

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5782646号
(P5782646)

(45) 発行日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(24) 登録日 平成27年7月31日(2015.7.31)

(51) Int.Cl.

C04B 35/453 (2006.01)
H01C 7/10 (2006.01)

F 1

C04B 35/00
H01C 7/10

Q

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-252726 (P2013-252726)
 (22) 出願日 平成25年12月6日 (2013.12.6)
 (65) 公開番号 特開2014-133693 (P2014-133693A)
 (43) 公開日 平成26年7月24日 (2014.7.24)
 審査請求日 平成26年6月27日 (2014.6.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-272375 (P2012-272375)
 (32) 優先日 平成24年12月13日 (2012.12.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003067
 TDK株式会社
 東京都港区芝浦三丁目9番1号
 (74) 代理人 110001494
 前田・鈴木国際特許業務法人
 (72) 発明者 伊丹 崇裕
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK -
 EPC株式会社内
 (72) 発明者 吉田 尚義
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK -
 EPC株式会社内
 (72) 発明者 上田 要
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK -
 EPC株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電圧非直線性抵抗体磁器組成物および電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化亜鉛を含有し、

前記酸化亜鉛 100 モルに対して、

C_o の酸化物を、 C_o 換算で、 0.30 ~ 10 モル、R の酸化物（ただし、 R は、 Y 、 L_a 、 C_e 、 P_r 、 N_d 、 S_m 、 E_u 、 G_d 、 T_b 、 D_y 、 H_o 、 E_r 、 T_m 、 Y_b および L_u からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ）を、 R 換算で、 0.10 ~ 10 モル、C_r の酸化物を、 C_r 換算で、 0.10 ~ 5 モル、C_a および S_r から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物を、それぞれ C_a または S_r 換算で、 0.10 ~ 5 モル、 10A₁ 、 G_a および I_n から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物を、それぞれ A₁ 、 G_a または I_n 換算で、 0.0005 ~ 5 モル、チタン酸バリウムを、 B_aT_iO₃ 換算で、 0.10 ~ 5 モル、含有し、
B_i を含まないことを特徴とする電圧非直線性抵抗体磁器組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電圧非直線性抵抗体磁器組成物から構成される電圧非直線性抵抗体層を有する電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、たとえば積層チップバリスタの電圧非直線性抵抗体層などに好適に用いられる電圧非直線性抵抗体磁器組成物と、該電圧非直線性磁器組成物を電圧非直線性抵抗体層として用いる電子部品とに関する。

【背景技術】

【0002】

電圧非直線性抵抗体層を有する電子部品の一例としてのバリスタは、たとえば静電気などの外来サージ（異常電圧）やノイズなどを吸収または除去し、電子機器等のIC回路を保護するために使用されている。

【0003】

10

近年、デジタル信号の高速化および通信速度の高速化がますます進んでいると共に、電子部品の集積度を上げるために、より小型で薄型のチップ部品が望まれている。バリスタの小型化および薄型化を図るためには、層間厚みを薄くする必要がある。

【0004】

ところが従来の電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、層間厚みを薄くすると、良好なバリスタ特性を得ることが困難になるという課題を有していた。

【0005】

20

なお、下記の特許文献1に示すように、ビスマスを含む電圧非直線性抵抗体磁器組成物にチタン酸バリウムを含ませることがあるが、ビスマスを含む電圧非直線性抵抗体磁器組成物にチタン酸バリウムを含ませても、層間厚みを薄くすると、良好なバリスタ特性を得ることが困難になるという課題を依然として有している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-60099号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、層間厚みを薄くしても、良好なバリスタ特性を得ることができる電圧非直線性抵抗体磁器組成物と電子部品とを提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明に係る電圧非直線性抵抗体磁器組成物は、酸化亜鉛を含有し、

前記酸化亜鉛100モルに対して、

C_oの酸化物を、C_o換算で、0.30～10モル、

Rの酸化物（ただし、Rは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる少なくとも1つ）を、R換算で、0.10～10モル、

40

C_rの酸化物を、C_r換算で、0.10～5モル、

C_aおよびS_rから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を、それぞれC_aまたはS_r換算で、0.10～5モル、

