

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **78100192.0**

⑤ Int. Cl.²: **H 01 C 7/10, H 01 C 17/06,**
C 04 B 35/00

⑱ Anmeldetag: **19.06.78**

③① Priorität: **05.08.77 DE 2735484**

⑦① Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin**
und München, Postfach 261, D-8000 München 22 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.03.79**
Patentblatt 79/5

⑦② Erfinder: **Chakrabarty, Naresh, Augsburger**
Strasse 52/IV, D-8034 Germering (DE)
Erfinder: **Einzinger, Richard, Untermühltal 7, D-8157**
Dietramszell (DE)
Erfinder: **Weitze, Artur, Makartstrasse 9, D-8000**
München 71 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **FR GB NL SE**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Dickfilm-Varistoren.**

⑤⑦ Zur Herstellung von Dickfilm-Varistoren mit Zinkoxid als Hauptkomponente wird aus den Varistormaterialien und einem Bindemittel eine siebdruckfähige Varistorpaste hergestellt, die anschliessend auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und gesintert wird. Gemäss der Erfindung wird eine glasfreie Varistorpaste verwendet, welche lediglich ein organisches Bindemittel, aber keine Glasfritte enthält.

EP 0 000 864 A1

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 77 P 7097 EPC

5 Verfahren zur Herstellung von Dickfilm-Varistoren.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Dickfilm-Varistoren mit Zinkoxid als Hauptkomponente,
bei welchem die Varistormaterialien und ein organisches
10 Bindemittel als Varistorpaste auf ein isolierendes Sub-
strat aufgebracht und durch Sintern der Varistorpaste
in einen Dickfilmvaristor überführt werden.

Varistoren sind spannungsabhängige Widerstände, die bis
15 zu einer bestimmten Spannung, der sog. Varistor-Ansprech-
spannung einen möglichst hohen Widerstand aufweisen sollen.
Wird die Spannung über die Varistor-Ansprechspannung
hinaus erhöht, so tritt ein steiler Leitfähigkeitsanstieg
ein, wobei die Strom-Spannungscharakteristik durch die
20 folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$I = (V/C)^n$$

Hierbei ist mit I der durch den Varistor fließende Strom,
mit V die angelegte Spannung, mit C eine Konstante und
mit dem Exponenten n die sog. Steilheit des Varistors
25 bezeichnet. Der Zahlenwert der Steilheit n soll möglichst

Wed 1 Plr / 1. Juni 1978

hoch sein, da dieser Exponent den Grad der Abweichung des Varistors von einer ohmschen Charakteristik angibt.

Die bekannten Varistoren sind in der Regel als diskrete
5 Bauelemente ausgebildet, welche durch Pressen und Sintern der pulverisierten Varistormaterialien hergestellt werden. Aus der US-PS 3 725 836 ist es auch bereits bekannt, Varistoren in Dickschichttechnik herzustellen und direkt in Dickschichtschaltungen zu integrieren. Zur Herstellung
10 dieser bekannten zur Gruppe der ZnO-Varistoren gehörenden Dickfilm-Varistoren werden die Varistormaterialien mit Glasfritte und einem organischen Bindemittel vermischt, als siebdruckfähige Varistorpaste auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und zur Bildung des
15 Varistors gesintert. Die zur Kontaktierung des Varistors erforderlichen Elektroden können dann ebenfalls in Dickschichttechnik auf die Oberfläche des Varistors aufgebracht werden. Die Steilheit n der auf diese Weise hergestellten Dickfilm-Varistoren liegt in der Größenordnung
20 zwischen 4 und 8 und ist somit für die meisten Anwendungsfälle zu gering.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Dickfilmvaristoren mit ver-
25 besserten Werten der Steilheit n anzugeben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Verfahren der eingangs genannten Art eine glasfreie Varistorpaste verwendet wird.

30

In der Dickschichttechnik wird bei Leiterbahnpasten, Widerstandspasten und den bekannten Varistorpasten stets Glasfritte als anorganisches Bindemittel eingesetzt. Beim Sintern der genannten Pasten bildet die Glasfritte eine
35 feste Glasmatrix, welche den Zusammenhalt der übrigen Feststoffe und die Bindung zum Substrat gewährleistet.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde nun herausgefunden, daß bei Varistorpasten mit Zinkoxid als Hauptkomponente überraschenderweise auch ohne Anwesenheit von Glasfritte ein stabiler Zusammenhalt der Feststoffe und eine
5 gute Bindung zum Substrat erzielt werden kann. Andererseits werden durch die Abwesenheit der Glasfritte die elektrischen Eigenschaften der fertigen Dickfilm-Varistoren erheblich verbessert, d. h. es können ohne weiteres Steilheiten der Varistoren mit einem Zahlenwert des
10 Exponenten n von über 20 erzielt werden.

