Systems $ZnO-Bi_2O_3$ mit etwa 0,3 bis etwa 1 Mol% TiO_2 dotiert wird. TiO_2

55 bildet mit Bi_2O_3 beim Sintern ein niedrigschmelzendes Eutektikum, das das Kornwachstum von polykristallinem ZnO fördert. Nachteilig ist jedoch, daß sich hierbei häufig relativ lange, stabförmige ZnO -Kristallite ausbilden, die eine Kontrolle der Mikrostruktur des keramischen Gefüges sehr erschweren.

Die stets sehr breiten und fast immer inhomogenen Kornverteilungen in einem mit TiO_2 -dotierten Widerstandsmaterial aus dem System $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ machen die Herstellung von Varistoren mit reproduzierbaren Ansprechspannungen $U_A < 30 \text{ V}$ nahezu unmöglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Varistoren und insbesondere Niederspannungsvaristoren zu schaffen, die reproduzierbar niedrige Werte für die Ansprechspannung U_A im Bereich $\leq 30 \text{ V}$ neben Werten für den Nichtlinearitätskoeffizienten $\alpha > 30$ aufweisen sowie Verfahren zu deren Herstellung aufzuzeigen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Sinterkörper mehrschichtig aufgebaut ist mit mindestens einer Schichtenfolge bestehend aus einer Schicht aus Widerstandsmaterial auf einer Trägerschicht auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat.

Nach einer bevorzugten Ausbildung des nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes gemäß der Erfindung ist auf der Schicht aus Widerstandsmaterial eine Deckschicht auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat, angebracht.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß die Ansprechspannung U_A bei Varistoren auf Basis von Zinkoxid mit hochohmige Korngrenzen bildenden Dotierungen im wesentlichen durch die Zahl der Korngrenzen, die der Strom I zwischen die Elektroden passieren muß, bestimmt wird. Wenn relativ dünne Schichten aus Widerstandsmaterial vorliegen, kann die Zahl der Korngrenzen in relativ engen Grenzen gehalten werden. Der Erfindung liegt außerdem die weitere Erkenntnis zugrunde, daß darüberhinaus ein besonders gleichmäßiges Kornwachstum in einer relativ dünnen Schicht aus Widerstandsmaterial erreicht werden kann, wenn die Schicht aus Widerstandsmaterial in einem möglichst großen Oberflächenbereich abgedeckt ist von Schichten aus einem Material, das beim Sinterprozeß ein ähnliches Kornwachstum aufweist, wie das Widerstandsmaterial, das jedoch die Widerstandseigenschaften des fertigen Varistors nicht beeinflusst. Nichtlineare spannungsabhängige Widerstände mit mittleren Ansprechspannungen $U_A \approx 20 \text{ V}$ werden bereits erhalten, wenn der Varistor nur eine Schichtenfolge aus einer Schicht aus Widerstandsmaterial auf einer Trägerschicht aufweist. Wird außerdem noch eine Deckschicht vorgesehen, wird die Schicht aus Widerstandsmaterial also in einem noch größeren Oberflächenbereich von Material ähnlichen Sinterverhaltens, jedoch höherer elektrischer Leitfähigkeit abgedeckt, werden Varistoren mit reproduzierbaren Werten für die Ansprechspannung $U_A \leq 10 \text{ V}$ bei noch verbesserten Werten für den Nichtlinearitätskoeffizienten α erhalten.

Nach vorteilhaften Ausgestaltungen des nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes gemäß der Erfindung besteht das Widerstandsmaterial aus mit 0,01 bis 3,0 Atom% Praseodym, 1,0 bis 3,0 Atom% Kobalt, Calcium bis 1,0 Atom% und 10 bis 100 ppm Aluminium dotiertem Zinkoxid, vorzugsweise aus mit 0,5 Atom% Praseodym, 2 Atom% Kobalt, 0,5 Atom% Calcium und 60 ppm Aluminium dotiertem Zinkoxid.