A₁、G_aおよびI_nから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を、それぞれA₁、G_aまたはI_n換算で、0.0005～5モル、

チタン酸バリウムを、B_aT_iO₃換算で、0.10～5モル、含有することを特徴とする。

【0009】

本発明では、上記の特定の組成および含有量とすることで、特に、Rの酸化物およびチタン酸バリウムを特定量で含有させることで、種々の特性を良好としつつ、結晶粒子の粒

50

成長を抑制でき、特に層間厚みが薄くなった場合（例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下）であっても、種々のバリスタ特性を良好に保つことができる。

【0010】

本発明に係る電子部品は、上記に記載の電圧非直線性抵抗体磁器組成物から構成される電圧非直線性抵抗体層を有する。

【0011】

本発明に係る電子部品としては、特に限定されないが、積層チップバリスタ、ディスクバリスタ、バリスタ複合素子などが例示される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る積層チップバリスタの断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

【0014】

積層チップバリスタ

図1に示すように、電子部品の一例としての積層チップバリスタ2は、内部電極層4，6と層間電圧非直線性抵抗体層8と外側保護層8aとが積層された構成の素子本体10を有する。この素子本体10の両端部には、素子本体10の内部に配置された内部電極層4，6と各々導通する一対の外部端子電極12，14が形成してある。素子本体10の形状は、特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、縦($0.6\sim5.6\text{ mm}$)×横($0.3\sim5.0\text{ mm}$)×厚み($0.3\sim1.9\text{ mm}$)程度である。

20

【0015】

内部電極層4，6は、各端面が素子本体10の対向する2端部の表面に露出するよう積層してある。一対の外部端子電極12，14は、素子本体10の両端部に形成され、内部電極層4，6の露出端面にそれぞれ接続されて、回路を構成する。

【0016】

素子本体10において、内部電極層4，6および層間電圧非直線性抵抗体層8の積層方向の両外側端部には、外側保護層8aが配置してあり、素子本体10の内部を保護している。外側保護層8aの材質は、層間電圧非直線性抵抗体層8の材質と同じであっても異なっていても良い。

30

【0017】

内部電極層

内部電極層4，6に含有される導電材は、特に限定されないが、PdまたはAg-Pd合金で構成してあることが好ましい。合金中のPd含有量は95重量%以上であることが好ましい。内部電極層4，6の厚さは、用途に応じて適宜決定すればよいが、通常 $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

【0018】

外部端子電極

外部端子電極12，14に含有される導電材は、特に限定されないが、通常、AgやAg-Pd合金などを用いる。外部端子電極12，14の厚さは、用途に応じて適宜決定すればよいが、通常 $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

40

【0019】

層間電圧非直線性抵抗体層

層間電圧非直線性抵抗体層8は、本実施形態に係る電圧非直線性抵抗体磁器組成物で構成される。該電圧非直線性抵抗体磁器組成物は、主成分としての酸化亜鉛と、副成分として、Coの酸化物と、Rの酸化物と、Crの酸化物と、CaまたはSrの酸化物と、Gaの酸化物と、チタン酸バリウムと、を有している。

【0020】

50

主成分としての酸化亜鉛 (ZnO) は、電圧 - 電流特性における優れた電圧非直線性と、大きなサージ耐量とを発現する物質として作用する。

【0021】

Coの酸化物はアクセプター（電子捕捉剤）として働き、バリスタ特性を維持する物質として作用する。酸化亜鉛100モルに対するCoの酸化物の含有量は、Co換算で、0.30~1.0モル、好ましくは0.5~7.0モル、より好ましくは0.5~5.0モルである。

【0022】

Coの酸化物の含有量が少なすぎると、もれ電流が増大するとともに、ESD耐量が低下する傾向にあり、多すぎると、焼結不足となり特にESD耐量が低下する傾向にあり、いずれの場合も良好なバリスタ特性が得られない傾向にある。