Hinsichtlich der Bindung und der elektrischen Eigenschaften des Varistors ist es besonders günstig, wenn eine Varistorpaste verwendet wird, welche auf den Feststoff-
15 anteil bezogen 87,5 bis 98,0 Gew.-% Zinkoxid enthält.

Vorteilhaft wird eine Varistorpaste verwendet, welche Wismutoxid, Trikobalt-Tetroxid und Mangandioxid enthält. Der Zusatz dieser Oxide zum Zinkoxid begünstigt die
20 Kristallausbildung bei der Herstellung des Dickfilm-Varistors und führt somit zu einer weiteren Verbesserung der elektrischen Eigenschaften.

Bei einer ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Varistorpaste verwendet, welche auf den Feststoffanteil bezogen
25 87,5 bis 98,0 Gew.-% Zinkoxid,

1,0 bis 5,0 "	Wismutoxid,
0,3 bis 2,0 "	Antimontrioxid,
30 0,2 bis 1,0 "	Chrom(III)-oxid,
0,5 bis 3,5 "	Trikobalt-Tetroxid und
0,1 bis 1,0 "	Mangandioxid

enthält. Mit einer derartigen Varistorpaste hergestellte Dickfilm-Varistoren sind insbesondere für höhere Betriebs-
35 spannungen geeignet. Diese Betriebsspannungen liegen beispielsweise im Bereich von 200 Volt pro Millimeter

aktivem Varistormaterial.

Bei einer zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Varistorpaste verwendet, welche auf den Feststoffanteil bezogen

5 87,5 bis 96,5 Gew.-% Zinkoxid,
2,0 bis 7,0 " Wismutoxid,
0,2 bis 1,0 " Trikobalt-Tetroxid,
0,2 bis 1,0 " Mangandioxid,
10 0,1 bis 0,5 " Zinndioxid und
1,0 bis 3,0 " Titandioxid
enthält. Mit einer derartigen Varistorpaste hergestellte Dickfilm-Varistoren sind insbesondere für niedrigere Betriebsspannungen geeignet. Diese Betriebsspannungen

15 liegen beispielsweise im Bereich von 30 V/mm aktivem Varistormaterial.

Weiterhin hat es sich als besonders günstig herausgestellt, die Varistorpaste bei einer Temperatur zwischen

20 1100 und 1360°C zu sintern. Durch die Wahl der Temperatur kann hierbei auch die Ansprechspannung des Dickfilm-Varistors beeinflusst werden. Vorzugsweise wird die Spitztemperatur beim Sintern der Varistorpaste für eine Zeitdauer zwischen 5 und 20 Minuten aufrechterhalten.

25

Eine weitere Begünstigung der Kristallausbildung und somit eine weitere Verbesserung der elektrischen Eigenschaften kann dadurch erzielt werden, daß der Dickfilm-Varistor nach dem Sintern bei einem Temperaturgefälle

30 zwischen 2 und 8°C/min abgekühlt wird.

Vorzugsweise wird die Varistorpaste derart auf das isolierende Substrat aufgebracht, daß der Dickfilm-Varistor nach dem Sintern eine Stärke zwischen 100 und 200 μm

35 aufweist. Bei derartigen Stärken der Dickfilm-Varistoren werden besonders günstige elektrische Eigenschaften

erzielt.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Dickfilm-Varistors wurde zunächst aus den Varistormaterialien eine siebdruckfähige Varistorpaste hergestellt. Hierzu wurden die pulverförmigen Feststoffe wie folgt eingewogen:

	ZnO	76,66 g
	Bi ₂ O ₃	2,33 g
10	Sb ₂ O ₃	1,46 g
	Cr ₂ O ₃	0,38 g
	Co ₂ O ₃	2,48 g
	Mn O ₂	0,26 g.

15 Nach der Einwaage wurden die Feststoffe in Kugelmöhlen 18 Stunden lang naß gemischt und gemahlen, sodann über Filternutschen vom Wasser befreit und anschließend in einem Trockenofen bei einer Temperatur von 150°C 24 Stunden lang getrocknet. Das Maximum der Korngrößenverteilung des Pulvergemisches lag nach dieser Behandlung bei 1 µm.