Nach weiteren vorteilhaften Ausbildungen des nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes gemäß der Erfindung ist das Material für die Trägerschicht(en) und für die Deckschicht mit Aluminium dotiert; vorzugsweise ist das Material für die Trägerschicht(en) und die Deckschicht mit 30 bis 100 ppm Aluminium, insbesondere mit 60 ppm Aluminium dotiert. Hierdurch wird dem Material für die Trägerschicht(en) und für die Deckschicht eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit erteilt und aufgrund des sehr ähnlichen Hauptbestandteils des Materials für die Widerstandsschicht bzw. für die Trägerschicht(en) und die Deckschicht (Zinkoxid) wird in allen Schichten ein Korngefüge mit Körnern gleicher Größenordnung erreicht.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes gemäß der Erfindung sind die Elektroden als Schichtelektroden ohne Drahtanschlüsse, vorzugsweise aus überwiegend Silber, angebracht. Dies ermöglicht einen Einsatz der erfindungsgemäßen Varistoren als SMD-Bauelemente.

Nach weiteren vorteilhaften Ausbildungen des nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes gemäß der Erfindung hat(haben) die Schicht(en) aus Widerstandsmaterial eine Dicke im Bereich von 65 bis 250 μm und die Trägerschicht(en) und die Deckschicht jeweils eine Dicke im Bereich von 250 bis 600 μm .

Hieraus ergibt sich der Vorteil, daß Varistoren relativ kleiner Abmessungen gefertigt werden können, was in bezug auf die fortschreitende Mikrominiaturisierung von elektronischen Schaltungen nicht ohne Bedeutung ist.

Ein Verfahren zur Herstellung eines nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis von Zinkoxid als Widerstandsmaterial, das mit mindestens je einem als Oxid vorliegenden Erdalkalimetall, Seltenerdmetall und Metall der Eisengruppe sowie mit mindestens einem der Metalle aus der Gruppe Aluminium, Gallium und/oder Indium dotiert ist und mit auf den einander gegenüberliegenden Hauptflächen des Sinterkörpers angebrachten Elektroden ist dadurch gekennzeichnet, daß ein mehrschichtiger Sinterkörper hergestellt wird mit mindestens einer Schichtenfolge bestehend aus einer Schicht aus Widerstandsmaterial auf einer Trägerschicht auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber

dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat.

Nach einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens gemäß der Erfindung werden trockene Pulvermischungen des Widerstandsmaterials und des Materials für die Trägerschicht(en) und die Deckschicht hergestellt und diese Pulvermischungen werden entsprechend der gewünschten Schichtenfolge und der gewünschten Schichtdicke in einer Matrize unter Druck verdichtet und verformt, derart, daß die Pulvermischungen einzeln jeweils lagenweise entsprechend den herzustellenden Schichten nacheinander verdichtet und dabei verformt werden.

Vorzugsweise werden die Lagen aus den Pulvermischungen bei einem Druck im Bereich von $8 \cdot 10^7$ bis $1,8 \cdot 10^8$ Pa verdichtet. Es ist vorteilhaft, den Druck zum Verpressen der einzelnen Lagen aus Pulvermischungen von Lage zu Lage zu variieren, derart, daß die Trägerschicht bei höchstem Druck, die Schicht aus Widerstandsmaterial anschließend bei niedrigerem Druck und die Deckschicht bei nochmals erniedrigtem Druck verdichtet und dabei verformt werden. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß sich relativ scharf begrenzte Übergänge zwischen den einzelnen Schichtlagen ergeben, daß also nicht Material der nachfolgenden Schicht(en) in die darunterliegende Schicht unter Ausbildung einer unerwünscht tiefen Grenzschicht eingepreßt wird.

Die Schichtstruktur der erfindungsgemäßen Varistoren kann selbstverständlich auch mittels anderer Fertigungsprozesse hergestellt werden. Z.B. sind auch flüssige Schlicker der Schichtmaterialien einsetzbar, die vergossen werden oder es können aus höherviskosen Massen Schichtstrukturen durch Walzen oder Strangpressen hergestellt werden.

Nach weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des Verfahrens nach der Erfindung werden die aus den Pulvermischungen verpreßten grünen Formkörper bei einer Temperatur im Bereich von 1260 bis 1300 °C an Luft bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ≈ 10 °C/min gesintert, wobei die Sinterung der Formkörper vorzugsweise so geführt wird, daß die maximale Sintertemperatur über eine Dauer von 0 bis 240 min gehalten wird, ehe der Abkühlungsprozeß eingeleitet wird. Die Höhe der Sintertemperatur und auch die Dauer der maximalen Sintertemperatur (Haltezeit bei Maximaltemperatur) beeinflussen das Kornwachstum in den Schichten im Sinterkörper und damit die Werte für die Ansprechspannung U_A .