10

【0023】

Rの酸化物は、結晶粒界への酸素の拡散速度を早める物質として作用する。これを添加することにより焼結体の焼結を十分に行うことができる。

【0024】

Rの酸化物を構成するR元素としては、Pmを除く、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、少なくともPrを含むことがより好ましい。酸化亜鉛100モルに対するRの酸化物の含有量は、R換算で、0.10~1.0モル、好ましくは0.10~7.0モル、より好ましくは0.20~5.0モルである。

20

【0025】

Rの酸化物の含有量を、上記の範囲にすることにより、組成物を半導体化状態に維持できることとともに、結晶粒界への酸素拡散速度を早めることができる。

【0026】

Rの酸化物の含有量が少なすぎると、焼結不足となり特にESD耐量が低下する傾向にあり、多すぎると、Rが表面に析出することで信頼性が悪化する傾向にあり、いずれの場合も良好なバリスタ特性が得られない傾向にある。

【0027】

Crの酸化物はアクセプター（電子捕捉剤）として働き、バリスタ特性を維持する物質として作用する。酸化亜鉛100モルに対するCrの酸化物の含有量は、Cr換算で、0.10~5モル、好ましくは0.10~3.0モル、より好ましくは0.20~2.0モルである。

30

【0028】

Crの酸化物の含有量が多すぎても少なすぎても、焼結不足となり特にESD耐量が低下する傾向にある。

【0029】

CaおよびSrの酸化物はアクセプター（電子捕捉剤）として働き、バリスタ特性を維持する物質として作用する。中でも、Srの酸化物が好ましい。酸化亜鉛100モルに対するCaおよびSrから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物の含有量は、それぞれCaまたはSr換算で、0.10~5モル、好ましくは0.10~3.0モル、より好ましくは0.10~2.0モルである。

40

【0030】

CaおよびSrの酸化物の含有量が少なすぎると、特にESD耐量が低下する傾向にあり、多すぎると、粒径のバラつきなどが大きくなり、もれ電流やESD耐量に悪影響となる傾向にあり、いずれの場合も良好なバリスタ特性が得られない傾向にある。

【0031】

Al、GaおよびInの酸化物はドナー（電子伝達剤）として働き、バリスタ特性を維持する物質として作用する。中でも、Gaの酸化物が特に好ましい。酸化亜鉛100モルに対するAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物の含有量は、それぞれAl、GaまたはIn換算で、0.0005~5モル、好ましくは0.0005

50

~3.0モル、より好ましくは0.001~2.0モルである。

【0032】

A1、GaおよびInの酸化物の含有量が少なすぎると、ドナー不足となり、ESD耐量が低下する傾向にあり、多すぎると、ドナー過剰となりもれ電流が増大する傾向にあり、いずれの場合も良好なバリスタ特性が得られない傾向にある。

【0033】

チタン酸バリウム(BaTiO₃)は、結晶粒子の粒成長を抑制する効果を有する。酸化亜鉛100モルに対するチタン酸バリウムの含有量は、BaTiO₃換算で、0.10~5モル、好ましくは0.10~4.0モル、より好ましくは0.50~4.0モルである。

10

【0034】

チタン酸バリウムの含有量が少なすぎると、結晶粒子の異常粒成長が生じてしまい、結晶粒子の大きさが不均一になってしまふ。その結果、もれ電流が増大するとともに、ESD耐量が低下し良好なバリスタ特性が得られない傾向にある。チタン酸バリウムの含有量が多すぎると、焼結不足となり、特にESD耐量が低下する傾向にある。

【0035】

なお、チタン酸バリウムのBa/Tiのモル比は、等モルに限られず、例えば0.95~1.05の範囲で適宜調整されたものを用いることができる。

【0036】

また、本明細書で、バリスタ電圧とは、1mAの電流が流れる時の電圧をいう。また、バリスタ特性とは、バリスタ電圧、もれ電流およびEDS耐性の諸特性をいう。

20

【0037】

層間電圧非直線性抵抗体層8の厚みや積層数等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。本実施形態では、層間電圧非直線性抵抗体層8の厚みはたとえば5~100μm程度であり、積層数はたとえば10~50程度である。また、外側保護層8aの厚みは、たとえば100~500μm程度である。

