

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 357 113
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89201988.6

51

Int. Cl.⁵: H01C 7/10 , H01C 17/30

22

Anmeldetag: 28.07.89

30

Priorität: 03.08.88 DE 3826356

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.90 Patentblatt 90/10

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT 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 IT NL

72

Erfinder: Hennings, Detlef, Dr.
Hengstrasse 28
D-5100 Aachen(DE)

Erfinder: Hartung, Rüdiger
Dammerweg 1

D-5243 Herdorf(DE)

Erfinder: Reijnen, Piet, Prof. Dr.
Le Repaire

F-24620 Les Eyzies(FR)

74

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

54

Verfahren zur Herstellung eines nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes.

57

Verfahren zur Herstellung eines nicht-linearen spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis von die Oxide von Titan, Wismut und mindestens eines Übergangsmetalles enthaltendem Zinkoxid als Widerstandsmaterial, wobei der Sinterkörper durch Verformen des pulverförmigen Widerstandsmaterials und anschließendes Sintern an Luft bei einer Temperatur im Bereich von 1200 bis 1350 °C hergestellt und anschließend mit Elektroden versehen wird, wobei dem pulverförmigen Widerstandsmaterial Körner aus bei einer Temperatur im Bereich von 1200 bis 1400 °C vorgebranntem Widerstandsmaterial einer mittleren Korngröße im Bereich von 4 bis 12 µm und in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% zugesetzt werden.

EP 0 357 113 A2

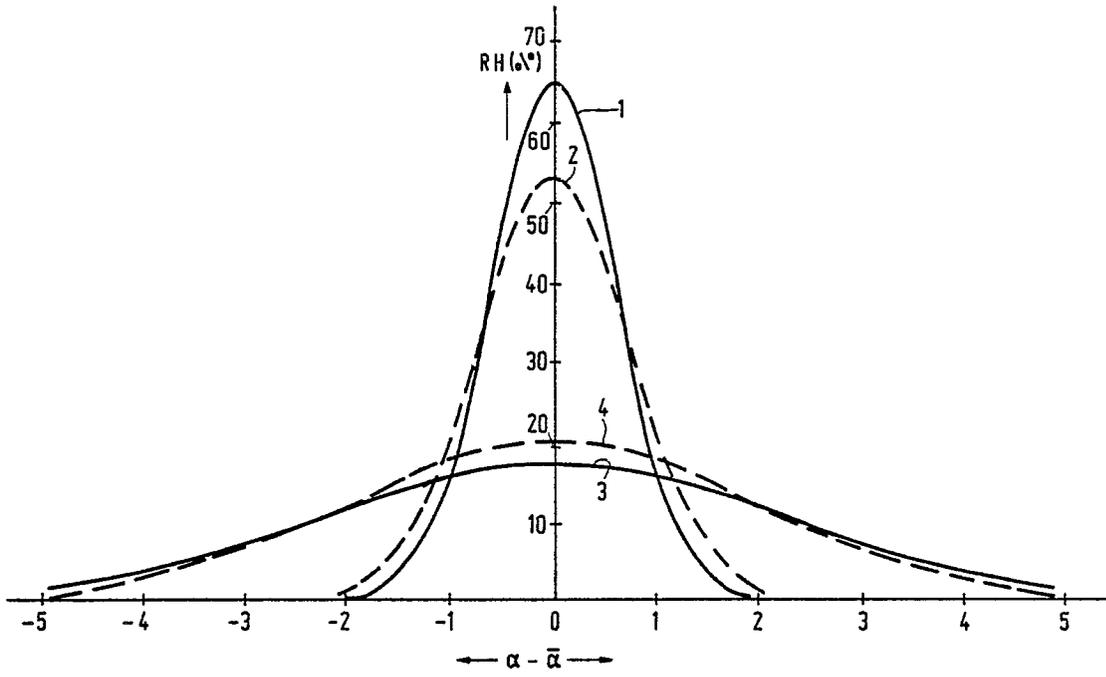


FIG.2

Verfahren zur Herstellung eines nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis von die Oxide von Titan, Wismut und mindestens eines Übergangsmetalls enthaltendem Zinkoxid als Widerstandsmaterial, wobei der Sinterkörper durch Verformen des pulverförmigen Widerstandsmaterials und anschließendes Sintern an Luft bei einer Temperatur im Bereich von 1200 bis 1350 °C hergestellt und anschließend mit Elektroden versehen wird.

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:

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

worin bedeuten:

I = Strom durch den Varistor

V = Spannungsabfall am Varistor

C = geometrieabhängige Konstante;

15 sie gibt das Verhältnis

$$\frac{\text{Spannung}}{\text{Strom}}^{1/\alpha}$$

20

an. In praktischen Fällen kann dieses Verhältnis einen Wert zwischen 15 und einigen 1000 annehmen.

α = Stromindex, Nichtlinearitätskoeffizient oder Regelfaktor; er ist materialabhängig und ist ein Maß für die Steilheit der Strom-Spannungs-Kennlinie; typische Werte liegen im Bereich von 20 bis 80.