Anhand der Zeichnung werden Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben und ihre Wirkungsweise erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1a,1b Mehrschichtige Varistoren gemäß der Erfindung im Schnitt.

Die Figuren 1a und 1b zeigen jeweils einen mehrschichtigen Varistor 1 mit einer Schicht 3 aus Widerstandsmaterial und einer Trägerschicht 5 (Figur 1a) sowie einer Deckschicht 7 (Figur 1b) und Metallschicht-Elektroden 9, 11 aus einem Kontaktwerkstoff auf Silber-Basis. Die Varistoren gemäß den Figuren 1a und 1b stellen nur Beispiele von mehreren möglichen Ausführungsformen dar. Niederspannungsvaristoren mit guten elektrischen Eigenschaften können auch aus einer Schichtenfolge aus einer Vielzahl von Schichten 3 aus Widerstandsmaterial auf jeweils einer Trägerschicht 5 und mit einer Deckschicht 7 aufgebaut sein; die Elektroden 9,11 werden dann auf der unteren Fläche der untersten Trägerschicht 5 und auf der oberen Fläche der Deckschicht 7 angebracht (vergleiche Prinzip Figur 1b).

Als Widerstandsmaterial (in den nachfolgenden Tabellen mit IV bezeichnet) wurde Zinkoxid mit 0,5 Atom% Praseodym, 2 Atom% Kobalt, 0,5 Atom% Calcium und 60 ppm Aluminium dotiert. Dazu werden 79,1 g ZnO, 0,851 g Pr_6O_{11} , 1,499 g CoO, und 0,5 g CaCO_3 mit einer wässrigen Lösung von 0,023 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer Kugelmühle gemischt. Der Schlicker wird anschließend bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet.

Als Material für die Trägerschicht(en) 5 und die Deckschicht 7 (in den nachfolgenden Tabellen als Material A bezeichnet) wurde Zinkoxid mit 60 ppm Aluminium dotiert. Dazu werden 81,38 g ZnO mit einer wässrigen Lösung von 0,023 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in einer Kugelmühle gemischt. Der Schlicker wird anschließend bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet.

Mehrschichtvaristoren wurden wie folgt hergestellt:

Das Material A und das Widerstandsmaterial IV werden, wie in den schematischen Darstellungen der Figuren 1a und 1b gezeigt, miteinander kombiniert und zusammengesintert. Eine Zusammenstellung von durchgeführten Kombinationen zeigt die nachfolgende Tabelle 1. Die Kombination von Trägerschicht/Deckschicht- und Schicht aus Widerstandsmaterial wurde auf folgende Weise durchgeführt:

0,15 g Pulver des Materials A (hergestellt gemäß den oben angeführten Beispielen) wurden in einer zylindrischen Stahlmatrize eines Durchmessers von 9 mm unter einem Druck von $1,8 \cdot 10^8$ Pa mechanisch verdichtet. Anschließend wurde das Widerstandsmaterial (Material IV) (hergestellt gemäß dem oben angeführten Beispiel) in Mengen von 0,025 g bis 0,1 g auf das vorverdichtete Substrat geschichtet und mit diesem unter einem Druck von $1,3 \cdot 10^8$ Pa zusammengepreßt. Im Fall der Herstellung von Dreischichtvaristoren (Sandwich) wurde auf die verpreßte Schicht aus Widerstandsmaterial (Material IV) erneut 0,15 g

Pulver des Materials A geschichtet und dieses bei einem Druck von $8 \cdot 10^7$ Pa in der zylindrischen Matrize an die Schicht aus Widerstandsmaterial (Material IV) angepreßt.

Die verpreßten grünen Formkörper wurden anschließend bei Temperaturen im Bereich von 1260 bis 1300 °C und bei Haltezeiten der Maximaltemperatur im Bereich von 0 bis 120 min bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ≈ 10 °C/min an Luft gesintert.

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen zeigt die nachfolgende Tabelle 2. Die hier angegebenen Werte für die Schichtdicke beziehen sich auf die Widerstandsschicht.