【0038】

積層チップバリスタの製造方法

次に、本実施形態に係る積層チップバリスタ2の製造方法の一例を説明する。

【0039】

30

本実施形態では、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部端子電極を印刷または転写して焼成することにより製造される。以下、製造方法について具体的に説明する。

【0040】

まず、電圧非直線性抵抗体層用ペースト、内部電極層用ペースト、外部端子電極用ペーストをそれぞれ準備する。電圧非直線性抵抗体原料(電圧非直線性抵抗体磁器組成物粉末)を準備し、これを塗料化して、電圧非直線性抵抗体層用ペーストを調製する。

【0041】

電圧非直線性抵抗体層用ペーストは、電圧非直線性抵抗体原料と有機ビヒクルとを混練した有機系の塗料であってもよく、水系の塗料であってもよい。

40

【0042】

電圧非直線性抵抗体原料としては、上記した主成分および副成分の酸化物やその混合物、複合酸化物を用いることができるが、その他、焼成により上記した酸化物や複合酸化物となる各種化合物、たとえば、炭酸塩、シウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることもできる。

【0043】

電圧非直線性抵抗体原料中の各成分の含有量は、焼成後に上記した電圧非直線性抵抗体磁器組成物の組成となるように決定すればよい。これらの原料粉末は、通常、平均粒子径0.3~2μm程度のものが用いられる。

【0044】

50

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0045】

また、電圧非直線性抵抗体層用ペーストを水系の塗料とする場合には、水溶性のバインダや分散剤などを水に溶解させた水系ビヒクルと、誘電体原料とを混練すればよい。水溶性バインダは特に限定されず、たとえば、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂などを用いればよい。

10

【0046】

内部電極層用ペーストは、上述した各種導電材あるいは焼成後に上述した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上述した有機ビヒクルとを混練して調製される。また、外部端子電極用ペーストも、この内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0047】

上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、たとえば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

20

【0048】

印刷法を用いる場合は、電圧非直線性抵抗体層用ペーストを、P E T等の基板上に所定厚みで複数回印刷して、グリーンの外側保護層8aを形成する。

【0049】

次に、この外側保護層8aの上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーンの内部電極層4を形成する。次に、この内部電極層4の上に、上記と同様にして電圧非直線性抵抗体層用ペーストを所定厚みで複数回印刷して、グリーンの層間電圧非直線性抵抗体層8を形成する。

【0050】

30

次に、層間電圧非直線性抵抗体層8の上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーンの内部電極層6を形成する。内部電極層4, 6は、対向して相異なる端部表面に露出するように印刷する。

【0051】

最後に、内部電極層6の上に、上記と同様にして電圧非直線性抵抗体層用ペーストを所定厚みで複数回印刷して、グリーンの外側保護層8aを形成する。その後、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0052】

また、シート法を用いる場合は、電圧非直線性抵抗体層用ペーストを用いてグリーンシートを成形し、その後、このグリーンシートを所定の枚数積層して、図1に示す外側保護層8aを形成する。

40

【0053】

次に、この外側保護層8aの上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、グリーンの内部電極層4を形成する。同様にして、別の外側保護層8aの上に、グリーンの内部電極層6を形成する。

【0054】

これらを、グリーンシートを所定の枚数積層して形成された層間電圧非直線性抵抗体層8を間に挟み、かつ内部電極層4, 6が対向して相異なる端部表面に露出するように重ね、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断してグリーンチップとする。

【0055】

50

次に、このグリーンチップを脱バインダ処理および焼成して、焼結体（素子本体10）を作製する。

【0056】

グリーンチップの脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよい。たとえば、空気雰囲気において、昇温速度を5～300／時間程度、保持温度を180～400程度、温度保持時間を0.5～24時間程度とする。

【0057】

グリーンチップの焼成は、通常の条件で行えばよい。たとえば、空気雰囲気において、昇温速度を50～500／時間程度、保持温度を1000～1400程度、温度保持時間を0.5～8時間程度、冷却速度を50～500／時間程度とする。保持温度が低すぎると緻密化が不充分となり、保持温度が高すぎると内部電極の異常焼結による電極の途切れを生じる傾向がある。10