Varistoren werden vielseitig eingesetzt zum Schutz von elektrischen Anlagen, Geräten und teuren Bauelementen gegenüber Spannungen und Spannungsspitzen. Die Ansprechspannung U_A von Varistoren liegt in der Größenordnung von 3 V bis 3000 V; sie wird üblicherweise definiert als die Spannung, bei der im Varistor eine Stromdichte von 1 mA/cm² erreicht wird. Zum Schutz von empfindlichen elektronischen Bauelementen, wie integrierte Schaltungen, Dioden und 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. 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 haben Sinterkörper, die aus Massen hergestellt werden, in denen Komponenten vorgesehen sind, die als Donator-Dotierung wirken und damit die Zinkoxid-Körner halbleitend machen, und die außerdem Komponenten wie z.B. Titandioxid und Wismutoxid enthalten. Titandioxid-Zusätze fördern das Kornwachstum und vermindern damit die Ansprechspannung U_A .

Als Folge der Dotierung wird das Innere der polykristallinen ZnO-Körner also niederohmig und an den Korngrenzen bilden sich durch den Wismutoxid-Zusatz 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.

Die Ansprechspannung U_A von Varistoren wird also im wesentlichen bestimmt durch die Zahl der Korngrenzen, die der Strom I zwischen den Elektroden passieren muß. Niederspannungsvaristoren müssen daher entweder aus sehr dünnen Schichten mit nur wenigen Korngrenzen pro Schicht oder aus Materialien mit sehr groben Körnern bestehen. Während dünne Varistorschichten aus Keramik auf Zinkoxidbasis wegen mangelnder mechanischer Stabilität bisher kaum zum technischen Einsatz gelangten, sind Varistoren mit grobkörnigen Sinterkörpern auf Basis von Zinkoxid der übliche Weg zur Herstellung von Niederspannungsvaristoren.

Sinterkörper aus dotiertem Zinkoxid mit einem relativ groben Korngefüge mit Korngrößen > 100 µm werden z.B. erhalten, wenn Material des Systems ZnO-Bi₂O₃ mit etwa 0,3 bis etwa 1 Mol% TiO₂ versetzt wird. Der TiO₂-Zusatz fördert die Reaktivität zwischen dem flüssigen Bi₂O₃ und der festen ZnO-Phase und beschleunigt das Kornwachstum des ZnO. Nachteilig ist jedoch, daß sich hier 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 TiO₂-versetzten Widerstandsmaterial aus dem System ZnO-Bi₂O₃ machen die Herstellung von Varistoren mit reproduzierbaren Werten für die Ansprechspannung U_A < 20 V und reproduzierbaren Werten für den

Nichtlinearitätskoeffizienten $\alpha > 20$ nahezu unmöglich.

Ein weiterer Nachteil von Niederspannungsvaristoren mit inhomogenen Mikrostrukturen ist die nur geringe elektrische Pulsbelastbarkeit.

Schon nach einer Belastung mit einem elektrischen Impuls einer Energiedichte von $< 100 \text{ Joule/cm}^3$ und wenigen μs Dauer ist eine mechanische Zerstörung und eine elektrische Degradation des Varistors zu beobachten. Die elektrische Degradation äußert sich in einer Erniedrigung der Ansprechspannung U_A , in einer Erhöhung des Kriechstroms bei Spannungen unterhalb von U_A und in einer bei Umpolung des Varistors auffälligen Asymmetrie der Strom-Spannungs-Kennlinie.

Aus J. Appl. Phys. 54 (1983), Seite 1095 ff ist ein Verfahren zur Herstellung von Varistoren auf Zinkoxid-Basis bekannt, wobei dem keramischen Sinterkörper ein möglichst grobkörniges Gefüge dadurch erteilt wird, daß den ungesinterten grünen keramischen Ausgangsmassen zur Förderung des Wachstums einzelner Körner Saatkeime in Form von undotierten Zinkoxid-Körnern einer mittleren Korngröße im Bereich von 63 bis 105 μm zugesetzt werden. Die nach der Sinterung erhaltenen Sinterkörper weisen relativ grobkörnige Strukturen auf, was sie für die Herstellung von Niederspannungsvaristoren geeignet machen könnte; aus den Sinterkörpern gefertigte Varistoren weisen jedoch Nichtlinearitätskoeffizienten α mit unbrauchbar niedrigen Werten auf.

Bei den nach dem bekannten Verfahren hergestellten Sinterkörpern verhält sich die Korndichte im Gefüge des Sinterkörpers (Anzahl der großen Körner/Volumen) direkt proportional zur Anzahl der zugesetzten Saatkeime zur ungesinterten keramischen Masse.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Varistoren und insbesondere Niederspannungsvaristoren zu schaffen, die einen Sinterkörper mit einer verbesserten Gefügehomoogenität und damit eine verbesserte mechanische und elektrische Stabilität aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem pulverförmigen Widerstandsmaterial Körner aus bei einer Temperatur im Bereich von 1200 bis 1400 °C vorgebranntem Widerstandsmaterial (im weiteren auch als "vorgebrannte Körner" bezeichnet) einer mittleren Korngröße im Bereich von 4 bis 12 μm und in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% zugesetzt werden.