Zu einem Ansatz des derart hergestellten Pulvergemisches von 100 g wurden 75 g eines organischen Bindemittels gemischt und auf einem Walzenstuhl homogenisiert. Als organisches Bindemittel wurde hierbei eine in der Dick-
schichttechnik übliche Lösung von 10% Äthylzellulose in 90% Terpeneol-Isomerengemisch verwendet. Andere bekannte organische Bindemittel, wie z. B. eine Lösung aus Nitro-
zellulose in Butylcarbitolacetat sind in gleicher Weise geeignet. Die auf diese Weise hergestellte Varistorpaste war in ihrer Viskosität und ihrem Fließverhalten so eingestellt, daß sie im Siebdruckverfahren verarbeitet werden konnte.

35

Dementsprechend wurde die fertige Varistorpaste dann im

Siebdruckverfahren auf ein isolierendes Substrat aus Al_2O_3 -Keramik an den für Varistoren vorgesehenen Stellen aufgedruckt. Anschließend wurde die ca. 150 μm starke Schicht der Varistorpaste in einem Trockenofen bei einer Temperatur von ca. 60°C getrocknet. Beim nachfolgenden Sinterprozeß, bei welchem die Feststoffe der Varistorpaste untereinander und an das Substrat gebunden wurden, bildeten sich die Varistoreigenschaften aus. Das Sintern erfolgte in oxydierender Atmosphäre bei einer Temperatur zwischen 1100 und 1200°C, wobei die Spitztemperatur 10 Minuten lang gehalten wurde. Der Temperaturanstieg beim Aufheizen betrug hierbei etwa 10°C pro Minute, während beim Abkühlen ein Temperaturabfall von 7°C pro Minute eingehalten wurde.

15

Da alle anderen bekannten Dickschicht-Prozesse im Temperaturbereich von ca. 500°C bis 1000°C ablaufen, ist es erforderlich, daß die Dickfilm-Varistoren vor den anderen Dickschichtelementen wie Leiterbahnen und Widerständen hergestellt werden. Dementsprechend wurden im vorliegenden Fall die Leiterbahnen bzw. Elektroden zur Kontaktierung der Dickfilm-Varistoren nach dem Sintern der Varistoren in bekannter Weise nach dem Siebdruckverfahren gedruckt, getrocknet und anschließend gesintert. Die fertig kontaktierten Dickfilmvaristoren weisen im Vergleich zu den bekannten glashaltigen Dickfilm-Varistoren hervorragende elektrische Eigenschaften auf. Bei Verwendung von in Dickschichttechnik hergestellten Elektroden auf der Basis von Gold-Platin einer Dicke der Dickfilm-Varistoren von 130 μm ergab sich beispielsweise eine Steilheit von $n = 25$. Die nach der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise hergestellten Dickfilm-Varistoren sind insbesondere für Betriebsspannungen im Bereich von 200 Volt pro Millimeter aktivem Varistormaterial geeignet.

Beispiel 2

Zur Herstellung eines Dickfilm-Varistors wurden zunächst die pulverförmigen Varistormaterialien wie folgt eingewogen:

5	ZnO	77,23 g
	Bi ₂ O ₃	4,66 g
	Co ₂ O ₃	0,415g
	MnO ₂	0,435g
	TiO ₂	1,598g
10	SnO ₂	0,151g.

Nach der Einwaage wurden dann die pulverförmigen Varistormaterialien in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise zu einer siebdruckfähigen Varistorpaste verarbeitet und im
15 Siebdruckverfahren auf ein isolierendes Substrat aus Al₂O₃-Keramik aufgedruckt. Anschließend wurde die ca. 150 µm starke Schicht der Varistorpaste bei einer Temperatur von ca. 60°C getrocknet. Das nachfolgende Sintern erfolgte bei einer Temperatur zwischen 1100 und
20 1200°C, wobei die Spitztemperatur 10 Minuten lang gehalten wurde. Der Temperaturanstieg beim Aufheizen betrug hierbei etwa 10°C pro Minute, während beim Abkühlen bis zu einer Temperatur von ca. 1000°C ein Temperaturabfall von 3°C pro Minute und unterhalb 1000°C ein
25 Temperaturabfall von 6 bis 7°C pro Minute eingehalten wurde.

