



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월17일  
(11) 등록번호 10-1667073  
(24) 등록일자 2016년10월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C04B 35/453 (2006.01) H01C 17/065 (2006.01)  
H01C 7/10 (2006.01) H01C 7/102 (2006.01)  
H01C 7/112 (2006.01) H01C 7/18 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7020443  
(22) 출원일자(국제) 2010년02월01일  
심사청구일자 2014년11월25일
- (85) 번역문제출일자 2011년09월01일  
(65) 공개번호 10-2011-0122712  
(43) 공개일자 2011년11월10일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/051188  
(87) 국제공개번호 WO 2010/089279  
국제공개일자 2010년08월12일
- (30) 우선권주장  
10 2009 007 234.9 2009년02월03일 독일(DE)  
10 2009 023 846.8 2009년06월04일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2005022900 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
에프코스 아게  
독일 뮌헨 장크트- 마틴- 슈트라쎄 53 (우 81669)
- (72) 발명자  
피버, 모니카  
오스트리아, 에이-8184 엔게르, 바이젤에스티알.  
1
- (74) 대리인  
허용록

전체 청구항 수 : 총 8 항

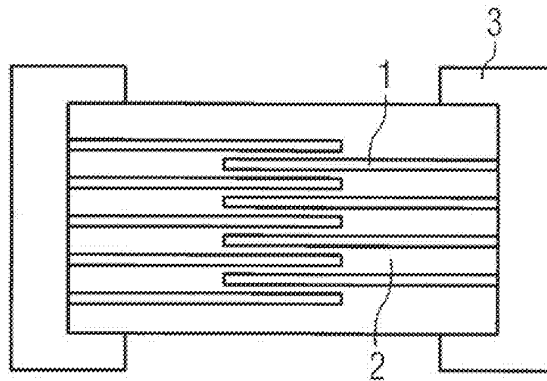
심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 바리스터 세라믹, 바리스터 세라믹을 포함하는 다층 소자, 바리스터 세라믹의 제조 방법

(57) 요약

Zn을 주성분으로 포함하고, Pr을 0.1 내지 3 원자퍼센트의 비율로, 그리고 Y, Ho, Er, Yb, Lu로부터 선택된 금속 (M)을 0.1 내지 5 원자퍼센트의 비율로 포함하는 바리스터 세라믹.

대표도 - 도2



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Zn을 주성분으로,

Pr을 0.1 내지 3 원자퍼센트의 비율로,

Y, Ho, Er, Yb, Lu로부터 선택되는 금속(M)을 0.1 내지 5 원자퍼센트의 비율로 포함하는 바리스터 세라믹으로서,

Co를 0.1 내지 10 원자퍼센트의 비율로,

Ca를 0.001 내지 5 원자퍼센트의 비율로,

Si를 0.001 내지 0.5 원자퍼센트의 비율로,

Al을 0.001 내지 0.1 원자퍼센트의 비율로,

Cr을 0.001 내지 5 원자퍼센트의 비율로, 및

B를 0.001 내지 5 원자퍼센트의 비율로 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 바리스터 세라믹.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

M은 Y 또는 Lu를 나타내는 것을 특징으로 하는 바리스터 세라믹.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 바리스터 세라믹의 상대적 유전율( $\epsilon_r$ )은 2000 미만인 것을 특징으로 하는, 바리스터 세라믹.

#### 청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 바리스터 물질의 상대적 유전율은 M의 첨가에 의해 감소되는 것을 특징으로 하는, 바리스터 세라믹.

#### 청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 바리스터 세라믹의 소결 온도는 1000 내지 1300℃인 것을 특징으로 하는, 바리스터 세라믹.

#### 청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 바리스터 세라믹은 알칼리 금속을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는, 바리스터 세라믹.

#### 청구항 14

제 1항, 제 2항 및 제 10항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 바리스터 세라믹을 포함하는 다층 소자에 있어서,

상기 다층 소자는 ESD 보호를 위한 구조를 가지는 것을 특징으로 하는, 다층 소자.

