

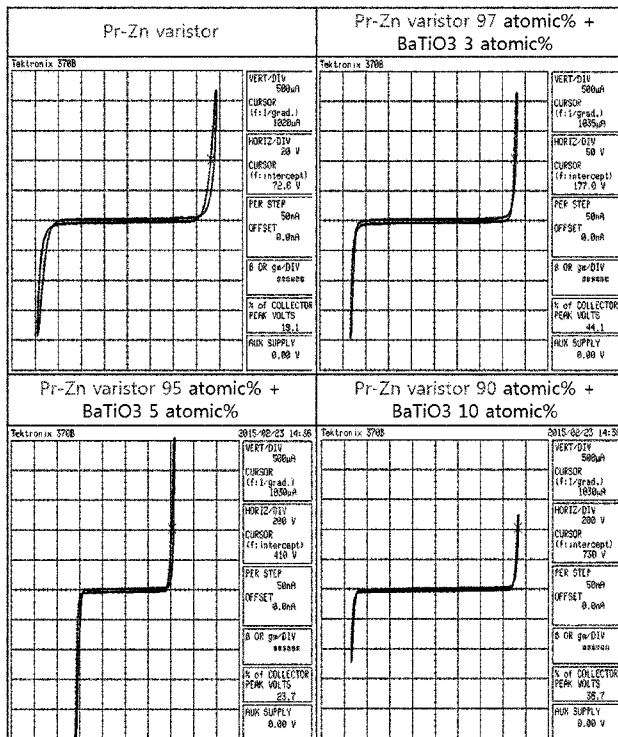


- (51) 국제특허분류:  
C04B 35/453 (2006.01) H01C 7/112 (2006.01)  
C04B 35/468 (2006.01) H01C 7/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004760
- (22) 국제출원일: 2016년 5월 4일 (04.05.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2015-0062712 2015년 5월 4일 (04.05.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 아모텍 (AMOTECH CO., LTD.)  
[KR/KR]; 405-846 인천시 남동구 남동서로 380, 남동  
공단 5블록 1로트 (남촌동), Incheon (KR).
- (72) 발명자: 이승철 (LEE, Seung Chul); 406-775 인천시 연  
수구 청능대로 124, 111 동 704호 (동춘동, 금호동아아  
파트), Incheon (KR). 강승진 (KANG, Seung Jin); 403-  
858 인천시 부평구 부평대로 167번길 43, 2동 1207호  
(청천동, 삼익아파트), Incheon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 이룸리온 (ERUUM & LEEON IP  
LAW FIRM); 06575 서울시 서초구 사평대로 108 3층  
(반포동), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,  
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,  
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,  
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,  
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,  
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의  
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: VARISTOR CERAMIC AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭 : 바리스터 세라믹 및 이의 제조방법



(57) Abstract: Provided is varistor ceramic. The varistor ceramic according to one embodiment of the present invention comprises praseodymia-based zinc oxide and barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), wherein the the atomic percent ratio of praseodymia-based zinc oxide and barium titanate is 88-99:12-1. Accordingly, the present invention improves ESD tolerance, has superb electrostatic capacity, and can exhibit stability in a heterojunction.

(57) 요약서: 바리스터 세라믹이 제공된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 바리스터 세라믹은 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 포함하고, 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨의 원자백분율 비가 88~99:12~1이 되도록 포함되어 구현된다. 이에 의하면, ESD 내성이 향상되고, 정전용량이 우수하며, 이중접합시 안정성을 나타낼 수 있다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 공개:  
국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를  
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

## 명세서

### 발명의 명칭: 바리스터 세라믹 및 이의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 바리스터 세라믹 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 ESD 내성이 향상되고, 정전용량이 우수하며, 이종접합시 안정성을 나타낼 수 있는 바리스터 세라믹 및 이의 제조방법에 대하여 제공한다.