Nach dem Abkühlen der derart auf das Al₂O₃-Substrat aufgebrachten Dickfilm-Varistoren, können die Varistor-
30 Elektroden und die übrigen Elemente der Dickschichtschaltung in bekannter Weise hergestellt werden. Die fertig kontaktierten Dickfilm-Varistoren wiesen wieder im Vergleich zu den bekannten glashaltigen Dickfilm-Varistoren hervorragende elektrische Eigenschaften auf.
35 Bei Verwendung von in Dickschichttechnik hergestellten Elektroden auf der Basis von Gold-Platin und einer Stärke

der Dickfilm-Varistoren von 130 μm ergab sich beispielsweise eine Steilheit von $n = 25$. Die nach der vorstehend beschriebenen Verfahrensweise hergestellten Dickfilm-Varistoren sind insbesondere für Betriebsspannungen im
5 Bereich von 30 Volt pro Millimeter aktivem Varistor-material geeignet.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können, wie es in den Beispielen 1 und 2 beschrieben wurde, Dick-
10 schichtschaltungen mit integrierten Dickfilm-Varistoren hergestellt werden. Es ist jedoch auch möglich Dickfilm-Varistoren als diskrete Bauelemente herzustellen. Hierzu wird beispielsweise auf ein isolierendes Substrat eine
Vielzahl von Varistor-Elementen im Siebdruckverfahren
15 aufgebracht und gesintert. Anschließend werden Leiterbahnen zur Kontaktierung der Varistor-Elemente in Siebdrucktechnik aufgebracht, getrocknet und gesintert. Daraufhin wird das Substrat beispielsweise mit Hilfe eines
Lasers in bekannter Weise perforiert und in Einzelele-
20 mente aufgetrennt. Diese Einzelelemente können dann als sogenannte Varistor-Chips in gedruckte Schaltungen oder Schichtschaltungen eingelötet werden.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von Dickfilm-Varistoren mit Zinkoxid als Hauptkomponente, bei welchem die Varistor-materialien und ein organisches Bindemittel als Varistor-paste auf ein isolierendes Substrat aufgebracht und durch Sintern der Varistorpaste in einen Dickfilm-Varistor überführt werden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h - n e t , daß eine glasfreie Varistorpaste verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß eine Varistorpaste verwendet wird, welche auf den Feststoffanteil bezogen 87,5 bis 98,0 Gew.-% Zinkoxid enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß eine Varistorpaste verwendet wird, welche Wismutoxid, Trikobalt-Tetroxid und Mangandioxid enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß eine Varistorpaste verwendet wird, welche auf den Feststoffanteil bezogen 87,5 bis 98,0 Gew.-% Zinkoxid,

1,0 bis 5,0 "	Wismutoxid,
0,3 bis 2,0 "	Antimontrioxid,
0,2 bis 1,0 "	Chrom(III)-oxid,
0,5 bis 3,5 "	Trikobalt-Tetroxid und
0,1 bis 1,0 "	Mangandioxid enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß eine Varistorpaste verwendet wird, welche auf den Feststoffanteil bezogen

87,5 bis 96,5 Gew.-% Zinkoxid,
2,0 bis 7,0 " Wismutoxid,
0,2 bis 1,0 " Trikobalt-Tetroxid,
0,2 bis 1,0 " Mangandioxid,
0,1 bis 0,5 " Zinndioxid und
1,0 bis 3,0 " Titandioxid enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die
Varistorpaste bei einer Temperatur zwischen 1100 und
1360°C gesintert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Spitztemperatur
beim Sintern der Varistorpaste für eine Zeitdauer zwi-
schen 5 und 20 Minuten aufrechterhalten wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß der
Dickfilm-Varistor nach dem Sintern bei einem Temperatur-
gefälle zwischen 2 und 8°C pro Minute abgekühlt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß die
Varistorpaste derart auf das isolierende Substrat aufge-
bracht wird, daß der Dickfilm-Varistor nach dem Sintern
eine Stärke zwischen 100 und 200 μm aufweist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
0000864
EP 78 10 0192

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<u>DE - A - 2 446 708</u> (SIEMENS AG) * Seite 2, zweiter Absatz; Patentanspruch 1 *	1-4,6	H 01 C 7/10 H 01 C 17/06 C 04 B 35/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			H 01 C 7/10 H 01 C 17/06 C 04 B 35/00 H 01 B 1/08
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 30-10-1978	Prüfer GORUN	