#### 청구항 15

제 1항, 제 2항 및 제 10항 내지 제 13항 중 어느 한 항에 따른 바리스터 세라믹의 제조 방법에 있어서,

- a) 미가공 세라믹 물질의 하소단계,
- b) 슬러리 형성 단계,
- c) 녹색 호일 완성단계,
- d) 녹색 호일 탈지단계,
- e) 상기 d)의 녹색호일의 소결 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 특허청구범위 제1항에 따른 바리스터 세라믹에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 바리스터 세라믹에 있어 널리 알려진 문제는 유전상수( $\epsilon_r$ )가 낮게 얻어진다는 것이다. 이와 동시에, 고전류 범위(ESD, 8/20)에서 스위칭 안정성이 충분히 높고 누설전류가 낮을 때 높은 비선형성이 야기된다는 것이다.

#### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 바리스터 세라믹, 바리스터 세라믹을 포함하는 다층 소자, 바리스터 세라믹을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 해결하려는 과제는 특허청구범위 제1항에 따른 바리스터 세라믹에 의하여 해결된다. 바리스터 세라믹의 다른 실시예, 이러한 바리스터 세라믹을 포함하는 다층 소자 및 이러한 바리스터 세라믹을 위한 제조 방법

은 다른 청구항의 주제이다.

[0005] 바리스터는 전압 종속적 저항이며, 과전압 보호 장치로서 사용된다.

[0006] 본 발명의 실시예는 Zn을 주성분으로서 포함하고, Pr을 0.1 내지 3 원자퍼센트의 비율로 포함하고, Y, Ho, Er, Yb, Lu로부터 선택된 금속(M)을 0.1 내지 5 원자퍼센트의 비율로 포함하는 바리스터 세라믹에 관한 것이다.

[0007] 일 실시예에서 M은 Y 또는 Lu를 나타낸다.

[0008] 일 실시예에서, Co의 비율은 0.1 내지 10 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 Co는  $\text{Co}^{2+}$ 로서 제공된다.

[0009] 일 실시예에서, Ca의 비율은 0.001 내지 5 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 Ca는  $\text{Ca}^{2+}$ 로서 제공된다.

[0010] 일 실시예에서 Si의 비율은 0.001 내지 0.5 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 Si는  $\text{Si}^{4+}$ 로서 제공된다.

[0011] 일 실시예에서, Al의 비율은 0.001 내지 0.1 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 Al은  $\text{Al}^{3+}$ 로서 제공된다.

[0012] 일 실시예에서 Cr의 비율은 0.001 내지 5 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 Cr은  $\text{Cr}^{3+}$ 로서 제공된다.

[0013] 일 실시예에서, B의 비율은 0.001 내지 5 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 B는  $\text{B}^{3+}$ 로서 제공된다.

[0014] 디지털 신호의 높은 전송율을 위해, 높은 ESD 강건성과 서지전류 안정성 및 낮은 커패시턴스를 가진 다층 바리스터가 필요하다. 낮은 커패시턴스는 전송할 신호에 미치는 영향을 가능한 한 낮게 하기 위해 필요하다.

[0015] 바리스터의 커패시턴스는 이하의 식으로 나타내고:

[0016] 
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d, \quad (1)$$

[0017] 이 때, C는 커패시턴스,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율,  $\epsilon_r$ 은 상대적 유전율, A는 2개의 전극 사이의 면적, d는 전극들 사이에 위치한 층의 두께이다.

[0018] 이러한 입자간 물질을 위한 실제 유전 상수는 문헌[Levinson 등, J. Appl. Phys. Vol. 46; No. 3; 1975]에 따른 이하의 식으로 설명된다:

[0019] 
$$C = \epsilon_{\text{eff}} \epsilon_0 [A/(z*d)] \quad (2)$$

[0020] 이 때 C는 커패시턴스,  $\epsilon_0$ 는 진공의 유전율, z는 2개의 전극 사이의 코어-코어 접촉의 수, A는 전극들 사이의 면적, d는 코어-코어 접촉의 차단층 두께이다.

