

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6089220号
(P6089220)

(45) 発行日 平成29年3月8日(2017.3.8)

(24) 登録日 平成29年2月17日(2017.2.17)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 C 7/10 (2006.01) H O 1 C 7/10

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-279427 (P2011-279427)	(73) 特許権者	314012076
(22) 出願日	平成23年12月21日(2011.12.21)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(65) 公開番号	特開2013-131596 (P2013-131596A)		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
(43) 公開日	平成25年7月4日(2013.7.4)	(74) 代理人	100106116
審査請求日	平成26年11月14日(2014.11.14)		弁理士 鎌田 健司
		(74) 代理人	100170494
			弁理士 前田 浩夫
		(72) 発明者	古賀 英一
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内
		(72) 発明者	鳳桐 将之
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電圧非直線性抵抗体組成物およびこれを用いた積層バリスタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ZnOを主成分とし、一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}Mn_{1+a}O_3$ で表した時、xおよびaはモル比を表し、各々の値が $0.0005 \leq x \leq 0.10$ 、および $0 < a \leq 0.2$ の範囲で表される電圧非直線性抵抗体組成物。

【請求項2】

前記一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}Mn_{1+a}O_3$ で表される請求項1に記載の組成物1molに対して、Alを Al_2O_3 に換算して $0.003mol$ 以下含有する電圧非直線性抵抗体組成物。

【請求項3】

前記ZnO粒子の平均結晶粒子径は $2\mu m$ 以下である請求項1に記載の電圧非直線性抵抗体組成物。

【請求項4】

前記ZnOからなるZnO粒子の粒界は、ペロブスカイト構造の固溶体相を有する請求項1に記載の電圧非直線性抵抗体組成物。

【請求項5】

少なくとも一対の内部電極と、

前記一対の内部電極間に形成するバリスタ層と、

前記一対の内部電極と電氣的に接続する外部電極とを備えた積層バリスタであって、

前記バリスタ層はZnOを主成分とし、一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}Mn_{1+a}O_3$

10

20

で表した時、 x および a はモル比を表し、各々の値が $0.0005 \leq x \leq 0.10$ 、および $0 < a \leq 0.2$ の範囲で表される電圧非直線性抵抗体組成物であることを特徴とした積層バリスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子機器を静電気から保護するのに適したバリスタに用いられる電圧非直線性抵抗体組成物、およびこれを用いた積層バリスタに関する。

【背景技術】

10

【0002】

電子機器に用いられるIC等の半導体デバイスは、静電気(ESD)によって破壊や特性が劣化することがある。特に、最近の半導体デバイスはその高速動作化に伴い、ESDに対して脆弱になってきており、ESDによる半導体デバイスの破壊は、電子機器に誤動作や故障などの深刻な障害を招く。このため、各種の電子機器におけるESD対策の重要性が近年顕著に増しており、その対策部品として電圧非直線性抵抗体のZnO系のバリスタが広く用いられている。

【0003】

ESD対策に用いられるバリスタとしては、当然ESDの吸収特性に優れることが望ましい。また、バリスタ自身がESDで破壊されてはならず、そのESD耐性にも優れている必要がある。

20

【0004】

このようなESD対策用途のZnOを主成分とするバリスタは、一般にバリスタ特性発現添加物によりPr系(特許文献1)およびBi系(特許文献2)の2種に大別される。このうちPr系の積層バリスタは、低バリスタ電圧化、もう一方のBi系は低静電容量化に適する。これらバリスタ電圧と静電容量については2種の材料系を適宜使い分けし、さらには電極間のバリスタ層の厚みおよび電極面積を調整することによっても特性を調整することが可能である。

【0005】

また、これらPr系、Bi系とは異なる材料系として、Sr系のバリスタ材料が開発されている。このSr系のバリスタ材料はZnOを主成分とし、一般式 $(1-x)ZnO + x(Sr_{1-y}M_y)_{1-a}(Co_{1-z}Cr_z)_{1+a}O_3$ で表した時、MはCaおよびBaの少なくとも1種であり、 x 、 y 、 z および a はモル比を表し、 $0.0005 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ 、 $0 \leq z \leq 0.8$ および $-0.1 \leq a \leq 0.2$ とするものである(特許文献3)。このSr系のバリスタ材料はPr系およびBi系のバリスタ材料と比較してバリスタ特性に優れるという特徴を有するものである。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-146675号公報