Der Erfindung liegt folgende Erkenntnis zugrunde: Die Ursachen der elektrischen Degradation und der mechanischen Zerstörung von Varistoren auf Zinkoxidbasis bei Pulsbelastung sind noch nicht hinreichend bekannt. Es kann jedoch vermutet werden, daß eine Inhomogenität der Mikrostruktur zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Energie im Varistor unter Pulsbelastung führen. Bei einer ungleichmäßigen Verteilung der Korngrößen und der Korngrenzphasen kommt es dann zu einer partiellen elektrischen Überlastung und Degradation einzelner Körner im Varistor.

Nach vorteilhaften Weiterbildungen des Verfahrens gemäß der Erfindung werden dem Widerstandsmaterial Körner in einer Menge von 3 bis 15 Gew.% und vorzugsweise einer mittleren Korngröße von 6 und/oder 4,3 μm zugesetzt. Werden Körner aus vorgebranntem Widerstandsmaterial einer mittleren Korngröße von $\leq 6 \mu\text{m}$ zur ungebrannten Widerstandsmasse zugesetzt, wird ein Sinterkörper erhalten mit einer relativ feinkörnigen Struktur und einer Korngrößenverteilung in relativ engen Grenzen. Die Korngrößenverteilung ist über den gesamten Sinterkörper homogen und gleicht Schwankungen in der Dichte des ungebrannten Grünkörpers aus.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung wird als pulverförmiges Widerstandsmaterial Zinkoxid mit einem Zusatz der Oxide von Titan, Antimon, Wismut, Mangan, Kobalt und Nickel eingesetzt.

Bevorzugt wird Zinkoxid einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,7 bis 1 μm eingesetzt. Die Auswahl des Korngrößenbereiches von 0,7 bis 1 μm ist deshalb vorteilhaft, weil das Widerstandsmaterial hierdurch eine erhöhte Reaktivität während des Sinterns erhält, wodurch die natürliche Keimbildung gefördert und ein wachstumsregulierender Einfluß, den die zugesetzten vorgebrannten Körner ausüben, unterstützt wird.

Wird z.B. eine konventionelle Ausgangsmasse für Varistoren, basierend auf Zinkoxid einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,7 bis 1 μm mit einem Zusatz von etwa 1 bis 5 Gew.% Bi_2O_3 , etwa 0,5 Gew.% Sb_2O_3 , etwa 0,5 Gew.% Mn_2O_3 , etwa 0,5 Gew.% CoO und etwa 0,5 Gew.% TiO_2 gemäß dem vorliegenden Verfahren mit unterschiedlichen Mengen von vorgebrannten Körnern derselben Zusammensetzung mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 4 bis 12 μm versetzt, so läßt sich schon bei geringen Mengen von 1 bis 3 Gew.% des Zusatzes ein drastischer Rückgang der sonst in derartigen Massen nach dem Sintern vorhandenen "Riesenkörner" in der Mikrostruktur feststellen. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die mittlere Korngröße in Sinterkörpern aus auf diese Weise nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Ausgangsmassen sich nicht wesentlich von der von Sinterkörpern unterscheidet, die unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern aus dem Widerstandsmaterial mit einer definierten Korngröße gesintert wurden. Das Gefüge von nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten

Sinterkörpern ist jedoch sehr viel homogener als das von nach dem bekannten Verfahren hergestellten Sinterkörpern. Dies bedeutet also, daß das Kornwachstum der einzelnen Körner während des Sinterprozesses gleichmäßiger verläuft, wenn nach dem vorliegenden Verfahren gearbeitet wird.

Bei Zusätzen von Körnern einer mittleren Korngröße von $12\ \mu\text{m}$ in einer Menge bis zu 3 Gew.% bleibt die mittlere Korngröße konstant, bei Zusätzen von > 3 bis zu 7 Gew.% wird eine Zunahme der mittleren Korngröße innerhalb des Gefüges des Sinterkörpers um einen Faktor ≈ 2 beobachtet. Bei Zusätzen im Bereich > 7 bis ≈ 20 Gew.% nimmt die mittlere Korngröße im Gefüge des Sinterkörpers wieder kontinuierlich ab. Die Gefüge oder die Mikrostruktur derartiger Sinterkörper sind relativ homogen.

Im Gegensatz zu den Gefügen von gemäß dem aus J. Appl. Phys. bekannten Verfahren hergestellten Sinterkörpern nimmt die Korndichte (Anzahl der großen Körner/Volumen) in nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Sinterkörpern nicht proportional, sondern zur dritten Potenz der zugesetzten Anzahl von Körnern eines definierten engen Korngrößenbereiches zu.

Die die Mikrostruktur der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Sinterkörper beeinflussenden zugesetzten Körner eines definierten engen Korngrößenbereiches stellen daher nicht Saatkeime zur Vergrößerung des Wachstums einzelner Körner, sondern sie stellen Zusätze mit wachstumsregulierendem Einfluß dar.

Überraschenderweise wurde bei den nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten keramischen Sinterkörpern und den aus ihnen hergestellten Varistoren eine erhebliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften beobachtet, insbesondere, was die Reproduzierbarkeit der Werte für die elektrischen Kenngrößen Ansprechspannung U_A und Nichtlinearitätskoeffizient α betrifft. Darüberhinaus zeigten die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Varistoren eine wesentliche Erhöhung der Pulsbelastbarkeit.