Tabelle 1

Probe Nr.	Trägerschicht/Deckschicht Menge Mat. A [g]	Widerstands-Schicht Menge Mat. IV [g]	Schichten [Anzahl n]	Sintertemperatur T [°C]
1	0,15*	0,025	2	1260
2	0,15*	0,05	2	1260
3	0,15*	0,075	2	1260
4	0,15*	0,1	2	1260
5	2 x 0,15**	0,05	3	1285
6	2 x 0,15**	0,075	3	1285
7	2 x 0,15**	0,1	3	1285

* nur Trägerschicht

** Trägerschicht + Deckschicht (Sandwich)

Tabelle 2

Probe Nr. (= Tab. 1)	Schichten [Anzahl n]	Schicht- dicke (gesintert) [µm]	Ansprech- Spannung U_A [V]	Nicht- linearitäts- faktor α	Bemerkungen
Schichtenfolge Material A/Material IV					
1	2	65	3-9	30-40	U_A abhängig Von der Dicke der Widerstandsschicht
2	2	130	9-12	50-60	
3	2	195	≈ 40	50-60	
4	2	260	≈ 80	50-60	
Schichtenfolge Material A/Material IV/Material A (Sandwich)					
5	3	125	3-6	40-50	U_A abhängig von der Dicke der Widerstandsschicht
6	3	190	9-12	50-60	
7	3	250	27-30	70-100	
Unterschiedliche Sintertemperaturen ohne Haltezeit bei Maximaltemperatur					
6/1 (1260 °C)	3	190	18-20	50-60	U_A abhängig von Sintertemperatur
6/2 (1285 °C)	3	190	9-12	50-60	
6/3 (1300 °C)	3	190	8-9	40-60	
Unterschiedliche Haltezeiten bei Sintertemperatur 1285 °C					
6/4 (30 min)	3	190	8-9	50-70	U_A abhängig von Sinterzeit
6/5 (45 min)	3	190	6-9	50-70	
Unterschiedliche Sintertemperaturen ohne Haltezeit bei Maximaltemperatur					
7/1 (1260 °C)	3	250	30-35	50-70	U_A abhängig von Sintertemperatur
7/2 (1285 °C)	3	250	22-25	50-70	
7/3 (1300 °C)	3	250	18-22	50-70	
Unterschiedliche Haltezeiten bei Sintertemperatur 1285 °C					
7/4 (60 min)	3	250	18-22	50-70	U_A abhängig von Sinterzeit
7/5 (120 min)	3	250	15-18	50-70	

Patentansprüche

1. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand mit einem keramischen Sinterkörper aus Widerstandsmaterial auf Basis von mit mindestens je einem als Oxid vorliegenden Erdalkalimetall, Seltenerdmetall und Metall der Eisengruppe sowie mit mindestens einem der Metalle aus der Gruppe Aluminium, Gallium und/oder Indium dotiertem Zinkoxid und mit auf den einander gegenüberliegenden Hauptflächen des Sinterkörpers angebrachten Elektroden, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper (1) mehrschichtig aufgebaut ist mit mindestens einer Schichtenfolge bestehend aus einer Schicht (3) aus Widerstandsmaterial auf einer Trägerschicht (5) auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat.
2. Spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Schicht (3) aus Widerstandsmaterial eine Deckschicht (7) auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat, angebracht ist.
3. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Widerstandsmaterial aus mit 0,01 bis 3,0 Atom% Praseodym, 1,0 bis 3,0 Atom% Kobalt, Calcium bis 1,0 Atom% und 10 bis 100 ppm Aluminium dotiertem Zinkoxid besteht.
4. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Widerstandsmaterial aus mit 0,5 Atom% Praseodym, 2 Atom% Kobalt, 0,5 Atom% Calcium und 60 ppm Aluminium dotiertem Zinkoxid besteht.
5. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die mindestens eine Trägerschicht (5) und für die Deckschicht (7) mit Aluminium dotiert ist.
6. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) mit 30 bis 100 ppm Aluminium dotiert ist.
7. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Material für die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) mit 60 ppm Aluminium dotiert ist.
8. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (9,11) als Schichtelektroden angebracht sind.
9. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (9,11) überwiegend aus Silber bestehen.
10. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Schicht (3) aus Widerstandsmaterial eine Dicke im Bereich von 65 bis 250 µm hat.
11. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) jeweils eine Dicke im Bereich von

250 bis 600 μm hat.