【0058】

上記のようにして得られた焼結体（素子本体10）に、たとえばバレル研磨やサンドブラストにより端面研磨を施し、外部端子電極用ペーストを塗布して焼成し、外部端子電極12，14を形成する。外部端子電極用ペーストの焼成条件は、たとえば、空気雰囲気中で600～900にて10分～1時間程度とすることが好ましい。

【0059】

このようにして製造された本実施形態の積層チップバリスタ2は、たとえば高速伝送回路等に接続され、静電気などの外来サージ（異常電圧）やノイズなどを、吸収または除去して、該回路等の保護のために使用される。20

【0060】

以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得る。

【0061】

たとえば、上述した実施形態では、本発明に係る電子部品として積層チップバリスタを例示したが、本発明に係る電子部品としては、積層チップバリスタに限定されず、上記組成の電圧非直線性抵抗体磁器組成物で構成してある電圧非直線性抵抗体層を有するものであれば何でも良い。30

【0062】

また、図1に示すように、内部電極層が1対のみの積層チップバリスタに限定されない。図1では、内部電極層が1対のみであるが、内部電極が複数対積層してあってもよく、あるいは内部電極が多数積層してある積層チップバリスタであってもよい。

【実施例】

【0063】

以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

【0064】

実施例1

まず、主成分原料（ZnO）および副成分原料を準備した。副成分の原料としては、酸化物、炭酸塩および炭酸塩の水和物などを用いた。BaTiO₃は予め合成した化合物を用いた。40

【0065】

次に、これらの原料を、主成分である酸化亜鉛100モルに対して、焼成後の組成が表1に示す量となるように配合して、有機バインダ、有機溶剤、可塑剤を加え、ポールミルにより約20時間湿式混合して、スラリーを作製した。

【0066】

このスラリーをドクターブレード法により、PETフィルム上に11μmの厚さのグリーンシートを作製し、塗布したグリーンシート上に、パラジウムペーストを用い、スクリ50

ーン印刷にて、所望の形状になるように印刷し、乾燥して、図1に示す内部電極4を形成した。次に、図1に示す内部電極6を、同様に形成した。

【0067】

さらに、最外層となる外側保護層8aは、同じ組成のグリーンシートを複数枚重ねて形成した。

【0068】

その後、これらを加熱、圧着した後、所定のチップ形状となるように切断してグリーンチップとした。

【0069】

このグリーンチップに対して、脱バインダ処理を、350で2時間の条件で行った後¹⁰、1190で2時間空気中において焼成し、積層チップバリスタ素体となる焼結体を得た。

【0070】

次いで、得られた焼結体の両端にAgを主体とした電極ペーストを塗布し、800で焼き付けして端子電極12, 14を形成した。このようにして、図1に示す断面図の構成をした積層チップバリスタを得ることができた。得られたバリスタ試料のサイズは、0.6mm×0.3mm×0.3mmであり、電圧非直線性抵抗体層の厚み7μm、内部電極層に挟まれた電圧非直線性抵抗体層の数は3とした。また、内部電極層の重なり面積は0.045mm²であった。

【0071】

得られたバリスタ試料を用いて、粒径、バリスタ電圧、もれ電流(Id)およびESD耐性を測定した。

【0072】

粒径(Gs)

平均粒子径の測定は、電圧非直線性抵抗体層の断面が現れるように、バリスタ試料を切断し、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、SEM写真を撮影した。このSEM写真をソフトウェアにより画像処理を行い、誘電体粒子の境界を判別し、各誘電体粒子の面積を算出した。そして、算出された誘電体粒子の面積を円相当径に換算して粒子径を算出した。得られた粒子径の平均値を平均粒子径とした。なお、粒子径の算出は、20個の誘電体粒子について行った。本実施例では、2.0μm以下を良好とした。結果を表1~4に示す。

【0073】

バリスタ電圧

バリスタ試料を直流定電圧電源に接続し、バリスタ試料の両電極間に作用する電圧を電圧計で測定すると共に、バリスタ試料に流れる電流を電流計にて読みとることにより、バリスタ電圧(V1mA)を求めた。具体的には、バリスタ試料に流れる電流が1mAの時に、バリスタ試料の電極間に作用する電圧を電圧計により読みとり、その値をバリスタ電圧とした。単位は、Vとした。結果を表1~4に示す。