Im einzelnen ergaben sich folgende Verbesserungen: Bei einem Zusatz von 3 bis 15 Gew.% der genannten Zusätze aus vorgebrannten Körnern einer mittleren Korngröße von $12\ \mu\text{m}$ erhöhten sich die Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α um etwa 20 %. Es ergaben sich einstellbare Werte für die Ansprechspannung U_A , unabhängig von der Sintertemperatur und der Sinterdauer, bei Zusatz von Körnern eines definierten mittleren Korngrößenbereiches von $4,3$ bis $12\ \mu\text{m}$ in einer Menge von 7 bis 50 Gew.% im Bereich von 30 V bis 200 V bei einer Dicke des Sinterkörpers von 1 mm. Eine Halbierung der Werte für die Ansprechspannung U_A ergab sich bei Zusatz von vorgebrannten Körnern einer Korngröße von $12\ \mu\text{m}$ in einer Menge von 7 Gew.%.

Ein besonderer Vorteil bei nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Varistoren ist eine Minimierung der Standardabweichungen der Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α und die Ansprechspannung U_A um den Faktor 5 bis 10 gegenüber den Werten bei nach bekannten Verfahren hergestellten Varistoren. Ein weiterer besonderer Vorteil der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Varistoren ist die Erhöhung ihrer elektrischen und mechanischen Stabilität bei elektrischer Impulsbelastung.

Anhand der Zeichnung werden Ausführungsbeispiele der Erfindung beschrieben und in ihrer Wirkungsweise erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Verteilungskurven der Standardabweichungen der Werte für U_A für Varistoren mit Sinterkörpern, die mit und ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern eines definierten engen Korngrößenbereiches gesintert wurden,

Fig. 2 Verteilungskurven der Standardabweichungen der Werte für α für Varistoren mit Sinterkörpern, die mit und ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern eines definierten engen Korngrößenbereiches gesintert wurden.

Als Ausführungsbeispiel wird die Herstellung einer Ausgangsmasse für einen keramischen Sinterkörper für einen Varistor auf Zinkoxidbasis beschrieben.

Die Ausgangsmasse wurde durch Mischen von 950 g ZnO, 15 g Bi_2O_3 , 10 g Co_3O_4 , 15 g $\text{NiCO}_3 \cdot 2\ \text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\ \text{H}_2\text{O}$, 5 g TiO_2 , 8 g Mn_3O_4 , 1 g Sb_2O_3 und 5 g H_3BO_3 in einer Kugelmühle hergestellt.

Zur Herstellung von vorgebrannten Körnern wird dasselbe Oxidgemisch wie für die Ausgangsmasse mit einer wässrigen verdünnten Lösung von Polyvinylalkohol granuliert und anschließend als Granulat in einem offenen Al_2O_3 -Tiegel über eine Dauer von 2 h bei einer Temperatur von $1350\ \text{°C}$ vorgebrannt. Die vorgebrannte Masse wird in einer Kugelmühle über eine Dauer von 12 h bis zu einer mittleren Korngröße von $< 100\ \mu\text{m}$ aufgemahlen.

Die Herstellung von Kornfraktionen aus dem vorgebrannten, aufgemahlenden Oxidgemisch, die als Zusatz zu grünen Ausgangsmassen eingesetzt werden sollen, erfolgt in einer Sedimentations-Kolonnen. Als Medium zum Sedimentieren dient eine 0,1 %ige wässrige Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\ \text{H}_2\text{O}$.

Es wurden folgende Kornfraktionen hergestellt:

I:	12 μm ;	(10 % > 16,5 μm , 10 % < 8,5 μm)
II:	6 μm ;	(10 % > 8,9 μm , 10 % < 5,8 μm)
III:	4,3 μm ;	(10 % > 5,5 μm , 10 % < 3,7 μm).

5

Die Kornfraktionen I, II und III wurden anschließend mit der, wie oben beschrieben, hergestellten Ausgangsmasse naß gemischt in den Verhältnissen:

10

Mischung 1)	1:100
Mischung 2)	3:100
Mischung 3)	7:100
Mischung 4)	15:100
Mischung 5)	100:100.

15¹

Es wurden Mischungen aus den drei Kornfraktionen hergestellt, die als I₁ bis I₅, II₁ bis II₅ und III₁ bis III₅ bezeichnet sind.

20

Die Pulvermischungen wurden mechanisch bei einem Druck von 1700 bar zu zylindrischen Körpern eines Durchmessers von 15 mm und einer Dicke von 1,8 mm verpreßt. Die grüne Dichte betrug etwa 55 % der theoretischen Dichte. Die Preßkörper wurden anschließend bei Sintertemperaturen T_S im Bereich von 1200 °C bis 1350 °C und einer Dauer der Maximaltemperatur t im Bereich von 30 bis 480 min an Luft gesintert. Vorteilhaft ist eine Aufheizrate beim Sintern von 40 °C/min; es hat sich gezeigt, daß die Aufheizgeschwindigkeit beim Sintern der Anzahl hierbei gebildeter Keime direkt proportional ist. Die Dichte der Sinterkörper betrug 90 bis 97 % der theoretischen Dichte. Die Sinterkörper hatten nach dem Sintern einen Durchmesser im Bereich von 13 bis 13,5 mm und eine Dicke von 1,2 mm.