12. Verfahren zur Herstellung eines nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis von Zinkoxid als Widerstandsmaterial, das mit mindestens je einem als Oxid vorliegenden Erdalkalimetall, Seltenerdmetall und Metall der Eisengruppe sowie mit mindestens einem der Metalle aus der Gruppe Aluminium, Gallium und/oder Indium dotiert ist und mit auf den einander gegenüberliegenden Hauptflächen des Sinterkörpers angebrachten Elektroden, insbesondere nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet,
daß ein mehrschichtiger Sinterkörper (1) hergestellt wird mit mindestens einer Schichtenfolge bestehend aus einer Schicht (3) aus Widerstandsmaterial auf einer Trägerschicht (5) auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
daß auf der Schicht (3) aus Widerstandsmaterial eine Deckschicht (7) auf Basis von Zinkoxid, das eine gegenüber dem Widerstandsmaterial höhere elektrische Leitfähigkeit hat, angebracht wird.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 12 und 13, dadurch gekennzeichnet,
daß als Widerstandsmaterial Zinkoxid mit einer Dotierung von 0,01 bis 3,0 Atom% Praseodym, 1,0 bis 3,0 Atom% Kobalt, Calcium bis 1,0 Atom% und 10 bis 100 ppm Aluminium eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
daß als Widerstandsmaterial Zinkoxid mit einer Dotierung von 0,5 Atom% Praseodym, 2 Atom% Kobalt, 0,5 Atom% Calcium und 60 ppm Aluminium eingesetzt wird.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet,
daß als Material für die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) mit Aluminium dotiertes Zinkoxid eingesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet,
daß als Material für die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) mit 30 bis 100 ppm Aluminium dotiertes Zinkoxid eingesetzt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet,
daß mit 60 ppm Aluminium dotiertes Zinkoxid eingesetzt wird.
19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet,
daß trockene Pulvermischungen des Widerstandsmaterials und des Materials für die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) hergestellt werden und diese Pulvermischungen entsprechend der gewünschten Schichtenfolge und der gewünschten Schichtdicke in einer Matrize durch Druck verdichtet und verformt werden, derart, daß die Pulvermischungen einzeln jeweils lagenweise entsprechend den herzustellenden Schichten nacheinander verdichtet und dabei verformt werden.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß die Lagen aus den Pulvermischungen bei einem Druck im Bereich von $8 \cdot 10^7$ bis $1,8 \cdot 10^8$ Pa verdichtet werden.
21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet,
daß die aus den Pulvermischungen verpreßten grünen Formkörper bei einer Temperatur im Bereich

von 1260 bis 1300 °C an Luft bei einer Aufheizgeschwindigkeit von ≈ 10 °C/min gesintert werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,

5 daß die Sinterung der Formkörper so geführt wird, daß die maximale Sintertemperatur über eine Dauer von 0 bis 240 min gehalten wird, ehe der Abkühlungsprozeß eingeleitet wird.

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,

10 daß die mindestens eine Schicht (3) aus Widerstandsmaterial in einer Dicke im Bereich von 65 bis 250 μm hergestellt wird.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,

15 daß die mindestens eine Trägerschicht (5) und die Deckschicht (7) in einer Dicke im Bereich von 250 bis 600 μm hergestellt wird.

25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 24,
dadurch gekennzeichnet,

20 daß auf den einander gegenüberliegenden Hauptflächen des Sinterkörpers (1) Metallschicht-Elektroden (9,11) angebracht werden.

26. Verfahren nach Anspruch 25,
dadurch gekennzeichnet,

25 daß für die Elektroden (9,11) ein Kontaktwerkstoff auf Silber-Basis eingesetzt wird.

Claims

1. A non-linear voltage-dependent resistor having a ceramic sintered body based on zinc oxide as a resistance material which is doped with at least one alkaline earth metal, at least one rare earth metal and at least one metal of the iron group present as oxides as well as with at least one of the metals of the group aluminium, gallium and/or indium, and having electrodes which are provided on the major surfaces of the sintered body which are located opposite to each other, characterized in that the sintered body (1) has several layers with at least one laminated structure of one layer (3) of resistance material on a carrier layer (5) based on zinc oxide which has a higher electric conductivity as compared with the resistance material.

2. A voltage-dependent resistor as claimed in Claim 1, characterized in that a coating layer (7) based on zinc oxide having a higher electrical conductivity as compared with the resistance material is provided on the layer (3) of resistance material.

3. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in Claims 1 and 2, characterized in that the resistance material consists of zinc oxide doped with 0.01 to 3.0 at.% praseodymium, 1.0 to 3.0 at.% cobalt, 0 to 1.0 at.% calcium and 10 to 100 ppm aluminium.

4. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in Claim 3, characterized in that the resistance material consists of zinc oxide doped with 0.5 at. % praseodymium, 2 at. % cobalt, 0.5 at. % calcium and 60 ppm aluminium.

5. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in any of the Claims 1 to 4, characterized in that the material for the at least one carrier layer (5) and for the coating layer (7) is doped with aluminium.

6. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in Claim 5, characterized in that the material for the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7) is doped with 30 to 100 ppm aluminium.

7. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in Claim 6, characterized in that the material for the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7) is doped with 60 ppm aluminium.

8. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in any of the Claims 1 to 7, characterized in that the electrodes (9, 11) are provided as laminar electrodes.
- 5 9. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in Claim 8, characterized in that the electrodes (9, 11) consist predominantly of silver.
- 10 10. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in any of the Claims 1 to 9, characterized in that the at least one layer (3) of resistance material has a thickness in the range from 65 to 250 μ m.
- 11 11. A non-linear voltage-dependent resistor as claimed in any of the Claims 1 to 9, characterized in that the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7) each have a thickness in the range from 250 to 600 μ m.
- 15 12. A method of manufacturing a non-linear voltage-dependent resistor having a ceramic sintered body based on zinc oxide as a resistance material which is doped with at least one alkaline earth metal, at least one rare earth metal and at least one metal of the iron group present as oxides and is doped with at least one of the metals of the group formed by aluminium, gallium and/or indium, and having electrodes provided on the major surfaces of the sintered body which are located opposite to each other, in particular as claimed in Claims 1 to 11, characterized in that a multi-layer sintered body (1) is
20 manufactured having at least a laminated structure of one layer (3) of resistance material on a carrier layer (5) based on zinc oxide which has a higher electrical conductivity as compared with the resistance material.
- 25 13. A method as claimed in Claim 12, characterized in that a coating layer (7) based on zinc oxide which has a higher electrical conductivity as compared with the resistance material is provided on the layer (3) of resistance material.
- 30 14. A method as claimed in Claims 12 and 13, characterized in that zinc oxide having a doping of 0.01 to 3.0 at. % praseodymium, 1.0 to 3.0 at. % cobalt, 0 to 1.0 at. % calcium and 10 to 100 ppm aluminium is used as a resistance material.
- 35 15. A method as claimed in Claim 14, characterized in that zinc oxide having a doping of 0.5 at. % praseodymium, 2 at. % cobalt, 0.5 at. % calcium and 60 ppm aluminium is used as a resistance material.
- 40 16. A method as claimed in any of the Claims 13 to 15, characterized in that aluminium-doped zinc oxide is used as a material for the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7).
17. A method as claimed in Claim 16, characterized in that zinc oxide doped with 30 to 100 ppm aluminium is used as a material for the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7).
- 45 18. A method as claimed in Claim 17, characterized in that zinc oxide doped with 60 ppm aluminium is used.
- 50 19. A method as claimed in any of the Claims 12 to 18, characterized in that dry powder mixtures of the resistance material and of the material for the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7) are manufactured and these powder mixtures are densified and deformed in a mould under pressure in accordance with the desired layer structure and the desired layer thickness, in such a manner that the powder mixtures are individually densified and deformed in layers one after the other in accordance
55 with the layers to be manufactured.
20. A method as claimed in Claim 19, characterized in that the layers of the powder mixtures are densified at a pressure in the range from 8×10^7 to $1,8 \times 10^8$ Pa.
21. A method as claimed in any of the Claims 12 to 20, characterized in that the green bodies obtained by compressing the powder mixtures are sintered at a temperature in the range from 1260 to 1300 °C in air at a heating rate of ≈ 10 °C per minute.

22. A method as claimed in Claim 21, characterized in that the sintering of the moulded body is carried out so that the maximum sintering temperature is maintained for 0 to 240 minutes before the cooling process is started.

5 23. A method as claimed in any of the Claims 12 to 22, characterized in that the at least one layer (3) of resistance material is manufactured in a thickness in the range from 65 to 250 μm .

24. A method as claimed in any of the Claims 12 to 22, characterized in that the at least one carrier layer (5) and the coating layer (7) is manufactured in a thickness in the range from 250 to 600 μm .

10

25. A method as claimed in any of the Claims 12 to 24, characterized in that metal layer electrodes (9, 11) are provided on the oppositely located major surfaces of the sintered body (1).

15 26. A method as claimed in Claim 25, characterized in that a contact material on the basis of silver is used for the electrodes (9, 11).