#### 배경기술

- [2] 현대의 정보기술(IT) 산업은 반도체 산업의 발달에 힘입어 나날이 진보하고 있으며, 전기, 전자, 정보통신 장치는 고집적화되는 전자정보통신소자를 이용함으로써 외형적으로는 경박단소화되고 기능적으로는 복합화, 다기능성을 추구하는 방향으로 첨단화되어가고 있다.
- [3] 반면에 전자정보통신소자의 고집적화는 과도 상황에서 더욱 민감하게 반응할 가능성을 야기하는데, 이는 시스템 전체의 신뢰성 확보에 치명적인 약점으로 작용할 수 있다. 이런 과도 상황을 일으키는 원인으로는 번개나 낙뢰, 핵전자기파, 고에너지 스위칭 또는 정전방전(ESD) 등을 들 수 있으며, 그 중 전자회로 보호를 위해 가장 우선적으로 고려해야 하는 것은 정전방전(ESD)과 유도성 부하(inductive loads)의 두 가지를 꼽을 수 있다. 이러한 이유로 전자정보통신소자의 고집적화와 발맞추어 과도 상황으로부터 전자회로를 보호하기 위한 다양한 방법들이 강구되어 왔는데, 성능 및 경제성 측면에서 최적의 방법은 써지(surge) 보호소자의 사용이라 할 수 있다.
- [4] 이 중에서도 산화아연 바리스터(ZnO Varistor)는 전자장치를 포함한 피보호기의 전단에서 인입된 이상 전압, 전류 및 에너지, 즉 써지를 접지로 방출시켜 피보호기를 보호하는 써지 보호소자로서, 소자 단독으로 사용되거나 또는 모듈화되어 산업 전반에 광범위하게 사용되고 있다. 다결정성 세라믹스인 산화아연 바리스터는 산화아연 결정립쌍의 입계가 인가전압에 따라 선택적으로 절연성 또는 도전성으로 변환되어 비선형적인 전압-전류 특성(nonlinear electrical behavior)을 나타냄으로써 써지 흡수 능력을 가지는 것을 특징으로 한다.
- [5] 즉, 산화아연 바리스터는 전압에 따라 저항이 변화하는 비선형 저항체로서 피보호기에 병렬로 결선되어 평상시에는 고임피던스를 나타내는 절연체로 동작하다가 고에너지 침입시에는 저항이 급격히 감소함으로써 마치 단락된 것과 같이 동작하여 고에너지를 방전시킴으로써 피보호기를 보호하게 된다.
- [6] 세라믹스의 대부분을 차지하는 산화아연에 비선형성 유발산화물과 특성 개선용 산화물을 미량 첨가하여 제조된 산화아연 바리스터는 비선형성 유발산화물의 종류에 따라 여러 가지로 분류되며, 가장 일반적이고, 대표적인 것으로 비스무스(Bi)계이며, 그 다음으로 프라세오디뮴(Pr)계가 있다. 바리스터의 재료 조성계 중 ZnO-Bi계 재료나 ZnO-Pr계 재료로 형성된 ZnO계

바리스터는, SiC계 바리스터나 SrTiO<sub>3</sub>계 바리스터에 비해서 전압 비선형성이 뛰어나고 서지(serge) 전류내량이 양호하기 때문에, 서지 전류에서 전자기기를 보호하는 능력이 우수하여 서지 방호(防護)소자의 재료로 많이 사용되고 있다.

- [7] 그러나 상기 ZnO-Bi계 바리스터는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, Co, Ni, Cr, glass frit, Al, K 등의 성분으로 구성되는데, 상기 Bi<sub>2</sub>O 성분은 ESD(Electro-Static Discharge) 내성이 약하기 때문에, 이를 포함하는 ZnO-Bi계 바리스터도 ESD 특성이 좋지 못한 단점을 갖는다. 또한, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분은 발암물질로 분류되어 농도가 규제되고 있기 때문에, 이를 포함하는 ZnO-Bi계 바리스터는 제조가 자유롭지 못한 단점을 갖는다. 또한, ZnO-Pr계 바리스터는 전압 비선형성은 양호하나, ZnO-Bi계 바리스터에 비해서 누설전류가 크다는 결점이 있으며, 귀금속 계열의 원료인 Pr계 성분을 포함하고 있어 고온소결(1200°C 이상)이 요구되고, 고가의 성분(Pd 등)을 다량 사용하므로 제조 단가가 높다는 단점이 있다.