25

Als Elektroden wurden Metallschichtelektroden aufgebracht, vorzugsweise in Form von Cr-Ni/Au-Schichten, die für einige Messungen durch Zinn- oder Leitsilberschichten verstärkt wurden.

30

Die Messung der elektrischen Kenndaten Nichtlinearitätskoeffizient α und Ansprechspannung U_A erfolgten im Bereich von 10⁻⁵ bis 10⁻² A. Die Ansprechspannung U_A wurde definiert als die auf 1 mm Sinterkörperdicke normierte Spannung (V/mm), bei der im Varistor eine Stromdichte von 1 mA/cm² auftritt.

Die mechanische und die elektrische Stabilität der nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Sinterkörper und der aus ihnen gefertigten Varistoren wurde durch Kurzimpuls-Belastungen getestet.

35

In Tabelle 1 sind Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α und die Ansprechspannung U_A für Proben der Zusammensetzungen I₁ bis I₅, II₂, II₃ und III₂ dargestellt, die bei Sintertemperaturen T_S von 1200, 1275 und 1350 °C gesintert wurden, wobei die maximale Sintertemperatur jeweils über eine Dauer t von 30, 60, 120, 240 und 480 min gehalten wurde.

40

In Tabelle 2 ist die statistische Streuung der Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α und die Ansprechspannung U_A von Varistoren dargestellt, die Sinterkörper der Zusammensetzungen I₃ und II₃ haben im Vergleich zu einem Varistor mit einem Sinterkörper ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern (Probe "0").

45

Die Sinterkörper wurden jeweils bei einer Sintertemperatur T_S = 1200 °C gesintert, wobei die Maximaltemperatur jeweils über eine Dauer t von 155 min oder 312 min gehalten wurde, ehe der Abkühlungsprozeß eingeleitet wurde. Aus Tabelle 2 geht hervor, daß die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Varistoren eine erheblich geringere statistische Streuung ihrer mittleren Werte für die Ansprechspannung U_A und den Nichtlinearitätskoeffizienten α aufweisen als Varistoren, die ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern zur Ausgangsmasse für den Sinterkörper hergestellt wurden (Probe "0").

50

Die mechanische und die elektrische Stabilität von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Varistoren im Vergleich zu Varistoren mit Sinterkörpern ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern zur Ausgangsmasse wurde durch Kurzimpuls-Belastungen mit folgenden Parametern getestet:

Test 1: 10 Impulse einer Stromstärke von 800 A und einer Spannung von 200 V (1,3 Joule) mit jeweils einem zeitlichen Abstand von 30 s; I_{max} wurde in 8 μs , I_{max/2} wurde nach 20 μs erreicht.

55

Test 2: 10 Impulse einer Stromstärke von 2500 A und einer Spannung von 600 V (12 Joule) mit jeweils einem zeitlichen Abstand von 30 s; I_{max} wurde nach 8 μs erreicht, I_{max/2} wurde nach 20 μs erreicht.

Die Pulsbelastbarkeit hinsichtlich der mechanischen Stabilität von Varistoren mit Sinterkörpern, die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellt wurden, wurde mit Kurzimpuls-Belastungen gemäß Test 2 geprüft. Die Versuche ergaben, daß alle Varistoren, deren Sinterkörper einen Zusatz von vorgebrannten Körnern

einer mittleren Korngröße im Bereich von 6 bis 12 μm in einer Menge von 6,5 Gew.% erhalten hatten, noch nach 10 Impulsen mechanisch stabil geblieben waren, wogegen Varistoren mit Sinterkörpern ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern bereits nach wenigen Impulsen zerstört wurden in der Art, daß entweder punktförmige Aufschmelzzonen am Sinterkörper entstanden oder daß die Sinterkörper infolge thermischer Spannungen zerbarsten.

Die Pulsbelastbarkeit hinsichtlich der elektrischen Stabilität (elektrische Degradation) von Varistoren, deren Sinterkörper ohne oder mit einem Zusatz von vorgebrannten Körnern gemäß dem vorliegenden Verfahren hergestellt wurden, wurde mit Kurzimpuls-Belastungen gemäß Test 1 untersucht. Meßergebnisse gehen aus Tabelle 3 hervor.

Die Versuche ergaben, daß Varistoren mit Sinterkörpern ohne Zusatz von vorgebrannten Körnern, die bei einer Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Dauer der Maximaltemperatur $t = 312\text{ min}$ gesintert worden waren, bei einer Meßstromdichte von 1 mA/cm^2 eine mittlere Erniedrigung der Werte für die Ansprechspannung U_A in Pulsrichtung gemessen um bis zu 55 % und gegen Pulsrichtung gemessen um bis zu 82 % zeigten.