[0021] 다층 바리스터의 커패시턴스를 줄이기 위한 종래의 방법(등식 (1))은 면(A)의 감소 및 층 두께(d)의 증가에 의해 실시한다. 이러한 점은 물론 다층 컨셉에 반하는 것인데, 면(A)의 감소는 최대 에너지 수용력의 감소 및 그로 인하여 ESD 펄스와 관련한 서지 전류 안정성 및 강건성의 감소를 야기하기 때문이다.

[0022] 일 실시예에서, 바리스터 세라믹은 코발트 산화물 및 프라세오디뮴산화물 외에 낮은 염기성(작은 이온반경)을 갖는 금속(M)의 염 또는 산화물의 첨가물을 포함한다. 상기 금속은 예컨대  $\text{Y}^{3+}$  또는  $\text{Lu}^{3+}$ ( $r_k = 93 \text{ pm}$ )이다.

[0023] 이를 통해, 장벽의 낮은 분극성 및 장벽 특성(장벽높이 및 결핍영역의 폭)의 제어가 달성될 뿐만 아니라, 코어-코어 접촉 당 커패시턴스가 감소하면서 이와 동시에 높은 비선형성과 ESD 안정성을 가진 바리스터 세라믹이 얻어진다.

[0024] 코어-코어 접촉 당 커패시턴스가 감소함으로써, 전극들사이의 면이 동일할 때 그리고 이로 인하여 ESD 강건성 및 서지 전류 안정성이 동일하게 양호할 때, 낮은 커패시턴스를 가진 바리스터 소자가 얻어질 수 있다.

[0025] 열거한 이점은 실시예에서 상세히 설명된다.

[0026] 일 실시예에서, 양이온이 비교적 작은 이온반경(예컨대  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ )을 가지는 금속(M)의 산화물 또는 염은 바리스터 세라믹에서 용해됨으로써, 바리스터 세라믹은 코어-코어 접촉 당 더 낮은 커패시턴스를 가진다.

[0027] 일 실시예에서, ZnO에는 프라세오디뮴(0.1 - 3 원자퍼센트) 및 코발트(0.1 - 10 원자퍼센트)의 산화물이 도펀트

로서, 그 밖에도 칼슘(0.001 - 5 원자퍼센트), 규소(0.001 - 0.5 원자퍼센트), 알루미늄(0.001 - 0.01 원자퍼센트), 크롬(0.001 - 5 원자퍼센트)이 산화물의 형태로, 그리고 붕소는 결합된 형태로(0.001 - 5 원자퍼센트), 소결 공정에서 미세구조 형성을 제어하기 위한 목적으로 첨가되고, 이트륨은 산화된 형태로(0.1 - 5 원자퍼센트) 첨가된다.

### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 A1 중량측정, A2 사전그라인딩, A3 건조, A4 스크리닝, A5 하소, A6 추가그라인딩, A7 건조, A8 스크리닝, B1 슬러리 형성, B2 녹색호일, C1 도전 페이스트 인쇄, C2 스탬핑, C3 절단, D1 탈탄, D2 소결, E1 외부마감 적용, E2 번인이라는 단계를 포함하는 다층 바리스터의 제조 공정을 개략적 흐름도로 도시한다.

도 2는 내부전극(1), 바리스터 세라믹 물질(2) 및 외부 마감(3)을 포함하는 다층 바리스터의 구성을 개략적으로 도시한다.

도 3은 좌측에 ESD 펄스의 특성선, 우측에 8/20 펄스의 특성선을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 일 실시예에서, 다층 바리스터의 세라믹 몸체는 모놀리식 세라믹 몸체로서 제공된다.

[0030] 다층 바리스터의 제조는 도 1에 따라 실시할 수 있다.