- [8] 한편, 최근에 전자기기의 경박 단소화 및 고기능화 추세에 따른 전자부품의 표면실장화(SMD, Surface-Mount Device)화 및 소형화에 의하여 고밀도 실장이 급속히 진행되고 있다. SMD화된 전자제품에서 회로의 신호 속도는 수백 MHz 내지 수 GHz 이므로 이와 같은 빠른 신호속도에서는 신호지연을 방지하기 위해서 바리스터의 정전용량을 상당히 낮출 필요성도 있다.

- [9] ZnO형 바리스터의 경우 수백에 이르는 높은 비유전율을 갖기 때문에, 작은 정전용량을 갖기 위해서는 전극면적을 상당히 감소시켜야 한다. 그러나, 작은 정전용량을 갖도록 전극면적을 감소시키면 서지저항이 감소되는 결과를 초래하며, 바리스터 제조 공정도 상당히 까다로워지는 문제가 초래된다. 따라서, 저유전율을 갖는 ZnO형 바리스터의 필요성이 대두되고 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 점을 감안하여 안출된 것으로, ESD 내성이 향상되고, 정전용량이 우수하며, 이중접합시 안정성을 나타낼 수 있는 바리스터 세라믹 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

### 과제 해결 수단

- [11] 상술한 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨(BaTiO<sub>3</sub>)을 포함하고, 프라세오디미아계 산화아연에 대한 티탄산바륨의 원자백분율 비가 88 ~ 99: 1 ~ 12 인 바리스터 세라믹을 제공한다.
- [12] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 프라세오디미아계 산화아연은 ZnO, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하고, 상기 프라세오디미아계 산화아연의 총 중량을 기준으로 ZnO 90 ~ 92 중량%, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 0.3 ~ 0.5 중량%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2 ~ 3 중량% 및 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3 ~ 0.5 중량%를 포함할 수 있다.
- [13] 또한, 상기 바리스터 세라믹은 1300 ~ 1400°C에서 소결될 수 있다.
- [14] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 커브

- 트레이서(curve tracer)로 측정시, 1 mA에서 항복 전압이 100 ~ 800 V일 수 있다.
- [15] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 1kHz에서의 정전용량은 50 ~ 400 pF이고, 유전율은 500 ~ 3000 일 수 있다.
- [16] 본 발명의 바람직한 일실시예에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 1 MHz에서의 정전용량이 50 ~ 300 pF이고, 유전율이 500 ~ 2500 일 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 바리스터 세라믹을 포함하는 박막을 제공한다.
- [18] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 박막은 캐패시터층과 이종접합할 수 있다.
- [19] 또한, 본 발명은 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 88 ~ 99: 1 ~ 12의 원자비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 1단계; 상기 혼합물을 분쇄 및 여과하고 이를 건조하는 2단계; 상기 건조된 혼합물을 분쇄 및 여과하여 분말화하는 3단계; 상기 분말화된 혼합물에 PVB(polyvinyl butyral) 분말을 첨가한 후 과립화하는 4단계; 및 상기 과립화된 혼합물을 가압성형한 후 소결하는 5단계;를 포함하는 바리스터 세라믹의 제조방법을 제공한다.
- [20] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 2단계에서 건조는 70°C ~ 90°C에서 1 ~ 3 시간 동안 수행할 수 있다.
- [21] 또한, 상기 3단계에서 분말화된 혼합물에 대하여 PVB(polyvinyl butyral) 분말을 5 ~ 10 중량%로 혼합할 수 있다.
- [22] 또한, 상기 5단계의 소결은 1300 ~ 1400°C에서 수행할 수 있다.