40

【特許文献2】特開2007-5500号公報

【特許文献3】特開2009-283892号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記の課題を解決するものであり、近年の市場要求を省みて極めて低い誘電損失を実現させることが可能な、電圧非直線性抵抗体組成物およびこれを用いた積層バリスタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

しかしながら近年のモバイル電子機器に代表される小型化、低消費電力化への強い要望から、小型形状に加えて漏れ電流を低減できる低損失のバリスタが望まれている。この低損失は一般的に誘電損失 ($\tan \delta$) で表され、基本的に材料損失が支配的であり、使用材料で決定されてしまうものである。この誘電損失が大きいほど漏れ電流も大きくなり、電力損失の増大につながる。このため、誘電損失が小さいほど省電力化に望ましいバリスタといえ、従来のバリスタはP r系、B i系の両材料ともに一般に同程度の損失値であり、その $\tan \delta$ は最も低いものでも0.1 (1 MHz) 程度が限界であり、0.1を下回るものは実現できていないものである。また、上述したS r系の材料組成も同程度の $\tan \delta$ を示し、いずれの材料系でも上記市場の要求を十分に満足できるものではなかった。

【0009】

10

上記目的を達成するため、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物は、特に、Z n Oを主成分とし、一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}(Mn_{1-y}Co_y)_{1+a}O_3$ で表した時、x、yおよびaはモル比を表し、各々の値が $0.0005 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.20$ および $-0.1 \leq a \leq 0.2$ の範囲で表される構成としたものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の電圧非直線性抵抗体組成物によれば、上述した構成により、低バリスタ電圧化および低静電容量化を両立させ、ESD抑制効果とその耐性に優れるのみならず、特に極めて低い誘電損失を実現させた電圧非直線性抵抗体組成物を得ることができるものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の電圧非直線性抵抗体組成物を用いて作製された積層バリスタの断面模式図

【発明を実施するための形態】

【0012】

本願発明の電圧非直線性抵抗体組成物は、Z n Oを主成分とし、一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}(Mn_{1-y}Co_y)_{1+a}O_3$ で表した時、x、yおよびaはモル比を表し、各々の値が $0.0005 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.20$ および $-0.1 \leq a \leq 0.2$ の範囲で表され、このような構成とすることで、低バリスタ電圧化および低静電容量化を両立させ、ESD抑制効果とその耐性に優れるのみならず、極めて低い誘電損失の電圧非直線性抵抗体組成物を実現することができるものである。

30

【0013】

また、前述したaの値を $0 < a \leq 0.2$ の範囲とすることによってより低いバリスタ電圧を実現させた電圧非直線性抵抗体組成物を得ることができる。

【0014】

さらに、一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}(Mn_{1-y}Co_y)_{1+a}O_3$ で表される組成物1molに対して、 Al_2O_3 の添加量を0.003mol以下とすることによってより低いバリスタ電圧を実現させた電圧非直線性抵抗体組成物を得ることができる。

【0015】

40

上述した材料組成範囲により得られた電圧非直線性抵抗体組成物のZ n O粒子は平均結晶粒子径が2 μ m以下となり、各々のZ n O粒子を均一な粒子径とすることができる。

【0016】

上記、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物は、組成分析およびX線回折により分析した結果、Z n Oの結晶相のほかに、このZ n O粒子間の粒界にはペロブスカイト構造の $Sr_{1-a}(Mn_{1-y}Co_y)_{1+a}O_3$ の固溶体相を有することが確認された。この結果から、Z n O粒子界面におけるペロブスカイト型 $Sr_{1-a}(Mn_{1-y}Co_y)_{1+a}O_3$ 化合物がバリスタ特性発現物質としての作用効果を有していることがわかった。

【0017】

また、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物はZ n Oを主成分とし、 $Sr_{1-a}(Mn_{1-y}C$

50

$\text{O}_y)_{1+a}\text{O}_3$ を含有するものであり、 $\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ は、N型半導体のZnO粒子界面でアクセプター準位を形成させ、多結晶組織での障壁特性(バリスタ特性)発現の起源となっている。この点では、従来のBi系やPr系のバリスタ材料と同じ役割を果たすものであるが、後述するように本発明における試料のバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}/m$ と平均結晶粒子径 D_g から求めた1粒界あたりの障壁高さ(V_{gh})は $0.4 \sim 0.6 \text{ eV}$ であり、従来組成での一般的な $0.6 \sim 1.0 \text{ eV}$ (Pr系)、 $0.8 \sim 1.4 \text{ eV}$ (Bi系)と比較して、低い障壁高さ(V_{gh})のバリスタ材料特性が得られる。これは、静電気対策部品としてのバリスタ製品設計において、バリスタ電圧は粒界の数 N と V_{gh} との積であることからして、本質的に低圧化に有利となることを意味する。