Varistoren mit Sinterkörpern mit einem Zusatz von vorgebrannten Körnern einer mittleren Korngröße von 12 μm in einer Menge von 6,5 Gew.% zeigten bei entsprechenden Versuchsbedingungen eine mittlere Erniedrigung der Werte für die Ansprechspannung U_A in Pulsrichtung gemessen um nur bis zu 20 % und gegen Pulsrichtung gemessen um nur bis zu 40 %.

Fig. 1 zeigt Verteilungskurven der Standardabweichung (RH = relative Häufigkeit) der Werte für die Ansprechspannung U_A von unterschiedlichen mittleren Werten für die Ansprechspannung (\bar{U}_A) für Varistoren mit Sinterkörpern, die wie folgt hergestellt wurden:

1. Zusatz von vorgebrannten Körnern einer mittleren Korngröße von 6,0 μm in einer Menge von 6,5 Gew.%, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 155\text{ min}$;
 $\bar{U}_A = 50,43\text{ V/mm}$ (Kurve 1);

2. Zusatz von vorgebrannten Körnern einer mittleren Korngröße von 12 μm in einer Menge von 6,5 Gew.%, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 312\text{ min}$;
 $\bar{U}_A = 35,57\text{ V/mm}$ (Kurve 2);

3. Kein Zusatz von vorgebrannten Körnern, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 155\text{ min}$;
 $\bar{U}_A = 55,76\text{ V/mm}$ (Kurve 3);

4. Kein Zusatz von vorgebrannten Körnern, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 312\text{ min}$;
 $\bar{U}_A = 36,21\text{ V/mm}$ (Kurve 4).

Fig. 2 zeigt Verteilungskurven der Standardabweichung (RH = relative Häufigkeit) der Werte für den Nichtlinearitätskoeffizienten α von unterschiedlichen mittleren Werten für den Nichtlinearitätskoeffizienten ($\bar{\alpha}$) für Varistoren mit Sinterkörpern, die wie folgt hergestellt wurden:

1. Zusatz von vorgebrannten Körnern einer mittleren Korngröße von 6 μm in einer Menge von 6,5 Gew.%, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 155\text{ min}$; $\bar{\alpha} = 23,13$ (Kurve 1);

2. Zusatz von vorgebrannten Körnern einer mittleren Korngröße von 12 μm in einer Menge von 6,5 Gew.%, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 312\text{ min}$; $\bar{\alpha} = 22,27$ (Kurve 2);

3. Kein Zusatz von vorgebrannten Körnern, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 155\text{ min}$; $\bar{\alpha} = 18,60$ (Kurve 3);

4. Kein Zusatz von vorgebrannten Körnern, Sintertemperatur $T_S = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, Sinterdauer bei Maximaltemperatur $t = 312\text{ min}$; $\bar{\alpha} = 18,13$ (Kurve 4).

50

55

Tabelle 1

	Probe 0	Probe I ₁	Probe I ₂	Probe I ₃	Probe I ₄	Probe I ₅	Probe II ₂	Probe II ₃	Probe III ₂
$T_s = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$									
t = 30 min	*	*	*	69	*	*	126,1	*	130
U _A	*	*	*	24,3	*	*	18	*	*
α									
t = 60 min	90,5	83	85	55	65	112,2	80,4	73,3	85,2
U _A	22,5	23,7	25,4	25	24	12	22,4	22,8	24,6
α									
t = 120 min	58	54	57	40	51	100	66,2	55	63
U _A	21	22	24	23	21	8	22,5	24,1	26
α									
t = 240 min	*	*	*	*	*	*	45,6	44,7	48,6
U _A	*	*	*	*	*	*	23,2	23,8	26,2
α									
t = 480 min	*	*	*	*	*	*	37,9	37,1	36,3
U _A	*	*	*	*	*	*	23,6	25	24,8
α									
$T_s = 1275 \text{ }^\circ\text{C}$									
t = 30 min	80,5	72	76	52	54	111	*	*	*
U _A	25	24	28	27	18	10	*	*	*
α									
t = 60 min	59	54	55	42	49	90	*	*	*
U _A	23	28	28	23	25	14	*	*	*
α									
t = 120 min	42	42	43	36	38	66	*	*	*
U _A	23	26	26	24	24	13	*	*	*
α									
$T_s = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$									
t = 30 min	61	56	58	44	48	76	*	*	*
U _A	27	27	27	27	23	13	*	*	*
α									
t = 60 min	45	44	44	37	39	56	*	*	*
U _A	26	25	25	25	21	12	*	*	*
α									
t = 120 min	38	37	36	32	33	42	*	*	*
U _A	27	26	25	24	21	10	*	*	*
α									
T _S = Sintertemperatur, t = Sinterdauer bei Maximaltemperatur									
* = nicht bestimmt									

Tabelle 2

5	U_A	$T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}, t = 155 \text{ min}$		$T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}, t = 312 \text{ min}$	
		Probe O	Probe I ₃	Probe O	Probe I ₃
	arithmetrischer Mittelwert \bar{U}_A (V/mm)	55,8	50,4	36,2	35,6
10	Standardabweichung ΔU_A	3,7	0,98	4,13	1,01
	normiert auf $\bar{U}_A (\Delta U_A / \bar{U}_A) 100\%$	6,6%	1,9%	11,4%	2,9%
	α				
15	arithmetrischer Mittelwert $\bar{\alpha}$	18,6	23,13	18,1	22,3
	Standardabweichung $\Delta \alpha$	2,3	0,6	1,97	0,74
	normiert auf $\bar{\alpha} (\Delta \alpha / \bar{\alpha}) 100\%$	12,5	2,5	11%	3,3%