### 발명의 효과

- [23] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹은 ESD 내성이 매우 뛰어나며, 정전용량이 우수하고, 이종접합시 안정성을 나타낼 수 있다. 또한, 전자기기의 경박단소형화 추세에 따라서 소형화된 칩으로 구현되어도 유입되는 고전압의 서지전압에 대하여 내성을 가질 수 있음에 따라서 각종 전자기기 등에 널리 응용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 몰드를 나타낸 이미지이다.
- [25] 도 2는 1200°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 표면을 관찰한 이미지이다.
- [26] 도 3은 1200°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 파단면을 관찰한 이미지이다.
- [27] 도 4는 1350°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 표면을 관찰한 이미지이다.
- [28] 도 5는 1350°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 파단면을 관찰한 이미지이다.
- [29] 도 6은 비교예 3 ~ 6의 항복전압을 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 7은 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2의 항복전압을 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 8은 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2의 유전율을 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 이하, 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 부가한다.
- [33] 본 발명은 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 포함하고, 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산바륨의 원자백분을 비가 88 ~ 99: 12 ~ 1인 바리스터 세라믹을 제공한다. 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [34] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹은 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산바륨( $\text{BaTiO}_3$ )이 본 발명에 따른 특징의 비율로 혼합됨으로써 정전기(ESD, electrostatic discharge) 내성이 향상되고, 정전용량이 우수하며, 이중접합시 안정성을 나타낼 수 있는 효과가 있다.
- [35] 이때, 상기 프라세오디미아계 산화아연에 대한 티탄산바륨의 원자백분을 비가 88 ~ 99: 12 ~ 1인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90 ~ 96: 10 ~ 4인 것이 좋다. 상기 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산바륨의 원자백분을 비가 99: 1을 초과하는 경우 제조되는 바리스터 세라믹의 유전율 및 항복전압은 모조성과 유의적인 차이가 없는 문제점이 있고, 88:12 미만인 경우 소결성이 저하되어 일정 이상의 소결밀도를 나타내지 못하여 칩 형태로 제작시 쉽게 부서질 수 있는 문제점이 있다.
- [36] 이때, 상기 프라세오디미아계 산화아연은 일반적으로 구입 또는 제조할 수 있는 것이라면 사용가능하며 특별히 한정되지 않으나 바람직하게는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 포함하고, 상기 프라세오디미아계 산화아연의 총 중량을 기준으로  $\text{ZnO}$  90 ~ 92 중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.3 ~ 0.5 중량%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  2 ~ 3 중량% 및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.3 ~ 0.5 중량%를 포함할 수 있고, 이를 통하여 본 발명이 목적하는 물성을 보다 용이하게 발현할 수 있다.
- [37] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 1300 ~ 1400°C에서 소결된 것일 수 있다. 상기 바리스터 세라믹이 1300°C 미만의 온도에서 소결되는 경우 바리스터 특성을 상실할 수 있는 문제점이 있고, 1400°C를 초과하는 온도에서 소결되는 경우 바리스터의 기능이 저하되고 누설전류가 증가할 수 있는 문제점이 있다.
- [38] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 커브 트레이서(curve tracer)로 측정시, 1 mA에서 항복 전압이 100 ~ 800 V일 수 있고, 바람직하게는 1 mA에서 항복 전압이 500 ~ 800 V를 나타낼 수 있다.
- [39] 또한, 상기 바리스터 세라믹은 1kHz에서의 정전용량은 50 ~ 400 pF이고, 유전율은 500 ~ 3000일 수 있고, 1MHz에서의 정전용량은 50 ~ 300 pF이고, 유전율은 500 ~ 2500일 수 있다.
- [40] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹은 상기와 같은 물성을 나타낼 수 있어 다양한

범위의 전압 및 정전용량을 나타내도록 제조할 수 있다. 또한, 비교적 간단한 첨가방식을 적용하여 동일 조성을 기초로 다양한 전기적 특성을 인위적으로 제어할 수 있는 효과를 나타낼 수 있다.