【0018】

10

さらに鋭意検討した結果、Bi系バリスタにおけるBi酸化物は、約600 程度以上から種々の状態変化(液相化や相転移)を起こす性質を有しており、これがESDで生じる熱エネルギーによって特性変化や熱破壊につながり、素子特性劣化の原因となっていると推測される。これに対し、本発明の $\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ 化合物は、融点が1500 以上と熱安定に優れているため、 $\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ を非直線性抵抗特性の発現物質として用いることで、従来よりも優れたESD耐性を有した電圧非直線性抵抗体を得ることができるものである。

【0019】

また、 $\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ 化合物の構成元素は、Prよりも軽元素であるので、その結晶の誘電率は一般的に小さくなるため、粒界部における空乏層領域が同じであれば、その誘電率は本質的に低いものとなる。従って、 $\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ 化合物を特性発現物質に使用した本発明の電圧非直線性抵抗体組成物の粒界部は、低誘電率化されるため低静電容量化も可能となる。高速信号ラインにバリスタを用いた場合、低静電容量なほど伝送波形の歪を小さくできるため、バリスタの低静電容量化は望ましい特性である。

20

【0020】

次に本発明の電圧非直線性抵抗体組成物の製造方法について説明する。

【0021】

まず、出発原料として、主成分であるZnO粉末と、第1副成分として SrCO_3 粉末、 MnO_2 粉末および Co_2O_3 粉末、さらに第2副成分として化学的に高純度な Al_2O_3 粉末を準備した。続いて、焼結後の組成が、一般式 $(1-x)\text{ZnO} + x\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ で表した時、 x 、 y および a の値が各原子換算で $0.0005 \leq x \leq 0.10$ 、 $0 \leq y < 0.20$ および $-0.1 \leq a \leq 0.2$ の範囲となるように秤量する。なお、ペロブスカイト型 $\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ 化合物をあらかじめ合成してZnOに添加しても同様の特性を得ることができる。

30

【0022】

次に、これらの出発原料粉末をポリエチレン製ボールミルに入れ、安定化ジルコニア製の玉石および純水を加え約20時間混合した後、脱水乾燥する。この乾燥後の粉末を高純度アルミナ質のルツボに入れて約750℃にて2時間仮焼した後、この仮焼後の粉末を上記混合時同様にポリエチレン製ボールミルに入れ、安定化ジルコニア製の玉石および純水を加え約20時間粉碎した後、脱水乾燥する。

40

【0023】

次に、この乾燥した原料粉体に有機バインダを加えて混合、分散して32メッシュのふるいを通して整粒した後、金型と油圧プレスを用いて圧力成形し、所望の寸法および厚みの成形体を得た。次いで成形体の上下面に電極となるCu系の電極ペーストを印刷乾燥して形成した後、この成形体を耐熱性のジルコニアのサヤに入れて大気中にて1000~1050℃の焼成温度で2~5時間焼成し電圧非直線性抵抗体を得た。

【0024】

なお、上述したように圧力プレスにて成形体とし、焼成して電圧非直線性抵抗体を得る方法以外にも、原料粉末と有機バインダ等を混合してスラリーとし、このスラリーをシー

50

ト成形してグリーンシートを作製し、このグリーンシートを積層して作製された積層体を焼成して、電圧非直線性抵抗体を得てもよく、所望のESD対策部品としての形状、構成によって適宜作製方法を選択すれば良い。

【0025】

次にESD対策部品の一例として積層バリスタの構成について説明する。

【0026】

図1は本発明の電圧非直線性抵抗体組成物を用いた積層バリスタである。

【0027】

図1に示す積層バリスタは、素体がバリスタ材料から構成され、この素体内部に一对の内部電極2が構成されており、この一对の内部電極2と電氣的に接続する外部電極3が端部に形成されている。

10

【0028】

また、バリスタ特性を発現させるためには一对の内部電極2間にバリスタ層1が形成されていればよく、この一对の内部電極2の上下面に配置される材料は実質的に限定されない。なお、バリスタ層1と異なる材料を一对の内部電極2の上下面に配置した場合は異材間での原子拡散等によりバリスタ特性が劣化等してしまうことがあるため、好ましくは一对の内部電極2間に形成されるバリスタ層1と同様の材料を一对の内部電極2の上下面に配置する構成が良い。