[0031] 구성성분은 산화되거나 용해되거나 결합된 형태로 표 1에 명시된 비율로 중량측정되고(A1), 사전그라인딩되며(A2), 건조되고(A3), 스크리닝되고(A4), 이후에 400℃ 내지 1000℃에서 하소되고(A5), 추가그라인딩되고(A6), 분사건조되고(A7) 스크리닝된다(A8).

[0032] 이러한 방식으로 제조된 분말로부터, 결합제, 분산제 및 용제를 첨가하여 슬러리가 제조되고(B1), 슬러리로부터 5 내지 60  $\mu\text{m}$  의 층 두께를 가진 호일이 인출되고(B2), 상기 호일은 이후에 도 1의 공정 다이어그램과 유사하게, 다층 바리스터가 되도록 가공된다: 이 때 녹색호일은 도전페이스트로 인쇄되고(C1), 스탬핑되며 이후에 절단된다(C2, C3).

[0033] 결합제는 이후의 탈탄 단계(D1)에서 녹색 호일로부터, 180℃ 내지 500℃의 온도에서 연소되고, 소자는 900℃ 내지 1400℃에서 소결된다(D2). 이어서, 외부 마감층(E1)이 적용되고, 이러한 층은 500℃ 내지 1000℃의 온도에서 번인된다(E2).

[0034] 바람직한 변형예에서, 방법 단계 (D2)에서 소결 온도는 1100℃ 내지 1400℃이다.

[0035] 다른 바람직한 변형예에서, 방법단계 (E2)의 번인을 위한 온도는 600℃ 내지 1000℃이다.

[0036] 도 2는 다층 소자를 개략적 측면도로 도시한다. 이 때, 내부 전극(1) 및 바리스터 세라믹 물질의 층(2)이 교번적으로 연속한다. 내부 전극(1)은 교번적으로 각각 하나 또는 다른 외부 마감부(3)와 결합한다. 중앙 영역에서 내부 전극들(1)이 겹친다.

[0037] 0402 다층 바리스터의 통상적 구조(규격 1.0 mm x 0.5 mm x 0.5 mm)는 도 2에 도시되어 있다: 이 때 내부 전극(1)의 겹침면 및 내부 전극의 수는 원하는 전기적 소자 특성에 맞춰질 수 있다.

[0038] 소자의 전기적 특성은 1A ( $U_k$ )일 때 누설전류, 바리스터 전압, 비선형성 계수, 8/20-펄스 안정성, ESD-펄스 안정성, 8/20-단자전압을 결정함으로써 얻어진다.

[0039] 도 3은 좌측 및 우측에 각각 펄스 흐름을 도시한다. 이 때, 각각 시간(t) 대비 전류(I)가 도시되어 있다.

[0040] 특정한 바리스터 전압( $E_V$ )은 1 mA일 때 결정된다.

[0041] 커패시턴스는 1V 및 1 kHz일 때 측정된다.

[0042] ESD 안정성은 도 3 좌측의 펄스일 때 결정된다: 이를 위해 소자는 +/-10 ESD 펄스(도 3 우측 참조)로 충전된다. 펄스 전과 후의  $U_V$ 의 백분율 변화, 펄스 전과 후의 누설전류의 백분율 변화가 산정되고 10%를 초과하는 백분율 변화는 포함하지 않았다. 그 밖에도 8/20 강건성 검사(도 3 우측의 펄스 형태 참조)가 실시되었다. 이 때 소자는 1A, 5A, 10A, 15A, 20A, 25A일 때 8/20 펄스(도 3 우측 참조)로 충전되고, 충전 후 바리스터 전압 및 누설전류의 백분율 변화가 결정된다.

