[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01C 7/112

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99800605.X

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1145981C

[22] 申请日 1999.4.23 [21] 申请号 99800605.X
[30] 优先权
[32] 1998.4.27 [33] DE [31] 19824104.6
[86] 国际申请 PCT/CH1999/000165 1999.4.23
[87] 国际公布 WO99/56290 德 1999.11.4
[85] 进入国家阶段日期 1999.12.23
[71] 专利权人 ABB 研究有限公司
地址 瑞士苏黎世
[72] 发明人 P·克鲁格-维斯 F·格罗伊特
R·斯特吕姆普勒
审查员 孙克良

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 温宏艳

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 具有可变电阻性能的非线性电阻及其制造方法

[57] 摘要

非线性电阻具有可变电阻性能并具有基质和以粉末形式嵌入基质中的填料。 填料由掺杂有金属氧化物的主要为球状颗粒的烧结可变电阻粒料构成。 这些颗粒由彼此被晶界分离的晶粒组成。 该填料还包含至多覆盖一部分球状颗粒表面的导电颗粒，和/或可变电阻粒料包含至少两种具有不同尺寸的粒度级分，其中第一粒度级分的颗粒可直径大于第二粒度级分的颗粒的直径，并且以基本上密集的球形填充的形式进行排列，在第二粒度级分的颗粒填充由球形填充形成的空隙。 可简单和经济地生产该电阻，并且其特征为具有良好保护特性、所需的高非线性系数和高功率消耗。

ISSN1008-4274

1. 一种具有可变电阻性能的非线性电阻，它包含基质和以粉末形式嵌入基质中的填料，其中填料具有掺杂有金属氧化物的主要为球状颗粒的烧结的可变电阻粒料，该颗粒由彼此被晶界分离的晶粒组成，其特征在于，该填料还包含至多覆盖一部分球状颗粒表面的导电颗粒，和/或该可变电阻粒料包含至少两种具有不同尺寸的粒度级分，在第一粒度级分的颗粒比第二粒度级分的颗粒有较大的直径，并且按基本上以密集球形填充的形式进行排列，第二粒度级分的颗粒填充由球形填充形成的空隙。

2. 如权利要求 1 所述的电阻，其特征在于，在第二粒度级分的粒径为第一粒度级分的粒径的约 10% ~ 约 50%。

3. 如权利要求 2 所述的电阻，其特征在于，在第一粒度级分的粒径为约 40 ~ 约 200 μm。

4. 如权利要求 3 中所述的电阻，其特征在于，第二粒度级分的含量为第一粒度级分含量的约 5-30 体积%。

5. 如权利要求 4 中所述的电阻，其特征在于，存在至少另一种主要呈球状颗粒的粒度级分，其直径为第二粒度级分的粒径的约 10% ~ 约 50%。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的电阻，其特征在于，配置于填料中的导电颗粒占填料的约 0.05% ~ 约 5 体积%。

7. 如权利要求 6 中所述的电阻，其特征在于，导电颗粒是几何各向异性的。

8. 如权利要求 7 所述的电阻，其特征在于，至少一部分导电颗粒为小片状和/或鳞片状，并且这些小片和/或鳞片的厚度与高度之比约为 1/5 ~ 1/100。

9. 如权利要求 8 所述的电阻，其特征在于，小片和/或鳞片的长度平均短于可变电阻粒料第一粒度级分的颗粒的半径。

10. 如权利要求 7 所述的电阻，其特征在于，至少一部分导电颗粒由短纤维形成。

11. 如权利要求 1 中所述的电阻，其特征在于，可变电阻粒料和/或导电颗粒的至少一部分配有粘接助剂。

12. 一种制备权利要求 1 所述电阻的方法，其中包含可变电阻颗粒和导电颗粒的粉末状填料与形成基质的材料混合，其特征在于，在混合之前，把包含于填料中的导电颗粒在其表面上与可变电阻颗粒粘合。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，混合导电颗粒与包含可变电阻颗粒的粉末，并对形成的混合物进行热处理，以达表面粘合。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，焊料颗粒用作导电颗粒。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的方法，其特征在于从热处理过的混合物中去除没有表面粘合的导电颗粒。

16. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，可变电阻颗粒的粉末在含有金属的溶液或分散体中分散，并通过分散溶液或分散体的湿化学沉淀或通过电解或电化学淀积，以生产作为沉淀或淀积产品的与可变电阻颗粒表面粘合的导电颗粒。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于，热处理沉淀产品。

18. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，包含可变电阻颗粒的粉末分散于含金属的溶液或分散体中，并且通过分散溶液或分散体的反应性喷雾干燥或喷雾热解生产粘合于可变电阻表面的导电颗粒。

具有可变电阻性能的非线性电阻及其制造方法

技术领域

本发明基于具有可变电阻性能的非线性电阻。该电阻包含基质和嵌入基质中的粉末形式的填料。该填料包括主要是掺杂金属氧化物球状颗粒的烧结的可变电阻粒料。该颗粒由通过晶界彼此分离的晶粒构成。由于与基于烧结陶瓷的可比的有效电阻相比，实际上可使昂贵的烧结工艺处理更简单，因而可相对简单并可按各种形状来生产这种类型的复合电阻。同时，本发明还涉及生产这种电阻的方法。

现有技术

上述类型的电阻披露于 R.Strumpler, P. Kluge-Weiss 和 F. Greuter 的“Smart Varistor Composites”（灵敏变阻器复合物），第八届 CIMTECH 世界陶瓷会议和有关新材料讨论的论文汇编，Symposium VI (Florence, 1994.6.29.-7.4.)。该电阻由填充粉末的聚合物制成。作为该粉末，使用通过烧结基于氧化锌且掺杂 Bi、Sb、Mn、Co、Al 和/或其它金属的喷雾干燥的可变电阻粉末形成的粒料。这些粒料包括其形状如足球的球状颗粒，该球状颗粒具有可变电阻性能并由彼此被晶界分离的晶粒组成。这些颗粒的直径直到 300 μm。改变掺杂剂和烧结条件，可在大范围内调节烧结粒料的电性能，例如非线性系数 α_B 和击穿电场强度 U_B[V/mm]。利用相同的起始物料，如果减少填料的比例，那么这种类型的电阻有较高的非性线系数和较高的击穿电场强度。可是已表明，当限压时，能量的吸收能力较低。

WO 97/26693 披露了基于聚合物基质和嵌入该基质中的粉末的复合材料。作为粉末，同样可使用通过烧结基于氧化锌且掺杂 Bi、Sb、Mn、Co、Al 氧化物和/或其它金属的喷雾干燥的可变电阻粉末形成的粒料。这些粒料具有按足球的形状形成的球状颗粒，该球状颗粒具有可变电阻性能并由彼此被晶界分离的晶粒组成。这些颗粒的直径至多为 125 μm，并有按照高斯分布的粒度分布。该材料可用于电缆连接和电缆终端，其中构成电压控制层。

US 4726991、US4992333、US5068634 和 US5294374 披露了由聚合物和基于导体和半导体颗粒的粉末形式的填料构成的限压电阻。在这些电阻中，通过聚合物的介质击穿实现过压保护。由于在这种情况下可产生较高的温度，因此过压保护不应该是可逆的并且能量消耗能力应该较低。

发明概述

正如本专利权利要求所指出的那样，本发明的目的在于提供一种上述提到的电阻，尽管具有良好保护特性所需要的高非线性系数，但该电阻仍具有高功率消耗，同时还提供一种按特别有利的方式生产这种类型电阻的方法。

通过选择适当填料，在本发明的电阻中，可实现较接近基于陶瓷的可变电阻的电性能。必须提供适当结构的导电附加填料和/或使用可变电阻粒料，以允许特别高的填充密度。使用根据注塑、模制、挤压或铸造树脂技术的已知技术，以相对简单的方式生产具有可变电阻性能的电阻，其特征为具有良好保护特性和高功率消耗。在这种情况下，其优点为通过适当选择起始成分和简单调整工艺参数，，可以生产可变电阻，就电阻的形状和物理性能来说，具有较大的各种分布，特别是，相对高的能量消耗或开关能力。