【0074】

もれ電流(Id)

もれ電流は、印加電圧が3Vの場合の電流(Id)とした。すなわち、このもれ電流は、半導体素子が通常に使用されている電圧においてこの電圧非直線性抵抗体素子を流れる電流であり、小さいことが好ましい。本実施例では、5000nA未満を良好とした。結果を表1~4に示す。

【0075】

ESD耐量

ESD耐量とは、バリスタが吸収可能な静電気の大きさの目安であり、例えば、IEC(International Electrotechnical Commission)の規格IEC61000-4-2に定められている静電気放電イミュニティ試験によって測定できる。本実施例では、8kV以上を良好とした。結果を表1~4に示す。

10

20

30

40

50

【0076】

【表1】

表1

試料 No.	副成分 (酸化亜鉛100モルに対して)						粒径 Gs μm	バリスタ電圧 V_{limA} V	Id@3V nA	ESD耐量 kV
	Co モル	R : Pr モル	Cr モル	Sr モル	Ga モル	BaTiO ₃ モル				
	0.05	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00				
**1	0.05	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.80	-	>測定限界	-
**2	0.10	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.81	5.9	>測定限界	0
3	0.30	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.80	6.2	4987	8
4	0.50	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.72	6.4	2264	15
5	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.69	7.2	240	12
6	2.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.65	7.7	65	10
7	5.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.61	8.0	32	9
8	10.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.65	9.1	15	8
**9	20.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.63	-	-	0
**10	1.00	0.05	0.50	0.25	0.20	1.00	1.86	-	-	0
11	1.00	0.10	0.50	0.25	0.20	1.00	1.85	10.9	11	8
12	1.00	0.30	0.50	0.25	0.20	1.00	1.82	10.2	12	8
13	1.00	0.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.75	9.8	52	9
14	1.00	1.00	0.50	0.25	0.20	1.00	1.72	9.4	105	10
5	1.00	2.00	0.50	0.25	0.20	1.00	1.69	7.2	240	12
15	1.00	5.00	0.50	0.25	0.20	1.00	1.64	6.8	732	12
16	1.00	10.00	0.50	0.25	0.20	1.00	1.61	6.3	2501	8
**17	1.00	20.00	0.50	0.25	0.20	1.00	1.60	-	-	0
**18	1.00	2.50	0.01	0.25	0.20	1.00	1.58	8.5	97	0
19	1.00	2.50	0.10	0.25	0.20	1.00	1.62	7.6	102	8
20	1.00	2.50	0.30	0.25	0.20	1.00	1.68	7.3	221	9
5	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.69	7.2	240	12
21	1.00	2.50	1.00	0.25	0.20	1.00	1.72	7.0	374	10
22	1.00	2.50	2.00	0.25	0.20	1.00	1.60	7.8	254	9
23	1.00	2.50	5.00	0.25	0.20	1.00	1.52	8.3	123	8
**24	1.00	2.50	10.00	0.25	0.20	1.00	1.13	12.0	21	0
**25	1.00	2.50	0.50	0.01	0.20	1.00	1.53	8.2	51	4
26	1.00	2.50	0.50	0.10	0.20	1.00	1.61	7.7	65	8
5	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.69	7.2	240	12
27	1.00	2.50	0.50	0.50	0.20	1.00	1.76	6.8	1221	11
28	1.00	2.50	0.50	1.00	0.20	1.00	1.81	6.6	2450	10
29	1.00	2.50	0.50	2.00	0.20	1.00	1.87	6.3	3652	9
30	1.00	2.50	0.50	5.00	0.20	1.00	1.95	5.0	4877	8
**31	1.00	2.50	0.50	10.00	0.20	1.00	2.07	5.4	>測定限界	0
**32	1.00	2.50	0.50	0.25	0.00	1.00	1.63	10.2	21	0
33	1.00	2.50	0.50	0.25	0.00	1.00	1.64	8.9	43	8
34	1.00	2.50	0.50	0.25	0.00	1.00	1.62	8.5	45	8
35	1.00	2.50	0.50	0.25	0.01	1.00	1.67	7.8	56	9
36	1.00	2.50	0.50	0.25	0.10	1.00	1.60	7.8	123	11
5	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.69	7.2	240	12
37	1.00	2.50	0.50	0.25	0.50	1.00	1.65	6.9	255	12
38	1.00	2.50	0.50	0.25	1.00	1.00	1.65	6.7	267	12
39	1.00	2.50	0.50	0.25	2.00	1.00	1.66	6.4	1256	8
40	1.00	2.50	0.50	0.25	5.00	1.00	1.62	6.0	2459	8
**41	1.00	2.50	0.50	0.25	10.00	1.00	1.66	5.0	>測定限界	2
**42	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	0.01	2.76	4.3	>測定限界	0
43	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	0.10	1.92	6.1	1086	8
44	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	0.20	1.88	6.3	502	8
45	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	0.30	1.79	6.7	322	8
46	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	0.50	1.76	6.8	288	12
5	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	1.69	7.2	240	12
47	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	3.00	1.40	9.2	30	8
48	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	5.00	1.31	12.0	19	8
**49	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	10.00	1.00	18.0	12	0