[0043] 비선형성 계수는 이하의 등식에 따라 결정되었다:

$$\alpha_1 (10\mu\text{A}/1\text{mA}) = \log (1 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-6}) / \log (V_{10\text{mA}} / V_{10\mu\text{A}})$$

$$\alpha_2 (1\text{mA}/1\text{A}) = \log (1 / 1 \cdot 10^{-3}) / \log (V_{1\text{A}} / V_{1\text{mA}})$$

$$\alpha_3 (1\text{mA}/20\text{A}) = \log (20 / 1 \cdot 10^{-3}) / \log (V_{20\text{A}} / V_{1\text{mA}})$$

[0044]

[0045] 안정성 검사는 80% AVR일 때 125℃에서 실시되었다. 이 때 이러한 조건하의 누설 전류( $I_L$ )는 증가 특성을 보이지 않을 것이다.

표 1

[0046]

중량측정 : (원자퍼센트 단위)				
	A	B	C	D
Zn	97.9	97.4	96.9	96.4
Co	1.5	1.5	1.5	1.5
Pr	0.5	0.5	0.5	0.5
Cr	0.1	0.1	0.1	0.1
Ca	0.02	0.02	0.02	0.02
Si	0.02	0.02	0.02	0.02
Y	0	0.5	1	1.5
B	0.01	0.01	0.01	0.01
Al	60 ppm	60 ppm	60 ppm	60 ppm

표 2

[0047]

전기적 결과								
물 질	$E_V$ [V/mm]	$\epsilon_r$	$\epsilon_r/E_V$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	8/20 안정성	ESD 안정성
A	268	2200	8.2	11	8	7	>20A	>30kV
B	269	1737	7.9	18	10	8	>20A	>30kV
C	336	1316	3.7	17	11	9	>20A	>30kV
D	525	677	1.3	29	14	11	>20A	>30kV

[0048] 전기적 데이터는 표 2에 요약된다. 이트륨 첨가에 의해 특정한 바리스터 전압은 268 V/mm에서 525 V/mm으로 증가하고, 동시에 상대적 유전율이 감소한다. 이러한 변화는 이트륨 화합물의 코어 성장 방지 특성에 기인할 수 있다.

[0049] 코어값에 비종속적인 파라미터를 얻기 위해, 비율  $\epsilon_r/E_V$ 가 형성되었다. 표 2는 이러한 비율이 이트륨 첨가 증가와 함께 감소한다는 것을 보여준다. 이와 동시에, 비선형성이 양호하면서도 동시에 높은 ESD- 및 8/20 안정성이 얻어진다.

[0050] 일 실시예에서, Zn의 비율은 바람직하게는 90 원자퍼센트를 초과하고, 이 때 Zn은 바람직하게는  $Zn^{2+}$ 로서 제공된다.

[0051] 일 실시예에서, Pr의 비율은 바람직하게는 0.5 내지 0.6 원자퍼센트를 가지고, 이 때 Pr은 바람직하게는  $Pr^{3+}/^{4+}$ 로서 제공된다.

[0052] 일 실시예에서, M의 비율은 바람직하게는 1 내지 5 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 M은 바람직하게는  $M^{2+}/M^{3+}/M^{4+}$ 로서 제공된다.

[0053] 일 실시예에서, Co의 비율은 바람직하게는 1.5 내지 2.0 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Co는 바람직하게는  $Co^{2+}$ 로서 제공된다.