[41] 또한, 본 발명은 상기의 바리스터 세라믹을 포함하는 박막을 제공한다. 상기 박막은 캐패시터층과 이중접합하여 원하는 특성에 맞게 적절한 위치에 배치함으로써 원하는 특성을 구현할 수 있도록 유전율 및 전압을 조절할 수 있다.

[42]

[43] 또한, 본 발명은 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 88 ~ 99: 12 ~ 1의 원자비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 1단계; 상기 혼합물을 분쇄 및 여과하고 이를 건조하는 2단계; 상기 건조된 혼합물을 분쇄 및 여과하여 분말화하는 3단계; 상기 분말화된 혼합물에 PVB(polyvinyl butyral) 분말을 첨가한 후 과립화하는 4단계; 및 상기 과립화된 혼합물을 가압성형한 후 소결하는 5단계;를 포함하는 바리스터 세라믹의 제조방법을 제공한다. 이하, 본 발명을 단계별로 보다 상세하게 설명한다.

[44] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 제조방법에 있어서, 상기 1단계는 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 88 ~ 99: 12 ~ 1의 원자비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계로서, 상기 혼합물에 있어서, 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨의 원자백분율 비가 88 ~ 99: 12 ~ 1인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 90 ~ 96: 10 ~ 4인 것이 좋다. 상기 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨의 원자백분율 비가 99: 1을 초과하는 경우 제조되는 바리스터 세라믹의 유전율 및 항복전압은 모조성과 유의적인 차이가 없는 문제점이 있고, 88: 12 미만인 경우 소결성이 저하되어 일정 이상의 소결밀도를 나타내지 못하여 칩 형태로 제작시 쉽게 부서질 수 있는 문제점이 있다.

[45] 또한, 상기 프라세오디미아계 산화아연은 일반적으로 구입 또는 제조할 수 있는 것이라면 사용가능하며 특별히 한정되지 않으나 바람직하게는  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 포함하고, 상기 프라세오디미아계 산화아연의 총 중량을 기준으로  $\text{ZnO}$  90 ~ 92 중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.3 ~ 0.5 중량%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  2 ~ 3 중량% 및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.3 ~ 0.5 중량%를 포함하여 본 발명이 목적하는 물성을 보다 용이하게 발현할 수 있다.

[46] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 제조방법에 있어서, 상기 2단계는 상기 혼합물을 분쇄 및 여과하고 이를 건조하는 단계로서, 상기 혼합물을 분말화하기 위하여 혼합물을 밀링을 통해 분쇄할 수 있다. 이때, 상기 2단계에서 건조는 70°C ~ 90°C에서 1 ~ 3 시간 동안 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 80°C ~ 90°C에서 2 ~ 3 시간 동안 수행하는 것이 좋다.

[47] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 제조방법에 있어서, 상기 3단계는 상기 건조된 혼합물을 분쇄 및 여과하여 분말화하는 단계로, 상기 분쇄는 막자사발을

통해 수행할 수 있고 여과는 표준망체를 통해 수행할 수 있다.

- [48] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 제조방법에 있어서, 상기 4단계는 상기 분말화된 혼합물에 PVB(polyvinyl butyral) 분말을 첨가한 후 과립화하는 단계로서, 이때 상기 4단계에서 분말화된 혼합물에 대하여 PVB(polyvinyl butyral) 분말을 5 ~ 10 중량%로 혼합할 수 있고, 바람직하게는 5 ~ 8 중량%인 것이 좋다. 상기 PVB는 일축가압 성형시 원하는 형태 유지 및 각 원료간의 접착성을 확보하기 위한 목적으로 도입되는 것으로 5 중량% 미만으로 도입되는 경우 일축가압 성형 후에 모서리 부분이 깨지거나 뭉그러지는 문제점이 있고, 10 중량%를 초과하여 도입되는 경우 지나친 접착력으로 인해 성형몰드와 탈락이 어렵고 과도한 부피증가로 인해 소결성이 떨어지는 문제점이 있다.