Revendications

20 1. Résistance non-linéaire dépendant de la tension comportant un corps fritté céramique en matériau de résistance à base d'oxyde de zinc dopé chaque fois au moins d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de terre rare et d'un métal du groupe de fer ainsi qu'au moins de l'un des métaux du groupe d'aluminium, de gallium et/ou d'indium, présents comme oxyde, et des électrodes disposées sur les surfaces principales mutuellement opposées, caractérisée en ce que le corps de frittage (1) est fabriqué de plusieurs couches comportant au moins une succession de couches constituée d'une
25 couche (3) en matériau de résistance formée sur une couche de support (5) à base d'oxyde de zinc présentant une conductibilité électrique plus élevée par rapport au matériau de résistance.

30 2. Résistance dépendant de la tension selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'il est formé sur la couche (3) en matériau de résistance une couche de recouvrement (7) à base d'oxyde de zinc présentant une conductibilité électrique plus élevée par rapport au matériau de résistance.

35 3. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le matériau de résistance est constitué d'oxyde de zinc dopé de 0,01 à 3,0 % en atomes de praséodyme, de 1,0 à 3% en atomes de cobalt, jusqu'à 1,0 % en atomes de calcium et de 10 à 100 ppm d'aluminium.

40 4. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon la revendication 3, caractérisée en ce que le matériau de résistance est constitué d'oxyde de zinc dopé de 0,5 % en atomes de praséodyme, de 2% en atomes de cobalt, de 0,5 % en atomes de calcium et de 60 ppm d'aluminium.

5. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon au moins l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le matériau destiné pour au moins une couche de support (5) et pour la couche de recouvrement (7) est dopé d'aluminium.

45 6. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon la revendication 5, caractérisée en ce que le matériau destiné pour au moins une couche de support (5) et pour la couche de recouvrement (7) est dopé de 30 à 100 ppm d'aluminium.

50 7. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon la revendication 6, caractérisée en ce que le matériau destiné pour au moins une couche de support (5) et pour la couche de recouvrement est dopé de 60 ppm d'aluminium.

55 8. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon au moins l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les électrodes (9, 11) sont prévues comme électrodes à couches.

9. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon la revendication 8, caractérisée en ce que les électrodes (9, 11) sont sensiblement constituées d'argent.

10. Résistance non linéaire dépendant de la tension selon au moins l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'épaisseur d'au moins une couche (3) en matériau de résistance est comprise entre 65 à 250 μm .
- 5 11. Résistance non-linéaire dépendant de la tension selon au moins l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'épaisseur d'au moins une couche de support (5) et celle de la couche de recouvrement (7) sont comprises entre 250 et 600 μm .
- 10 12. Procédé de fabrication d'une résistance non-linéaire dépendant de la tension comportant un corps fritté céramique à base d'oxyde de zinc comme matériau de résistance, dopé au moins d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de terre rare et d'un métal du groupe de fer et au moins de l'un des métaux du groupe d'aluminium, de gallium et/ou d'indium, présents comme un oxyde et comportant des électrodes disposées sur les surfaces principales mutuellement opposées du corps fritté, particulièrement selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'est fabriqué un corps fritté (1) à plusieurs
15 couches comportant au moins une succession de couches constituée d'une couche (3) en matériau de résistance formée sur une couche de support (5) à base d'un oxyde de zinc présentant une conductibilité électrique plus élevée par rapport au matériau de résistance.
- 20 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'est formée sur la couche (3) en matériau de résistance une couche de recouvrement (7) à base d'oxyde de zinc présentant une conductibilité électrique plus élevée par rapport au matériau de résistance.
- 25 14. Procédé selon les revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'on utilise comme matériau de résistance de l'oxyde de zinc dopé de 0,01 à 3,0 % en atomes de praséodyme, de 1,0 à 3,0 % en atomes de cobalt, jusqu'à 1,0 % en atomes de calcium et de 10 à 100 ppm d'aluminium.
- 30 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on utilise comme matériau de résistance de l'oxyde de zinc dopé de 0,5 % en atomes de praséodyme, de 2% en atomes de cobalt, de 0,5 % en atomes de calcium et de 60 ppm d'aluminium.
- 35 16. Procédé selon au moins l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'on utilise comme matériau de l'oxyde de zinc dopé d'aluminium pour au moins une couche de support (5) et la couche de recouvrement (7).
- 40 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on utilise comme matériau de l'oxyde de zinc dopé de 30 à 100 ppm d'aluminium pour au moins une couche de support (5) et la couche de recouvrement (7).
- 45 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que l'on utilise de l'oxyde de zinc dopé de 60 ppm d'aluminium.
- 50 19. Procédé selon au moins l'une des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que sont préparés des mélanges de poudre sèche réalisés à partir de matériau de résistance et de matériau destiné pour au moins une couche de support (5) et la couche de recouvrement (7) et que lesdits mélanges de poudre sont comprimés et déformés sous pression dans une matrice en conformité avec la succession et avec l'épaisseur de couche désirées de telle manière que les mélanges de poudre sont comprimés individuellement et successivement, chaque fois couche après couche en conformité avec les couches à fabriquer pour être déformés en même temps.
- 55 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que les couches constituées de mélanges de poudre sont comprimées à une pression comprise entre $8 \cdot 10^7$ et $1,8 \cdot 10^8$ Pa.
21. Procédé selon au moins l'une des revendications 12 à 20, caractérisé en ce que les corps moulés verts réalisés à partir des mélanges de poudre sont frittés dans l'air, à une température comprise entre 1260 et 1300 °C, à une vitesse de chauffage de $\approx 10^\circ\text{C}/\text{min}$.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le frittage des corps moulés est effectué de manière que la température de frittage maximale est maintenue pendant une période de 0 à 240 min.