【0029】

さらに一对の内部電極2の上下面に配置される材料は高温高湿環境、外部からの物理的ストレスからバリスタ層1と内部電極2を保護するものであれば良く、熱処理を施しても上記保護機能が失われない材料であることが好ましい。

20

【0030】

次に、本発明の積層バリスタの製造方法について説明する。

【0031】

まず、上述したように原料粉末を秤量し、有機バインダ、溶剤および可塑剤を加えて混合し、ドクターブレード法により成形してグリーンシートを作製する。次に、このグリーンシート上に、Cuペーストを用いスクリーン印刷法で内部電極2となる導体層を形成した。次に、内部電極2となる導体層を形成したグリーンシートを積層し、加圧して積層体ブロックを得た。次に、この積層体ブロックを所望の寸法に切断分離して、個片の生チップとした。この生チップを窒素中で約500℃に加熱して脱バインダ処理した後にCuの平衡酸素分圧以下の還元雰囲気中で1000～1050℃まで加熱して焼成した後、大気中600℃で酸化熱処理をして焼結体素子を得た。

30

【0032】

次に、上記焼結体素子をパレル研磨して焼結体素子の両端面に内部電極2を露出させた後に表面にガラスからなる絶縁層を形成した。この後、外部電極3となるCuペーストを塗布乾燥し、窒素中700～850℃で焼付けした後、Ni-Snメッキを形成して積層バリスタを得た。

【実施例1】

【0033】

以下、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物について詳細に説明する。

40

【0034】

(表1)の試料番号1～試料番号35は本発明の請求項1に記載のZnOを主成分とし一般式 $(1-x)ZnO + xSr_{1-a}(Mn_{1-y}Co_y)_{1+a}O_3$ で表した時、x、yおよびaはモル比を表し、各々の値が0.0005 ≤ x ≤ 0.10、0 ≤ y < 0.20および-0.1 ≤ a ≤ 0.2の範囲で表される材料組成比として作製したものである。また、従来例との比較のために特許文献3に記載の電圧非直線性抵抗体組成物は、ZnOを主成分とし一般式 $(1-x)ZnO + x(Sr_{1-y}M_y)_{1-a}(Co_{1-z}Cr_z)_{1+a}O_3$ で表した時、MはCaおよびBaの少なくとも1種であり、x、y、zおよびaはモル比を表し、0.0005 ≤ x ≤ 0.10、0 ≤ y ≤ 0.8、0 ≤ z ≤ 0.8および-0.1 ≤ a ≤ 0

50

． 2 で表される材料組成比の試料として、（表 2）に示す試料番号 3 6 および試料番号 3 7 を作製した。

【 0 0 3 5 】

これらの試料番号 1 ～ 試料番号 3 7 は（表 1）、（表 2）に記載の材料組成になるように出発原料を秤量し、金型と油圧プレスを用いた圧力成形にて試料を作製した。成形圧力は $2 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ で直径 1 3 mm、厚み 1 . 3 mm の成形体を作製し特性評価を行った。なお、試料番号 1 ～ 試料番号 2 9 および試料番号 3 6、試料番号 3 7 は $\text{A l}_2\text{O}_3$ を添加していない試料であるのに対し、試料番号 3 0 ～ 試料番号 3 5 は一般式 $(1 - x) \text{Z n O} + x \text{S r}_{1-a} (\text{M n}_{1-y} \text{C o}_y)_{1+a} \text{O}_3$ で表された組成物 1 m o l に対して第 2 副成分である $\text{A l}_2\text{O}_3$ を添加して作製したものである。

10

【 0 0 3 6 】

得られた試料番号 1 ～ 試料番号 3 7 の電気特性について、バリスタ電圧 ($V_{1\text{mA}}$)、非電圧直線性 α ($V_{1\text{mA}} / V_{10\mu\text{A}}$)、誘電率 (ϵ_r)、誘電損失 ($\tan \delta$) を評価した。バリスタ電圧および非電圧直線性は、試料に $10\mu\text{A}$ および 1mA の電流を流したときの電圧値を測定して電圧電流特性を評価し、この電圧電流特性からバリスタ電圧および非直線性 α を求めた。バリスタ電圧 $V_{1\text{mA}}$ は電流値が 1mA のときの電圧値と定義し、試料の素子厚みから、単位厚み当たりのバリスタ電圧 $V_{1\text{mA}} / \text{mm} (\text{V})$ を求めて評価を行った。また、非直線性 α は電流値が 1mA のときの電圧値 $V_{1\text{mA}}$ と電流値が $10\mu\text{A}$ のときの電圧値 $V_{10\mu\text{A}}$ との比 $V_{1\text{mA}} / V_{10\mu\text{A}}$ で評価した。したがって、非直線性 α が、1 に近いほど理想的で非直線性に優れた電圧非直線性抵抗体である。