【0077】

表1より、副成分の含有量が本発明の範囲外である場合には（試料番号1、2、9、10、17、18、24、25、31、32、41、42、および49）、結晶粒径、バリスタ電圧、もれ電流およびESD耐量の何れか1つ以上が劣っている傾向にあることが確認できた。

【0078】

これに対し、副成分の含有量が本発明の範囲内である場合には（試料番号3～8、11～16、19～23、26～30、33～40および43～48）、結晶粒径、バリスタ

10

30

40

50

電圧、もれ電流およびESD耐量の全てが良好であることが確認できた。

【0079】

実施例2

副成分の添加量および層間厚みを表2のように変化させた以外は実施例1と同様にして、積層チップバリスタ試料（試料番号51～54）を作製した。結果を表2に示す。

【0080】

【表2】

表2

試料 No.	副成分 (酸化亜鉛100モルに対して)						層間	粒径 Gs	バリスタ電圧 V _{1mA}	Id@3V	ESD耐量
	Co	R:Pr	Cr	Sr	Ga	BaTiO ₃					
	モル	モル	モル	モル	モル	モル	μm	μm	V	nA	kV
**51	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	—	10	2.76	7.2	265	8
**52	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	—	7	2.76	4.3	>測定限界	0
53	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	10	1.69	10.3	12	15
5	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	7	1.69	7.2	240	12
54	1.00	2.50	0.50	0.25	0.20	1.00	5.5	1.59	6.6	538	8

【0081】

表2より、副成分としてBaTiO₃が含まれない場合には（試料番号51および52）、結晶粒径が大きくなる傾向がある。このような本発明の範囲外の試料は、層間厚みがある程度厚い（10 μm程度）の場合には結晶粒径の大きさは特性に大きな影響はないが、層間厚み7 μm程度と薄くなった場合には、バリスタ電圧、もれ電流およびESD耐量が悪化する傾向にあることが確認できた。

【0082】

これに対し、所定の副成分を含み本発明の範囲内である場合には（試料番号5、53および54）、結晶粒子の粒成長を抑制でき、層間厚みが薄くなった場合であってもバリスタ電圧、もれ電流およびESD耐量の全てが良好であることが確認できた。

【0083】

実施例3

次に、比較例（試料番号55）として、ZnO100モルに対し、Coの酸化物をCo換算で1.00モル、Biの酸化物を、Bi換算で、2.50モル、Crの酸化物をCr換算で0.50モル、Gaの酸化物を、Ga換算で、0.20モル、およびチタン酸バリウムをBaTiO₃換算で1.00モル、含有させ、層間を10 μmとし、その他は実施例1と同様にして、積層チップバリスタ試料を作製した。

【0084】

なお、試料55は、試料53と比較してPrの代わりにBiを加えた点において相違する。結果を表3に示す。

【0085】

【表3】

表3

試料 No.	副成分			層間	粒径 Gs	バリスタ電圧 V _{1mA}	Id@3V	ESD耐量
	R:Pr	Bi	BaTiO ₃					
53	○	—	○	10	1.69	10.3	12	15
**55	—	○	○	10	1.83	7.5	60432	0