avant de ne démarrer le procédé de refroidissement.

23. Procédé selon au moins l'une des revendications 12 à 22, caractérisé en ce qu'il est fabriqué au moins une couche (3) en matériau de résistance dont l'épaisseur est comprise entre 65 et 250 μm .

5

24. Procédé selon au moins l'une des revendications 12 à 22, caractérisé en ce qu'il est fabriqué au moins une couche de support (5) et la couche de recouvrement (7) dont l'épaisseur est comprise entre 250 et 600 μm .

10

25. Procédé selon au moins l'une des revendications 12 à 24, caractérisé en ce que des électrodes à couches métalliques (9, 11) sont prévues sur les surfaces principales mutuellement opposées du corps de frittage (1).

15

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que l'on utilise pour les électrodes (9, 11) un matériau de contact à base d'argent.

20

25

30

35

40

45

50

55

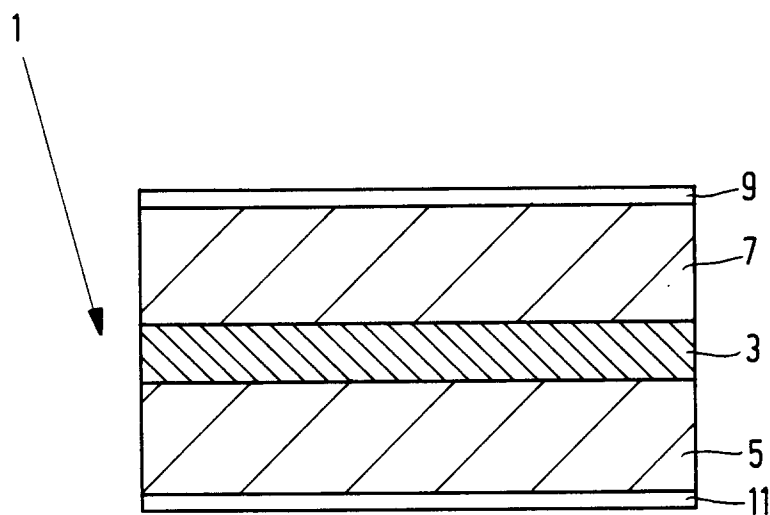


FIG. 1b

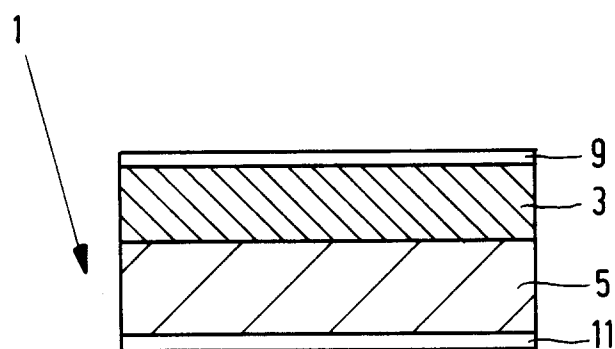


FIG. 1a