20

【 0 0 3 7 】

誘電率 (ϵ_r) 及び誘電損失 ($\tan \delta$) は測定周波数 1MHz 、測定電圧 1Vrms 、無 DC バイアス下での測定値であり、静電容量と試料の素子厚みおよび直径（厚み 1 . 3 mm、直径 1 3 mm の成形体）から誘電率を算出した。また、電子顕微鏡を用いた観察像からインターセプト法により Z n O 粒子の平均結晶粒子径 D_g を求め、各試料の結晶の微細組織を評価した。

【 0 0 3 8 】

以下、試料番号 1 ～ 3 7 の電圧非直線性抵抗体組成物についての評価結果を（表 1）を参照しながら詳細に説明する。

【 0 0 3 9 】

30

なお、（表 1）（表 2）において * 印を付した試料は本発明の範囲外の比較例である。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

試料番号	試料組成				電気特性				微細組織
	組成比			第2副成分 Al ₂ O ₃ mol	バリスタ電圧 V _{1mA} /mm (V)	非直線性 α (V _{1mA} /V _{10μA})	誘電率 ε _r	tan δ	結晶粒子径 D _p (μm)
	x mol	y mol	a mol						
*1	0	0	0	無し	0.01	-	-	-	1.8
*2	0.0002	0	0	"	208	3.58	49	0.2144	1.7
3	0.0005	0	0	"	268	1.75	36	0.0985	1.6
4	0.005	0	0	"	307	1.26	28	0.0912	1.5
*5	0.01	0	-0.2	"	521	1.52	32	0.0874	2.7
6	0.01	0	-0.1	"	416	1.23	26	0.0845	1.9
7	0.01	0	0	"	398	1.11	23	0.0752	1.7
8	0.01	0	0.1	"	369	1.12	23	0.0731	1.6
9	0.01	0	0.2	"	375	1.13	25	0.0751	1.6
*10	0.01	0	0.3	"	512	1.20	26	0.0771	2.1
11	0.02	0	0	"	406	1.12	24	0.0785	1.5
12	0.03	0	0	"	427	1.11	24	0.0798	1.6
13	0.05	0	0	"	470	1.10	24	0.0784	1.6
14	0.07	0	0	"	486	1.12	26	0.0779	1.7
15	0.09	0	0	"	496	1.24	32	0.0812	1.8
16	0.10	0	0	"	499	1.34	33	0.0886	1.8
*17	0.11	0	0	"	513	2.60	57	0.1865	6.5
*18	0.15	0	0	"	740	3.13	66	0.2166	7.5
19	0.02	0.05	0	"	406	1.12	28	0.0777	1.4
20	"	0.1	0	"	407	1.12	27	0.0781	1.5
21	"	0.12	0	"	408	1.13	30	0.0784	1.6
22	"	0.14	0	"	407	1.11	28	0.0815	1.7
23	"	0.16	0	"	409	1.13	28	0.0864	1.6
24	"	0.19	0	"	410	1.11	30	0.0987	1.8
*25	"	0.2	0	"	411	1.10	31	0.1101	1.6
*26	"	0.21	0	"	412	1.09	30	0.1136	1.6
*27	"	0.4	0	"	412	1.11	27	0.1102	1.5
*28	"	0.6	0	"	414	1.10	25	0.1116	1.7
*29	"	1	0	"	418	1.12	23	0.1124	1.6
30	"	0.1	0	0.0001	354	1.09	28	0.0776	1.4
31	"	"	0	0.0003	340	1.08	28	0.0856	1.3
32	"	"	0	0.001	334	1.09	30	0.0867	0.97
33	"	"	0	0.003	311	1.11	42	0.0988	0.92
34	"	"	0	0.005	322	1.38	143	0.1687	0.95
35	"	"	0	0.01	363	1.65	180	0.2166	0.92