20

Tabelle 3

25	Probe	Erniedrigung der Werte für U_A nach Impulsbelastungstest 1			
		Meßstromdichte 0,01 mA/cm ²		Meßstromdichte 1 mA/cm ²	
		in Pulsrichtung gemessen	gegen Pulsrichtung gemessen	in Pulsrichtung gemessen	gegen Pulsrichtung gemessen
30	0	- 72%	- 77%	- 55%	- 82%
	I ₃	- 45%	- 65%	- 20%	- 40%
35	$T_S = 1200 \text{ }^\circ\text{C}, t = 312 \text{ min}$				

40 **Ansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines nichtlinearen spannungsabhängigen Widerstandes mit einem keramischen Sinterkörper auf Basis von die Oxide von Titan, Wismut und mindestens eines Übergangsmetalls enthaltendem Zinkoxid als Widerstandsmaterial, wobei der Sinterkörper durch Verformen des pulverförmigen Widerstandsmaterials und anschließendes Sintern an Luft bei einer Temperatur im Bereich von 1200 bis 1350 °C hergestellt und anschließend mit Elektroden versehen wird,
 45 dadurch gekennzeichnet,
 daß dem pulverförmigen Widerstandsmaterial Körner aus bei einer Temperatur im Bereich von 1200 bis 1400 °C vorgebranntem Widerstandsmaterial einer mittleren Korngröße im Bereich von 4 bis 12 µm und in einer Menge von 1 bis 50 Gew.% zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
 50 dadurch gekennzeichnet,
 daß dem Widerstandsmaterial Körner in einer Menge von 3 bis 15 Gew.% zugesetzt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
 55 dadurch gekennzeichnet,
 daß dem Widerstandsmaterial Körner einer mittleren Korngröße von 6 µm zugesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
 daß dem Widerstandsmaterial Körner einer mittleren Korngröße von 4,3 µm zugesetzt werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als pulverförmiges Widerstandsmaterial Zinkoxid mit einem Zusatz der Oxide von Titan, Antimon, Wismut, Mangan, Kobalt und Nickel eingesetzt wird.

5 6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß Zinkoxid einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,7 bis 1 μm eingesetzt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

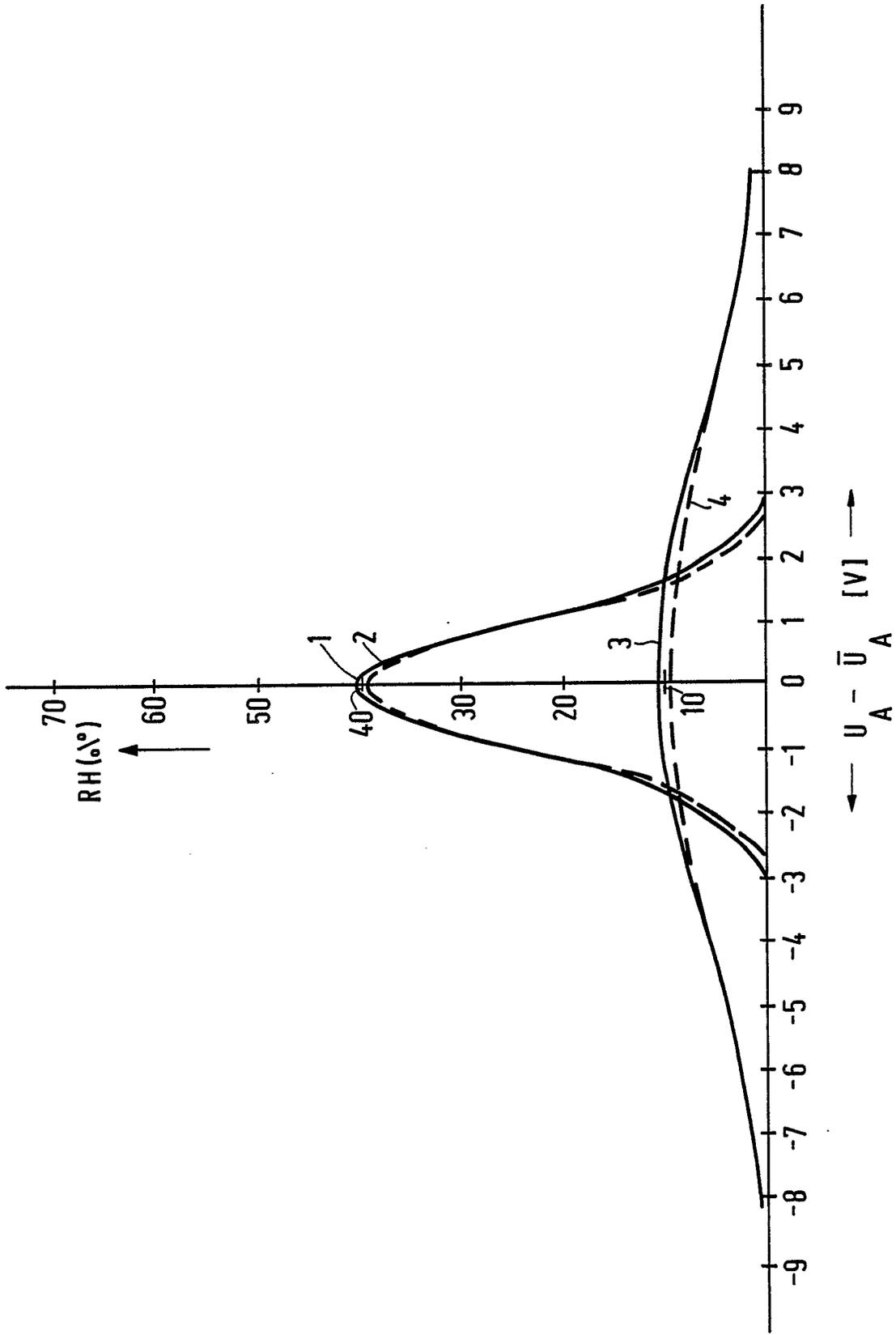
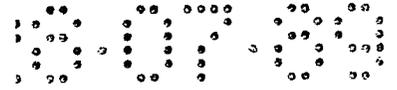