本发明的非线性电阻最好用作电缆配件中的场控制元件或作为过压保护元件（可变电阻）。本发明的非线性电阻可用于低压、中压和高压工程中，并且由于其简单的生产和再加工性不难以形成复杂的几何形状。如果合适，例如可作为保护和/或控制元件，它可以直接在例如电源电路断路器等电子器件上通过浇铸成形，或作为薄涂层涂敷。它也可以用于在集成电路的混合工艺处理中的丝网印刷中。

在按照本发明的方法中，在填料和基质材料混合之前，除可变电阻颗粒之外配置于填料中的导电颗粒在它们表面上与可变电阻颗粒结合。在混合期间，导电颗粒将更确保不从可变电阻颗粒表面分离，从而使用这种方法生产的电阻有突出的电性能，特别是非常稳定的电流/电压特性曲线。

如果在主要通过混合渗透进行的与基质材料的混合之前，例如通过清洗、筛选或风送从填料上去除仍存在的松的导电颗粒，可实现特别好的导电性能。

按照本发明的方法可进一步获得的效果是，导电颗粒均匀地分布于可变电阻颗粒表面上并且达到与可变电阻材料的原子粘合。这样，可非常有效地改善填料的接触效果，并且在填料中导电颗粒的较小比例就足以获得具有突出电性能例如特别是高电流载运能力的电阻。

实施发明的方式

通过将聚合物材料与填料混合，可制造以可变电阻复合体设计的并具有可变电阻性能的非线性电阻。在现有技术中已熟知这样的混合工艺方法，因此不必作进一步的详细说明。聚合物可以是热固性聚合物，特别是环氧树脂或聚酯树脂、聚氨基甲酸酯或硅氧烷，或者也可以是热塑性聚合物，例如 HDPE、PEEK 或 ETFE。代替聚合物，还可以使用凝胶（例如硅氧烷凝胶）、液体（例如硅油、聚丁烯润滑油、酯油、润滑脂）、气体（空气、氮气、SF_6等）、气体混合物和/或玻璃。

由液体成分例如环氧树脂组成的所有聚合物预先混合并在真空中浇铸到填料上，以便进行渗透。有时旋转渗透样品，例如在离心机中以 2000 rpm.进行 1/2 ~ 1 h。用这种方法可以实现填充直到 60 % 的所需水平。

热塑性样品通过混合填料和聚合物例如 ETFE 进行预混合，然后在升高的温度例如 280℃和典型的 5 ~ 50 巴的压力将其压入模具中。

用于这种情况下的填料包含掺杂的金属氧化物的主要为球状结构的可变电阻粒料，该颗粒由通过晶界彼此分离的晶粒组成。如下所述制备填料:

在常规喷雾干燥工艺方法中，由市场购置的含掺杂有 Bi、Sb、Mn、Co 的氧化物以及掺杂有 Ni、Al、Si 和/或一个或多个其它金属的 ZnO 的含水悬浮液或溶液的可变电阻混合物，形成由大体球状颗粒组成的粒料。在箱式炉中，例如在涂有 ZnO 的 Al_2O_3 板、Pt 板或 ZnO 陶瓷上烧结该粒料，或还可采用管式转炉。在烧结期间的加热速率达 300℃/h，典型地例如为 50℃/h 或 80℃/h。烧结温度在 900℃和 1320℃之间。烧结时的保持时间在 3h 和 72h 之间。在烧结之后，以 50℃/h ~ 300℃/h 的速率进行冷却。

然后在振动器中或通过温和的机械摩擦分离按这种方式生产的可变电阻粒料。通过过筛将分离的粒料得到其粒度为 900 ~ 160 μm、32 ~ 63 μm 以及低于 32 μm 的粒度级分。

按特定的重量比相互混合不同粒度级分的可变电阻粒料。对这些混合物中的一些和这些粒度级分中的一些，添加几何上各向异性的特别是薄片状的导电颗粒组成的金属粉末，其厚度与长度之比通常为1/5～1/100，例如其平均长度低于60 μm的镍薄片。在每一种情况下选择金属颗粒的长度，以便其平均长度低于粗糙（90～160 μm）可变电阻粒料中平均大小颗粒的半径。由此，并借助于可变电阻粒料的小比例，一般按体积比为0.05～5%，可避免混合物中金属导电渗透路径的形成。