【0086】

表3より、副成分として、所定の希土類元素（例えば、RがPr）を含まず、Biの酸化物を含む場合には（試料番号55）、もれ電流およびESD耐量が悪化する傾向にあることが確認できた。

【0087】

10

20

30

40

50

これに対し、副成分として、所定の希土類元素（例えば、RがPr）を含み、実質的にBiを含まない本発明の試料では（試料番号53）、結晶粒径、バリスタ電圧、もれ電流およびESD耐量の全てが良好であることが確認できた。

【0088】

実施例4

副成分を表4のように変化させた以外は実施例1と同様にして、積層チップバリスタ試料（試料番号61～80）を作製した。結果を表4に示す。

【0089】

【表4】

表4

試料 No.	副成分 (酸化亜鉛100モルに対して)						粒径 Gs μm	バリスタ電圧 V _{1mA} V	Id@3V nA	ESD耐量 kV
	Co モル	R:Pr モル	Cr モル	Ca/Sr モル	Al/Ga/In モル	BaTiO ₃ モル				
61	1.00	Pr: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.65	7.0	238	12
62	1.00	Y: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.74	7.5	600	12
63	1.00	Nd: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.79	7.5	265	12
64	1.00	Sm: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.73	7.3	260	12
65	1.00	Eu: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.75	7.3	289	12
66	1.00	Gd: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.74	7.4	275	12
67	1.00	Tb: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.73	7.2	284	12
68	1.00	Dy: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.75	7.2	260	12
69	1.00	Ho: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.73	7.7	252	12
70	1.00	Er: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.78	7.2	259	12
71	1.00	Tm: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.77	7.5	280	12
72	1.00	Tu: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.78	7.2	258	12
73	1.00	Ce: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.70	7.2	244	12
74	1.00	Yb: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.70	7.5	241	12
75	1.00	La: 2.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.73	7.7	248	12
76	1.00	Pr: 1.00 Y: 1.00	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.68	7.0	246	12
77	1.00	Pr: 2.00	0.50	Ca: 0.25	Ga: 0.20	1.00	1.69	7.0	243	12
78	1.00	Pr: 2.00	0.50	Sr: 0.15 Ca: 0.10	Ga: 0.20	1.00	1.74	7.3	243	12
35	1.00	Pr: 2.50	0.50	Sr: 0.25	Ga: 0.01	1.00	1.67	7.8	56	9
79	1.00	Pr: 2.50	0.50	Sr: 0.25	Al: 0.01	1.00	1.64	7.9	62	8
80	1.00	Pr: 2.50	0.50	Sr: 0.25	In: 0.01	1.00	1.59	7.6	72	10

【0090】

表4より、副成分のうち、Rとして選択される元素や、CaまたはSrの組み合わせ、Al、GaおよびInのうちいずれかが異なった場合であっても、所定の副成分を含み本発明の範囲内である場合には（試料番号35、61～80）、結晶粒径が大きくなることがなく、層間厚みが薄くなった場合であってもバリスタ電圧、もれ電流およびESD耐量の全てが良好であることが確認できた。

【符号の説明】

【0091】

2 ... 積層チップバリスタ

4 , 6 ... 内部電極層

8 ... 層間電圧非直線性抵抗体層

8 a ... 外側保護層

10 ... 素子本体

12 , 14 ... 外部端子電極

10

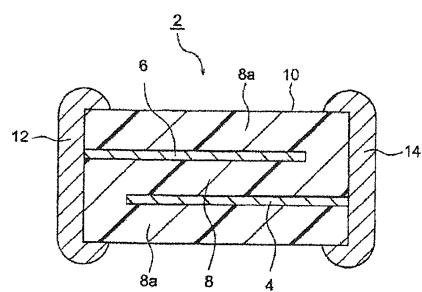
20

30

40

【図1】

図1



フロントページの続き

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開昭53-086498(JP,A)
特開2005-093596(JP,A)
特開2008-218665(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/453
H01C 7/10