- [49] 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 제조방법에 있어서, 상기 5단계는 상기 과립화된 혼합물을 가압성형한 후 소결하는 단계로서, 상기 소결 온도를 통해 본 발명에 따른 바리스터 세라믹의 전기적 특성이 조절될 수 있다. 상기 5단계의 소결은 1300 ~ 1400°C에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 1340 ~ 1400°C에서 수행되는 것이 좋다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [50] 이하, 본 발명을 하기 실시예들을 통해 보다 상세하게 설명한다. 하기 실시예들은 본 발명을 예시하기 위하여 제시된 것일 뿐 본 발명의 권리범위가 하기 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다.

- [51] [실시예]

- [52] 실시예 1. 바리스터 세라믹의 제조

- [53] (1) ZnO(90~92중량%),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (0.3~0.5중량%),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (2~3중량%),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (0.3~0.5중량%)를 혼합한 후 800°C에서 2시간 동안 하소하여 준비한 프라세오디미아계 산화아연 및 페로브스카이트 산화물인 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 250 ml 용량의 플라스틱 병에 97:3의 원자비율로 혼합하였다.

- [54] (2) 상기 혼합물에  $\text{ZrO}_2$  분말을 도입한 후 밀링기(milling M/C)에 24시간, 250 rpm의 속도로 볼밀 분쇄를 수행하였다. 상기 볼밀 분쇄를 통해 혼합물을 제조하고, 이를 회수하여 200 mesh의 체로 여과하여 걸러진 슬러리에 대하여 전기오븐으로 80°C에서 2시간 동안 건조하였다.

- [55] (3) 건조된 분말을 막자 사발을 이용하여 분쇄한 후 표준망체(ASTM mesh No.500 = 25 $\mu\text{m}$ )를 사용하여 걸러내었다.

- [56] (4) 상기 혼합물에 대하여 6 중량%의 PVB를 혼합하였고, 이를 플라스틱 주걱 및 표준망체(ASTM mesh No.325 = 45 $\mu\text{m}$ )를 사용하여 과립화하였다.

- [57] (5) 상기 과립물을 직경 8.5 성형 몰드에 일정량 계량하여 투입한 후, 1000 kg/cm<sup>3</sup>의 압력을 가하여 일축가압 성형을 실시하였다. 성형이 완료되면 두께를 측정한 후 소결로에 장입하고, 이를 1350 °C에서 4시간 동안 소결하여 바리스터 세라믹을 제조하였다.



[58]

[59] 실시예 2. 바리스터 세라믹의 제조

[60] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨을 95:5의 원자비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[61]

[62] 비교예 1. 바리스터 세라믹의 제조

[63] 프라세오디미아계 산화아연만을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[64]

[65] 비교예 2. 바리스터 세라믹의 제조

[66] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨을 90:10의 원자비율로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[67]

[68] 비교예 3. 바리스터 세라믹의 제조

[69] 프라세오디미아계 산화아연만을 사용하고, 1200°C에서 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[70]

[71] 비교예 4. 바리스터 세라믹의 제조

[72] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨을 97:3의 원자비율로 혼합하고, 1200°C에서 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[73]

[74] 비교예 5. 바리스터 세라믹의 제조

[75] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨을 95:5의 원자비율로 혼합하고, 1200°C에서 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[76]

[77] 비교예 6. 바리스터 세라믹의 제조

[78] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨을 90:10의 원자비율로 혼합하고, 1200°C에서 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 바리스터 세라믹을 제조하였다.

[79]

[80] [실험예]

[81] 실험예 1. 바리스터 세라믹의 전기적 특성 분석

[82] 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 6에서 제조한 바리스터 세라믹의 두께 및 직경을 측정 후, 이를 통해 밀도를 측정하였다. 또한, 상기 바리스터 세라믹의 앞 뒷면에 각각 전극인쇄를 실시한 후 전극 소부를 실시하였고, 전극 소부가

완료되면 이를 회수하여 커브 트레이서(programmable curve tracer, Tektronix 370B)를 이용하여 항복 전압, 누설 전류 및 유전 특성을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 하기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 6의 항복전압을 도 6 및 도 7에 나타내었고, 유전율을 하기 도 8에 나타내었다.