在涡轮混合器中使填料起始成分进行几个小时的预混合。如果这些起始成分中之一是金属粉末，那么其颗粒停靠在球状可变电阻粒料表面上，从而在单个可变电阻粒料之间有特别低电阻的接触。并且，较小的颗粒落入小百分率的呈空心球的可变电阻粒料内部，并由此有助于防止导电窄道。

细小的小片、容易变形的软颗粒和/或短纤维也可作为金属填料。最好使用其熔化温度接近最大处理温度的颗粒状金属填料，优先聚集于可变电阻粒料的接触点并可改变该处的局部接触。

此外，颗粒直径最好在1和20 μm之间的细粉末，例如基于银、铜、铝、金、铟和它们的合金；或导电氧化物；硼化物；碳化物也可用作金属填料。这些粉末颗粒容易成为球形状。

在基质材料和填料混合之前，包含于填料中的导电颗粒应与可变电阻颗粒在其表面上结合。然后，就例如环氧树脂聚合物之类的基质材料而言，导电颗粒的量可以较低，体积百分比为低于0.05%。

通过热处理可有利地实现这样的表面结合。在可变电阻颗粒与导电颗粒混合之后，这些颗粒起先很好地附着于可变电阻颗粒上。可是，已表明，在随后的混合期间，优选是用基质材料例如聚合物、凝胶或基于硅氧烷之类的油的混合和渗透，这时一些导电颗粒漂浮于基质材料上，由此非常有害于以这种方式生产的电阻的电介质强度。但是，通过热处理，特别是扩散处理，导电颗粒牢固地结合于表面上。在随后的与基质材料的混合（混合，渗透）期间，可避免导电颗粒浮动于基质材料上。即使在随后的混合和化合步骤期间，也不能使导电颗粒的重新分布。需要时，在与基质材料的混合之前，最好通过清洗、筛选或风选去除存在于热处理填料中的这些松的颗粒。热处理所需的温

度基本上由导电颗粒材料决定。已发现对银进行约 3h 的处理时，约 400℃的热处理温度就足够了。也可用较高的温度（直到 900℃），但需要注意可变电阻颗粒的电性能不能变化太多。例如导电颗粒材料与可变电阻颗粒铋相的反应可发生这种变化。

特别是，如果以具有低熔点的细焊料颗粒用作导电颗粒，并且如果在这种情况下用粘接剂产生的粘接的表面在需要时在低温下调质，那么几乎不发生有害的反应。

通过在含金属的溶液或分散体中分散含变阻器颗粒的粉末，和通过分散溶液或分散体的湿化学沉淀或通过电化学或电解沉积来形成表面结合，也可实现良好的表面结合。还可通过随后的热处理进一步加强这种结合。

通过在含金属的溶液或分散体中散布包含可变电阻颗粒的粉末，并且通过随后的分散溶液或分散体的反应性喷雾干燥或喷雾热解，也可在可变电阻颗粒与导电颗粒之间实现良好的表面结合。同样也可以由气相形成表面涂层，这最好通过，例如在流化床中或在含可变电阻粒料和含气体的粉末流中进行溅射、真空蒸发或喷雾来获得。

通过摩擦接触也可实现有益的表面涂层。在这种情况下，由导电颗粒材料组成的磨料体被添加到混合器中的可变电阻粒料中，或至少它们中的一些中，和/或导电颗粒中，和/或混合器的衬层包含导电颗粒材料。作为供选择的方案，也可将可变电阻粒料和导电颗粒加入机械熔合（mechano-fusion）系统中来实现表面涂层，例如利用 Hosokawa Micron Europe B.V.公司，2003 RT Haarlem, Holland 销售的机械熔合系统。

如果合适，例如，如果基质包含硅氧烷，那么最好提供带有粘接助剂的至少一些可变电阻粒料和/或导电颗粒。在该基质中，此填料的粘结强度最佳。这种粘接助剂通常以薄层形式涂在填料上。适当的粘接助剂的实例包括硅烷、钛酸盐、锆酸盐、铝酸盐和/或螯合物。在这种情况下，导电颗粒也可以添加到粘接助剂中，并因此在自涂敷方法中以特别的经济优势同时使用。

