

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89201797.1

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **H01C 7/10 , H01C 17/30**

22 Anmeldetag: 07.07.89

30 Priorität: 13.07.88 DE 3823698

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.01.90 Patentblatt 90/03

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB NL**

71 Anmelder: **Philips Patentverwaltung GmbH**  
**Wendenstrasse 35 Postfach 10 51 49**  
**D-2000 Hamburg 1(DE)**

84 **DE**

Anmelder: **N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken**  
**Groenewoudseweg 1**  
**NL-5621 BA Eindhoven(NL)**

84 **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 Emdingen 1(DE)**

74 Vertreter: **Nehmzow-David, Fritzi-Maria et al**  
**Philips Patentverwaltung GmbH**  
**Wendenstrasse 35 Postfach 10 51 49**  
**D-2000 Hamburg 1(DE)**

54 **Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand.**

57 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, wobei 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.

EP 0 351 004 A2

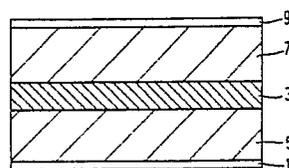


FIG. 1b

### Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand

Die Erfindung betrifft einen nichtlinearen spannungsabhängigen 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.

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

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

20  $C$  = geometrieabhängige Konstante; sie gibt das Verhältnis Spannung an; in praktischen Fällen kann Strom  $1/\alpha$

dieses Verhältnis einen Wert zwischen 15 und einigen 1000 annehmen.

$\alpha$  = 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.

25 Varistoren werden vielseitig eingesetzt zum Schutz von elektrischen Anlagen, Geräten und teuren 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  $\alpha$  aufweisen.

30 Je größer der Wert für den Nichtlinearitätskoeffizienten  $\alpha$  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  $\alpha$  im Bereich von 20 bis 60 auf.

35 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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.

40 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.

45 Sowohl die aus DE-OS 33 23 579 als auch die aus DE-PS 33 24 732 bekannten Varistoren zeigen erst bei Ansprechspannungen  $U_A$  über 100 V mit  $\alpha > 30$  brauchbare Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten  $\alpha$ . Bei Ansprechspannungen  $U_A$  unter 100 V liegen die Werte für  $\alpha$  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 werden müssen.

50 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  $\mu\text{m}$  werden z.B. erhalten, wenn Material des Systems ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit etwa 0,3 bis etwa 1 Mol% TiO<sub>2</sub> dotiert wird. TiO<sub>2</sub> bildet mit Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>-dotierten Widerstandsmaterial aus dem System ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> machen die Herstellung von Varistoren mit reproduzierbaren Ansprechspannungen  $U_A < 30$  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  $\approx 30$  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  $U_A \approx 20$  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  $U_A \leq 10$  V bei noch verbesserten Werten für den Nichtlinearitätskoeffizienten  $\alpha$  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  $\mu\text{m}$  und die Trägerschicht(en) und die Deckschicht jeweils eine Dicke im Bereich von 250 bis 600  $\mu\text{m}$ . 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  
 5 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  
 10 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  
 15 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  $\approx 10$  °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  
 25 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  
 35 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  
 40 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 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 1,499 g CoO, und 0,5 g CaCO<sub>3</sub> mit einer wässrigen Lösung von 0,023 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in einer Kugelmühle gemischt. Der Schlicker wird anschließend bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet.  
 45

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 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in einer Kugelmühle gemischt. Der Schlicker wird anschließend bei einer Temperatur von 100 °C getrocknet.  
 50

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  
 55 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 ange-

fürten 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 Dreischichtvari-  
storen (Sandwich) wurde auf die verpreßte Schicht aus Widerstandsmaterial (Material IV) erneut 0,15 g  
5 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 Aufheizge-  
schwindigkeit von  $\approx 10$  °C/min an Luft gesintert.

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen zeigt die nachfolgende Tabelle 2. Die hier angegebenen  
10 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 × 0,15**	0,05	3	1285
6	2 × 0,15**	0,075	3	1285
7	2 × 0,15**	0,1	3	1285

\* nur Trägerschicht

\*\* Trägerschicht + Deckschicht (Sandwich)

Tabelle 2

5	Probe Nr. (= Tab. 1)	Schichten [Anzahl n]	Schichtdicke (gesintert) [ $\mu\text{m}$ ]	Ansprech-Spannung $U_A$ [V]	Nichtlinearitätsfaktor $\alpha$	Bemerkungen
	Schichtenfolge Material A/Material IV					
	1	2	65	3-9	30-40	$U_A$ abhängig Von der Dicke der Widerstandsschicht
10	2	2	130	9-12	50-60	
	3	2	195	$\approx 40$	50-60	
	4	2	260	$\approx 80$	50-60	
15	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	
20	7	3	250	27-30	70-100	
	Unterschiedliche Sintertemperaturen ohne Haltezeit bei Maximaltemperatur					
25	6/1 (1260 °)	3	190	18-20	50-60	$U_A$ abhängig von Sintertemperatur
	6/2 (1285 °)	3	190	9-12	50-60	
	6/3 (1300 °)	3	190	8-9	40-60	
30	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					
35	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	
40	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	