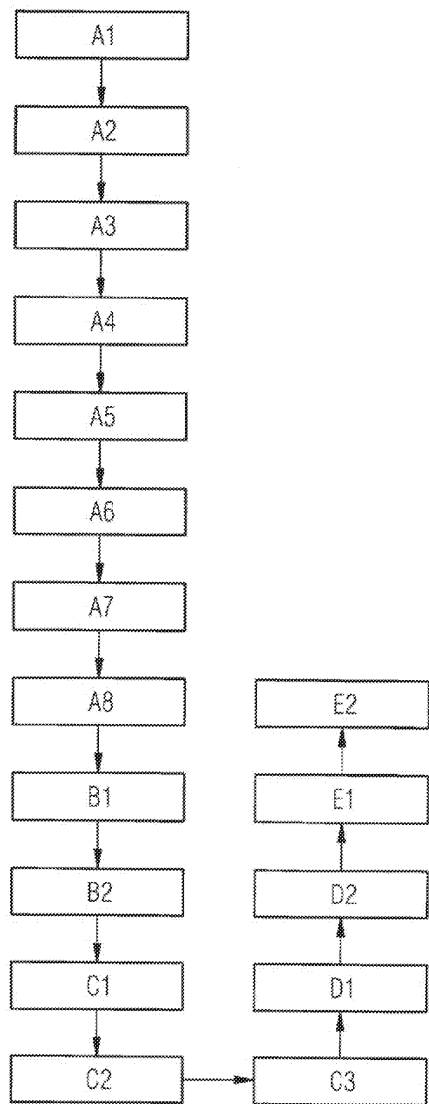
- [0054] 일 실시예에서 Ca의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 0.03 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Ca는 바람직하게는  $\text{Ca}^{2+}$ 로서 제공된다.
- [0055] 일 실시예에서, Si의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 0.15 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Si는 바람직하게는  $\text{Si}^{4+}$ 로서 제공된다.
- [0056] 일 실시예에서, Al의 비율은 바람직하게는 0.005 내지 0.01 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Al은 바람직하게는  $\text{Al}^{3+}$ 로서 제공된다.
- [0057] 일 실시예에서, Cr의 비율은 바람직하게는 0.05 내지 0.2 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Cr은 바람직하게는  $\text{Cr}^{3+}$ 로서 제공된다.
- [0058] 일 실시예에서, B의 비율은 바람직하게는 0.001 내지 0.01 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 B는 바람직하게는  $\text{B}^{3+}$ 로서 제공된다.
- [0059] 일 실시예에서 상대적 유전율( $\epsilon_r$ )은 1000 미만이다.
- [0060] 알칼리카보네이트 첨가물을 방지한 결과, 기술적 공정을 실시함에 있어 높은 반복 구현성이 달성될 수 있다.
- [0061] 제조 방법에서 붕소산화물은 적합한 사전 단계로부터 고온 범위에서 소결 보조 수단으로서 미세구조 형성을 제어하기 위한 목적으로 기화 손실을 가능한 한 방지하면서 방출될 수 있다.
- [0062] 모델 0402 및 0201의 다층 바리스터는 누설전류, ESD 안정성, 8/20 강건성, 장시간 안정성 및 비선형성에 있어 우수한 결과를 보인다는 특징이 있다.
- [0063] 주 성분이란 적어도 50원자퍼센트의 비율을 의미할 수 있다. Zn의 비율은 바람직하게는 70 원자퍼센트를 초과 하며, 이 때 Zn은 바람직하게는  $\text{Zn}^{2+}$ 로서 제공된다.
- [0064] 바리스터 세라믹의 제조 방법의 변형예에서 제조 방법은 a) 미가공 세라믹 물질의 하소단계, b) 슬러리 형성단계, c) 녹색호일 완성단계, d) 녹색호일 탈지단계, e) 상기 d)의 녹색호일 소결단계를 포함한다.
- [0065] 제조 방법의 다른 변형예에서 이러한 제조 방법은 d)와 e) 단계 사이에 d1) 소자의 구성단계를 더 포함한다.

### 부호의 설명

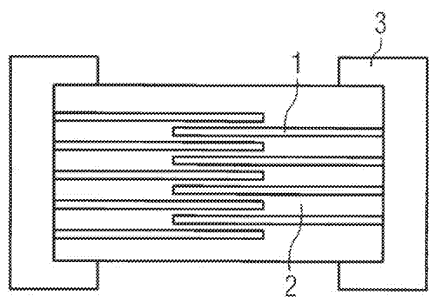
- [0066] 1) 내부전극
- 2) 바리스터 세라믹 물질
- 3) 외부 마감

도면

도면1



도면2





도면3