制备电阻，由此通过锯切、研磨和用例如金或铝之类的金属涂敷两个电极生产其体积从几 mm^3 直到几 dm^3 的样品电阻。并且，还可以这样制备样品，其中在用例如环氧树脂或硅氧烷之类的注塑树脂浇铸

时直接使电极共浇铸。

下表给出四个这些样品电阻组分，D 是可变电阻粒料的粒径。

电阻	聚合物	填料
1	50 vol% 环氧树脂	50 vol% 可变电阻粒料，D = 90 ~ 160 μm
2	45 vol% 环氧树脂	48 vol% 可变电阻粒料，D = 90 ~ 160 μm 7 vol% 可变电阻颗，D = 32 ~ 63 μm
3	45 vol% 环氧树脂	47.5 vol% 可变电阻粒料，D = 90 ~ 160 μm 2.5 vol% Ni 薄片
4	50 vol% 环氧树脂	48 vol% 可变电阻粒料，D = 90 ~ 160 μm; 5.5 vol% 可变电阻颗，D = 32 ~ 63 μm 1.5 vol% Ni 薄片

用相同的起始聚合物和相同的粗起始粒料（D = 90 ~ 160 μm）制备所有的这些电阻。

电阻 1 对应于现有技术。

与电阻 1 相比，电阻 2 有较高的填料密度，此外，上述细颗粒的可变电阻粒料（D = 32 ~ 63 μm）的比例达到粗起动粒料的约 15 vol%。

与电阻 1 和 2 相比，电阻 3 中导电 Ni 薄片的比例达到填料的约 5 vol%。

与电阻 1-3 相比，电阻 4 中细颗粒的可变电阻粒料的比例达到填料的约 10 vol%，并且导电 Ni 薄片的比例达到填料的约 3 vol%。

对这四个电阻测量击穿电场强度 U_B[V/mm]、非线性系数 α_B 和最大允许功率 P [J/cm^3]，正如下表所示。

为了确定 U_B 和 α_B，将可变直流电压供给电阻和将该电阻暴露于约 5 ~ 约 500 [V/mm]之间的电场强度。测量与所加电场强度有关的流过各电阻的电流密度[A/cm^2]。以这种方式测量的 U 和 J 值确定电阻的电流/电压特性曲线。根据各特性，在电流密度为 1.3×10^{-4} [A/cm^2]时，建立相关电阻的击穿电场强度 U_B。根据由击穿电场强度 U_B 确定的点处的相关电流/电压特性的正切斜率，以重对数获取 α_B。

根据电流脉冲测试求得 P，其中电阻在测试装置中经受电场强度直到 800 [V/mm]、电流密度直到 1 [KA/cm^2]的 8/20 μs 的几个电流脉冲。

样品	U_B[V/mm]	α_B	P [J/cm^3]
1	321	16.7	23.8
2	239	28.8	38.2
3	150.8	24.7	74.6
4	176.1	20.6	109.6

由该表可知，与现有技术的电阻（电阻 1）比较，电阻 2-4 的区别在于高非线性系数 α_B、高允许功率值 P、同时低击穿电场强度 U_B。一方面，这是借助附加在混合物中的导电颗粒改善各个可变电阻颗粒之间接触的结果，另一方面，是特别高可变电阻颗粒密度的结果。这种高密度是由于包含具有不同尺寸的两个粒度级分的可变电阻颗粒，其中在第一粒度级分中的颗粒具有比第二粒度级分中的颗粒大的直径，并且按基本上以密集的球形填充的形式进行排列，在第二粒度级分中的颗粒填充由球形填充形成的空隙。

在第一粒度级分中的粒径最好从约 40～约 200 μm。为了实现高密度，有利的是第二粒度级分中的粒径为第一粒度级分中粒径的约 10％～约 50％，并且第二粒度级分含量为第一粒度级分含量的约 5～30％（体积）。

已经表明，如果存在至少另一个主要呈球状颗粒的粒度级分，其直径为第二粒度级分中粒径的约 10％～约 50％，并且例如包含小于 32 μm 的颗粒，那么可实现改进能量消耗。通过特定的化学计量组成和通过各个粒度级分的特定结构，通过选择适当的导电颗粒和如绕结期间采用预定的各粒度级分制备条件，还可进一步改进能量消耗和/或其它性能。