45

### Ansprüche

50

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,

55

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.
- 5 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.
- 10 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.
- 15 5. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Material für die Trägerschicht(en) (5) und für die Deckschicht (7) mit Aluminium dotiert ist.
6. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Material für die Trägerschicht(en) (5) und die Deckschicht (7) mit 30 bis 100 ppm Aluminium dotiert ist.
- 20 7. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Material für die Trägerschicht(en) (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,  
25 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.
- 30 10. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht(en) (3) aus Widerstandsmaterial eine Dicke im Bereich von 65 bis 250  $\mu\text{m}$  hat(haben).
11. Nichtlinearer spannungsabhängiger Widerstand nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
35 daß die Trägerschicht(en) (5) und die Deckschicht (7) jeweils eine Dicke im Bereich von 250 bis 600  $\mu\text{m}$  hat(haben).
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,  
40 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.
- 50 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,  
55 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 Trägerschicht(en) (5) und die Deckschicht (7) mit Aluminium dotiertes Zinkoxid eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

5 dadurch gekennzeichnet,  
daß als Material für die Trägerschicht(en) (5) und die Deckschicht (7) mit 30 bis 100 ppm Aluminium dotiertes Zinkoxid eingesetzt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17,

10 dadurch gekennzeichnet,  
daß mit 60 ppm Aluminium dotiertes Zinkoxid eingesetzt wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 bis 18,

15 dadurch gekennzeichnet,  
daß trockene Pulvermischungen des Widerstandsmaterials und des Materials für die Trägerschicht(en) (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,

20 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,

25 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  $\approx 10$  °C/min gesintert werden.

22. Verfahren nach Anspruch 21,

30 dadurch gekennzeichnet,  
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,

35 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Schicht(en) (3) aus Widerstandsmaterial in einer Dicke im Bereich von 65 bis 250  $\mu\text{m}$  hergestellt wird(werden).

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

40 dadurch gekennzeichnet,  
daß die Trägerschicht(en) (5) und die Deckschicht (7) in einer Dicke im Bereich von 250 bis 600  $\mu\text{m}$  hergestellt wird(werden).

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

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

26. Verfahren nach Anspruch 25,

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

45

50

55

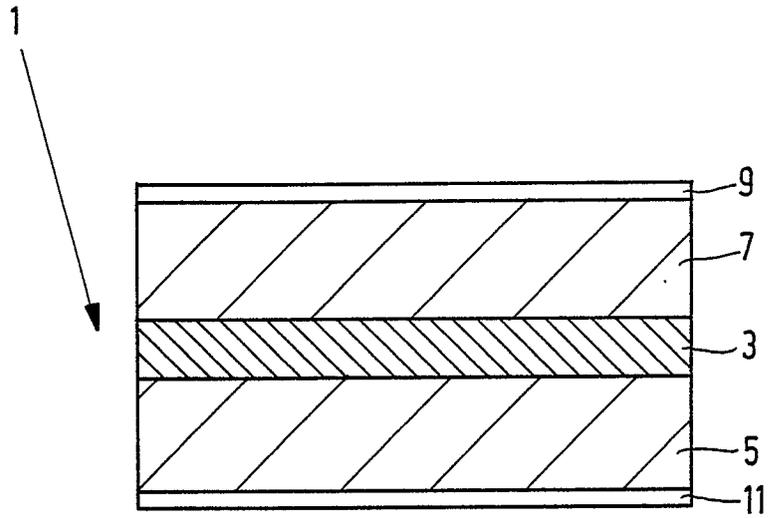


FIG. 1b

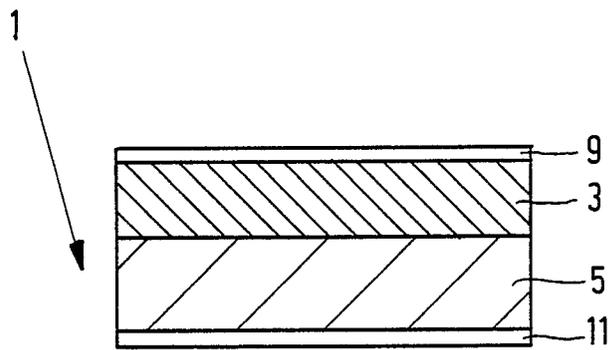


FIG. 1a