FIG.1

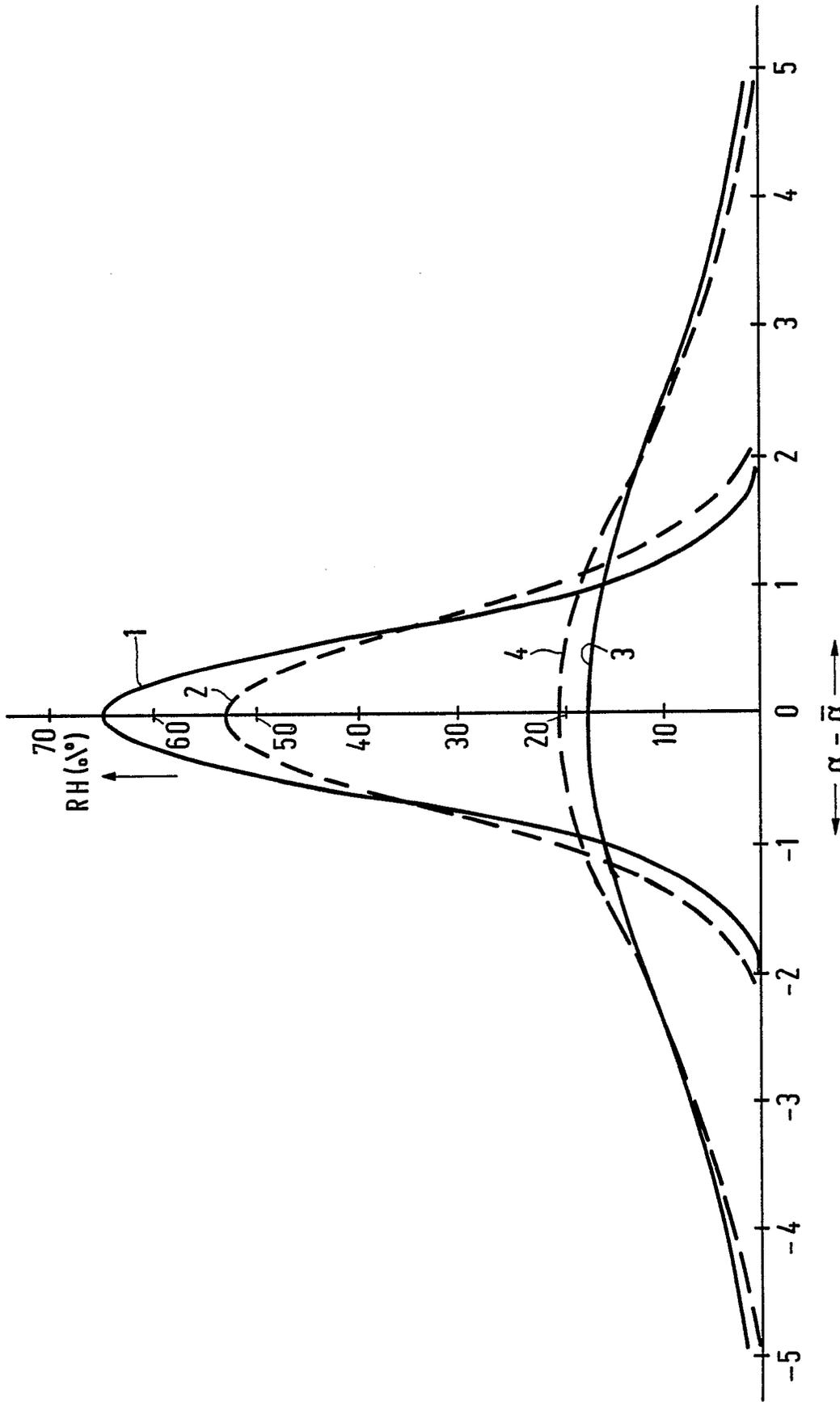


FIG.2