



(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

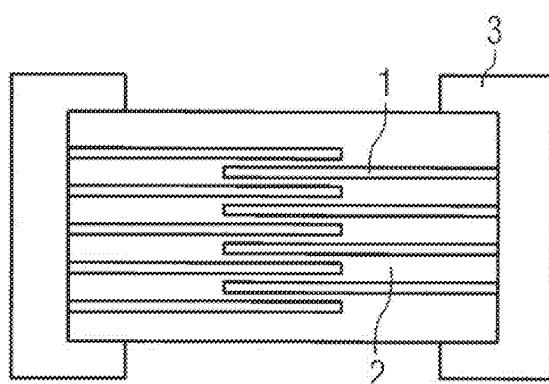
전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이지민

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

(57) 요 약

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.

대 표 도 - 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(ε_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°C인 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 텔지단계,

e) 상기 d)의 녹색호일의 소결 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 바리스터 세라믹에 있어 널리 알려진 문제는 유전상수(ε_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 특히 청구범위 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 Co^{2+} 로서 제공된다.

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

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

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

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

[0013] 일 실시예에서, B의 비율은 0.001 내지 5 원자퍼센트의 범위에 있고, 바람직하게 B는 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:

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

[0016] 이 때, C는 커패시턴스, ϵ_0 는 전공의 유전율, ϵ_r 은 상대적 유전율, A는 2개의 전극 사이의 면적, d는 전극들 사이에 위치한 층의 두께이다.

[0017] 이러한 입자간 물질을 위한 실제 유전 상수는 문헌[Levinson 등, J. Appl. Phys. Vol. 46; No. 3; 1975]에 따른 이하의 식으로 설명된다:

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

[0018] 이 때 C는 커패시턴스, ϵ_0 는 전공의 유전율, z는 2개의 전극 사이의 코어-코어 접촉의 수, A는 전극들 사이의 면적, d는 코어-코어 접촉의 차단층 두께이다.

[0019] 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.

[0020] 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 Y^{3+} 또는 Lu^{3+} ($rk = 93 \text{ pm}$)이다.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 열거한 이점은 실시예에서 상세히 설명된다.

[0024] 일 실시예에서, 양이온이 비교적 작은 이온반경(예컨대 Y^{3+} , Lu^{3+})을 가지는 금속(M)의 산화물 또는 염은 바리스터 세라믹에서 용해됨으로써, 바리스터 세라믹은 코어-코어 접촉 당 더 낮은 커패시턴스를 가진다.

[0025] 일 실시예에서, ZnO에는 프라세오디뮴(0.1 - 3 원자퍼센트) 및 코발트(0.1 - 10 원자퍼센트)의 산화물이 도편트

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 봉소는 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 스템핑, C3 절단, D1 탈탄, D2 소결, E1 외부마감 적용, E2 변인이라는 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°C 내지 1000°C에서 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 μm 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), 스템핑되며 이후에 절단된다(C2, C3).

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

[0034] 바람직한 변형예에서, 방법 단계 (D2)에서 소결 온도는 1100°C 내지 1400°C이다.

[0035] 다른 바람직한 변형예에서, 방법단계 (E2)의 변인을 위한 온도는 600°C 내지 1000°C이다.

[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:

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

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

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

[0044]

[0045]

안정성 검사는 80% AVR일 때 125°C에서 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								
물질	E_V [V/mm]	ϵ_r	ϵ_r/E_V	α_1	α_2	α_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 비중속적인 파라미터를 얻기 위해, 비율 ϵ_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+}/Pr^{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.

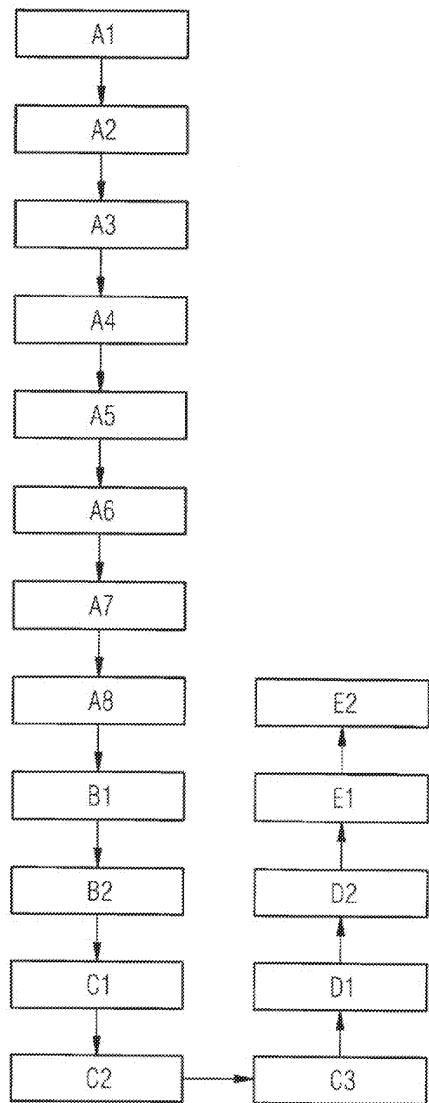
- [0054] 일 실시예에서 Ca의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 0.03 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Ca는 바람직하게는 Ca^{2+} 로서 제공된다.
- [0055] 일 실시예에서, Si의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 0.15 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Si는 바람직하게는 Si^{4+} 로서 제공된다.
- [0056] 일 실시예에서, Al의 비율은 바람직하게는 0.005 내지 0.01 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Al은 바람직하게는 Al^{3+} 로서 제공된다.
- [0057] 일 실시예에서, Cr의 비율은 바람직하게는 0.05 내지 0.2 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 Cr은 바람직하게는 Cr^{3+} 로서 제공된다.
- [0058] 일 실시예에서, B의 비율은 바람직하게는 0.001 내지 0.01 원자퍼센트의 범위에 있고, 이 때 B는 바람직하게는 B^{3+} 로서 제공된다.
- [0059] 일 실시예에서 상대적 유전율(ϵ_r)은 1000 미만이다.
- [0060] 알칼리카보네이트 첨가물을 방지한 결과, 기술적 공정을 실시함에 있어 높은 반복 구현성이 달성될 수 있다.
- [0061] 제조 방법에서 봉소산화물은 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 초과하며, 이 때 Zn은 바람직하게는 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

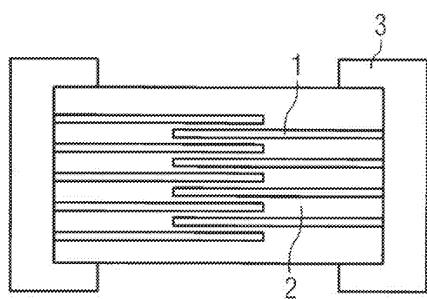
- [0066]
- 1) 내부전극
 - 2) 바리스터 세라믹 물질
 - 3) 외부 마감

도면

도면1



도면2



도면3