*を付したものは本発明の範囲外の比較例。

【0041】

【表 2】

試料番号	試料組成					電気特性				微細組織	
	組成比				M	第2副成分 Al ₂ O ₃	バリスタ電圧 V _{1mA} /mm (V)	非直線性 α (V _{1mA} /V _{10μA})	誘電率 ε _r	tan δ	結晶粒子径 D _s (μm)
	x mol	y mol	z mol	a mol							
* 36	0.02	0	0.4	0	0	無し	400	1.1	29	0.1157	1.6
* 37	0.03	0	0.2	0	0	無し	400	1.11	27	0.1164	1.8

*を付したものは本発明の範囲外の比較例。

【0042】

試料番号1のように、モル比xが0.0002molより少ない場合には、バリスタ特性は発現されなかった。バリスタ特性の発現は、試料番号2のように、モル比xが0.0002mol以上で発現するが、この添加量では均一な組成物とすることは難しく、ZnO粒子やこの粒界間での特性ばらつきが大きく、特に非直線性 α が悪く、実用的な特性は発揮されない。ZnO粒子やこの粒界間で特性が均一化されて実用的となる非直線性 α の値は2.0以下であり、試料番号3、試料番号4、試料番号6～試料番号9及び試料番号11～試料番号16のように、モル比xが0.0005mol以上である必要がある。

【0043】

一方、試料番号17および試料番号18のように、モル比xが0.10molより多い場合には、ZnO粒子界面に2次相として過剰に析出した相の影響で、バリスタ電圧が500(V_{1mA}/mm)よりも大きくなり、非直線性 α も2.0よりも大きくなる。さらには誘電損失 $\tan \delta$ が0.10よりも大きいため実用的な特性は得られなかった。これらの特性変化は、ESD吸収特性の低下や電力損失の増加につながるものであり、本発明の求める特性としては実用的ではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

また、試料番号 5 のように、モル比 a が -0.1 mol よりも小さい場合や、試料番号 10 のように、モル比 a が 0.2 mol より大きい場合には、バリスタ電圧が $500 (V_{1\text{mA}} / \text{mm})$ よりも大きく、さらに平均結晶粒子径 D_g の増大を招き、本発明の求める特性としては実用的でない。

【 0 0 4 5 】

また、請求項 2 に記載のようにモル比 a が $0 < a < 0.2$ の範囲として試料番号 7 と比較した試料番号 8、試料番号 9 のように、ペロブスカイト構造の A サイトに位置される Sr よりも B サイトの $(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)$ を過剰とした組成のものは、低い誘電損失と優れた非直線性とを維持したままでバリスタ電圧をさらに低圧化することができる。このバリスタ電圧の低圧化は、ESD 吸収効果の一層の改善につながるものである。

10

【 0 0 4 6 】

また、モル比 y が $0 < y < 0.2$ の範囲として試料番号 11 と比較した試料番号 19 ~ 24 のように、ペロブスカイト構造の B サイトの Mn の一部を Co で置換した組成のものも低い誘電損失と優れた非直線性とを維持したままでバリスタ電圧をさらに低圧化できる効果が得られる。このバリスタ電圧の低圧化は、ESD 吸収効果の一層の改善につながるものである。しかしながら、試料番号 25 ~ 試料番号 29 のように、モル比 y が 0.2 以上の場合には、誘電損失の増加を招くため好ましくない。このため、 $\tan \delta$ が 0.10 以下の非常に低い誘電損失を得るためには、置換のモル比 y は 0.2 未満の組成範囲となる。

20

【 0 0 4 7 】

また、試料番号 16 と比較した試料番号 30 ~ 33 のように、第 2 副成分として Al_2O_3 を微量添加した組成のものは、より一層の結晶粒子の微粒子化、均一化に有効であり、さらに非直線性や ESD 耐性の改善を図ることができ、より信頼性を高める効果を得ることができる。また、セラミック組織の微粒子化、均一化は、当然、機械的強度も向上させることとなり、熱衝撃や機器の落下衝撃に対する信頼性も高まる。しかしながら、試料番号 34 及び試料番号 35 のように、添加量が $0.003 \text{ mol} \%$ よりも多い場合には誘電率とその誘電損失の増大を招くため好ましくない。

【 0 0 4 8 】

また、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物はすべてにおいて $\tan \delta$ が 0.10 以下 (但し、 Al_2O_3 を過剰に添加した場合の試料番号 34 と試料番号 35 は除く) と極めて低い誘電損失を実現でき、上述した特許文献 3 に記載の材料組成である試料番号 36、試料番号 37 の $\tan \delta$ よりも優れていることがわかる。

30

【 0 0 4 9 】

以上のように、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物は、 ZnO を主成分とし、一般式 $(1-x)\text{ZnO} + x\text{Sr}_{1-a}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+a}\text{O}_3$ で表した時、 x が 0.0005 mol 以上 0.10 mol 以下、 y が 0.2 mol 未満、 a が -0.1 mol 以上 0.2 mol 以下で表されるものであり、これにより、その電気特性として、 $V_{1\text{mA}} / \text{mm}$ が 500 V 以下の非常に低いバリスタ電圧、 α が 2.0 以下の優れた非直線性能を有し、 $\tan \delta$ が 0.10 以下と極めて低い誘電損失が実現でき、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下の平均結晶粒子径を有するとともに、結晶粒子が均一な電圧非直線性抵抗体組成物として、非直線性や ESD 耐性の改善を図ることができ、より信頼性を高めることができる。

40

【実施例 2】

【 0 0 5 0 】

以下、本発明の実施例 1 で説明した電圧非直線性抵抗体組成物を用いて作製される積層バリスタについて詳細に説明する。

【 0 0 5 1 】

まず、積層バリスタを作製する電圧非直線性抵抗体組成物として、上記実施例 2 の (表 1) の中から、試料番号 2、試料番号 7、試料番号 8、試料番号 12、試料番号 16、試料番号 17、試料番号 22、試料番号 26、試料番号 29 及び試料番号 31 の 10 種類の

50

組成を選択した。

【 0 0 5 2 】

上述した積層バリスタの製造プロセスにて積層バリスタを作製した。なお、作製した実施例 2 における積層バリスタの外形寸法は、いずれも、長手方向が 1 . 0 mm、幅方向が 0 . 5 mm、厚み方向が 0 . 5 mm であった。また、いずれも、バリスタ層 1 の厚みは約 7 0 μ m、バリスタ層 1 数が 2 層、バリスタ層 1 の 1 層当りの面積が約 0 . 0 6 mm² である。

【 0 0 5 3 】

これら上記の 1 0 種類における積層バリスタについて評価した。

【 0 0 5 4 】

電気特性は、実施例 1 と同様に、バリスタ電圧 V_{1mA} 、非直線性 α の指標として電圧比 $V_{1mA} / V_{10\mu A}$ 、および静電容量を評価し、これらに加えて ESD 耐性を評価した。ESD 耐性は、IEC 61000-4-2 に準拠した ESD 電圧 8 kV (充電容量 150 pF、放電抵抗 330 Ω) を、静電気放電シミュレータを用いて素子に印加した前後の特性変化から評価した。また、ESD 耐性の評価方法は、ESD 電圧を印加した後のバリスタ電圧の初期値からの変化率 ΔV_{1mA} で示す。

【 0 0 5 5 】

実施例 2 における積層バリスタの電気特性の評価結果を (表 3) を参照しながら詳細に説明する。

【 0 0 5 6 】

なお、(表 3) において、* 印を付したものは本発明の範囲外の比較例である。

【 0 0 5 7 】

【表 3】

試料番号	組成	電気特性				
		バリスタ電圧	非直線性	静電容量	誘電損失	ESD 耐性
		$V_{1mA}(V)$	$\alpha(V_{1mA}/V_{10\mu A})$	(pF)	$\tan \delta$	$\Delta V_{1mA}(\%)$
*101	試料番号2	24.0	4.29	2.06	0.2055	-52.1
102	試料番号7	36.1	1.13	0.63	0.07611	-16.1
103	試料番号8	34.9	1.10	0.66	0.07323	-17.8
104	試料番号12	40.5	1.10	0.65	0.07988	-18.5
105	試料番号16	45.1	1.28	1.33	0.08465	-17
*106	試料番号17	49.2	2.97	1.47	0.1935	-62.3
107	試料番号22	30.0	1.09	0.97	0.0822	-20.3
*108	試料番号26	28.3	1.13	0.99	0.1146	-20.1
109	試料番号29	29.2	1.12	0.54	0.0877	-17.8
*110	試料番号31	30.4	1.36	1.53	0.1722	-17.2

*を付したものは本発明の範囲外の比較例。

【 0 0 5 8 】

(表 3) の評価結果から明らかなように、比較例の試料番号 1 0 1 (試料番号 2 の組成) は非直線性が悪く、誘電損失も大きい。また、比較例の試料番号 1 0 6 (試料番号 1 7 の組成) は非直線性が悪く、バリスタ電圧が高く、誘電損失も大きく、いずれも、目的とする電気特性を満足するものではない。また、ESD 耐性は、試料番号 1 0 1 および試料番号 1 0 6 のいずれも変化率 ΔV_{1mA} が - 5 0 % 以上と大きく実用的な特性ではない。

【 0 0 5 9 】

一方、試料番号 1 0 2 ~ 試料番号 1 0 5、試料番号 1 0 7 および試料番号 1 0 9 の本発明の積層バリスタは、いずれも、バリスタ電圧 V_{1mA} が 2 9 ~ 4 5 V、非直線性 α が 1 . 2 以下、誘電損失が 0 . 1 以下であり、比較例に比べてバランスのとれた電気特性を有し、低バリスタ電圧、低誘電損失のバリスタとして、優れた電気特性を有するものであった。また、ESD 耐性は、試料番号 1 0 2 ~ 試料番号 1 0 5 および試料番号 1 0 7、試料番号 1 0 9 のいずれも、変化率 ΔV_{1mA} が約 - 2 0 % 以下と小さく、優れた ESD 耐性を有しているものであった。これらの電気特性は、従来の P r 系、B i 系の組成では得られない特性領域の低バリスタ電圧および低誘電損失値であるとともに、非常に優れた ESD 耐性を有することを示している。この優れた ESD 耐性は、バリスタ層 1 が、熱的安定性に

10

20

30

40

50

優れた粒界組織であることに加え、微細組織の均一化した多結晶体となっているために得られるものである。

【0060】

以上説明したように、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物を用いて作製した本発明の積層バリスタは、低バリスタ電圧、低静電容量および低誘電損失で、非常に優れたESD耐性を有し、各種電子機器におけるESD対策に適したバリスタを実現することができる。

【0061】

また、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物は、還元雰囲気、1000 ~ 1050 の焼成温度で緻密な焼結体を得られるので、従来のPr及びBi系で使用されるPdなどの貴金属よりも安価なCuペーストを内部電極2として用いることができるので製造コストも安くできる。

10

【0062】

なお、一般的に、ESD耐性の変化率 ΔV_{1mA} が30%以内の変動であれば、実用上問題なく使用可能であるため、本発明の電圧非直線性抵抗体組成物を用いた低損失の積層バリスタにおいては、このESD耐性の変化率の許容範囲内で、さらにバリスタ電圧の低圧化、あるいは静電容量の低容量化を図ることも十分可能である。

【0063】

なお、バリスタ電圧の低圧化には、電極間のバリスタ層1の厚みを薄くすることで、静電容量の低容量化にはバリスタ層1の厚みを逆に厚くすることや電極面積によって低損失なままで任意に調整可能である。また、耐ESD耐性の要求レベルや用途によって、バリスタ電圧や静電容量などの電気特性を調整することも可能である。

20

【産業上の利用可能性】

【0064】

本発明に係る電圧非直線性抵抗体組成物は、その電気特性として、低いバリスタ電圧、優れた非直線性、極めて低い誘電率が得られ、また、結晶粒子も小さく均一であり、優れたESD耐性が得られる。そして、この電圧非直線性抵抗体組成物を用いた本発明に係る積層バリスタは、低バリスタ電圧、低誘電損失で、非常に優れたESD耐性を有し、各種電子機器におけるESD対策に適したバリスタとして特に有用である。

【符号の説明】

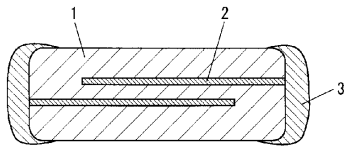
【0065】

30

- 1 バリスタ層
- 2 内部電極
- 3 外部電極

【図 1】

- 1 バリスタ層
- 2 内部電極
- 3 外部電極



フロントページの続き

(72)発明者 東 佳子

大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

審査官 佐久 聖子

(56)参考文献 特開２００９－２７８０６３（ＪＰ，Ａ）

国際公開第２０１０／１２２７３２（ＷＯ，Ａ１）

特開昭６３－１２２１０１（ＪＰ，Ａ）

特開昭５３－０８６４９７（ＪＰ，Ａ）

特開２００４－０２２９７６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 C 7 / 0 2 - 7 / 2 2