[83] 이때, 측정불가로 나타낸 항복전압은 커브트레이서의 측정한계전압인 2000 V를 초과한 것을 나타낸다.

[84] [표1]

|           | Pr-Zn:<br>SrTiO<br>3 | 밀도(g/<br>cm <sup>3</sup> ) | Vn       | V/mm   | IL    | Cp(pF@<br>1kHz) | 유전<br>율(1kHz<br>) | Cp(pF<br>@1MHz) | 유전율<br>(1MHz) |
|-----------|----------------------|----------------------------|----------|--------|-------|-----------------|-------------------|-----------------|---------------|
| 실시<br>예 1 | 97 : 3               | 5.34                       | 555.8    | 512.81 | 7.77  | 39.56           | 327.64            | 29.66           | 245.65        |
| 실시<br>예 2 | 97 : 5               | 5.47                       | 808.4    | 782.77 | 0.52  | 53.68           | 408.08            | 40.78           | 309.66        |
| 비교<br>예 1 | 100 :<br>0           | 5.27                       | 59       | 52     | 38.04 | 1195.9          | 9269.7<br>5       | 476             | 3713.38       |
| 비교<br>예 2 | 90 :<br>10           | 5.34                       | 측정불<br>가 | -      | -     | 8.72            | 69.4              | 7.86            | 62.56         |
| 비교<br>예 3 | 100 :<br>0           | 5.24                       | 1093     | 1066   | 0.12  | 23.54           | 164.09            | 13.34           | 93            |
| 비교<br>예 4 | 97 : 3               | 5.4                        | 측정불<br>가 | -      | -     | 3.57            | 23.88             | 2.48            | 16.6          |
| 비교<br>예 5 | 95 : 5               | 5.39                       | 측정불<br>가 | -      | -     | 3.59            | 26.31             | 2.56            | 18.73         |
| 비교<br>예 6 | 90 :<br>10           | 5.23                       | 측정불<br>가 | -      | -     | 5.14            | 36.14             | 4.08            | 28.69         |

[85] 상기 표 1에 따르면, 상기 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨의 원자백분율 비가 88 ~ 99 : 12 ~ 1의 범위를 만족하는 실시예 1 ~ 2의 경우, 항복 전압이 100 ~ 800 V이고 1kHz에서의 정전용량은 10 ~ 60 pF이고, 유전율은 500 ~ 3000 인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 1MHz에서는 정전용량이 50 ~ 300 pF이고, 유전율이 500 ~ 2500 인 것을 확인할 수 있었다. 그러나 상기 범위를 벗어나는 비교예 1 ~ 2의 경우 1kHz 및 1MHz에서 유전율이 현저히 감소하거나 현저히 증가하며, 항복 전압이 100V이하의 현저히 낮은 수치를 나타내거나 2000 V를 넘어 측정이 불가능하여 바리스터의 기능을 상실하는 문제점을 나타내었다.

[86] 또한, 비교예 3 ~ 6은 1200°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹으로서,

바리스터 특성이 사라지는 문제가 있으나 항복 전압이 현저히 높아 절연체로서 사용가능하다.

[87]

[88]     **실험예 2. 바리스터 세라믹의 미세구조 관찰**

[89]     상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 6에서 제조한 바리스터 세라믹의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 하기 도 2 ~ 5에 나타내었다. 이때, 하기 도 2는 1200°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 표면을 관찰한 이미지이고, 도 3은 1200°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 파단면을 관찰한 이미지이다. 도 4는 1350°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 표면을 관찰한 이미지이고, 도 5는 1350°C에서 소결하여 제조한 바리스터 세라믹의 파단면을 관찰한 이미지이다.

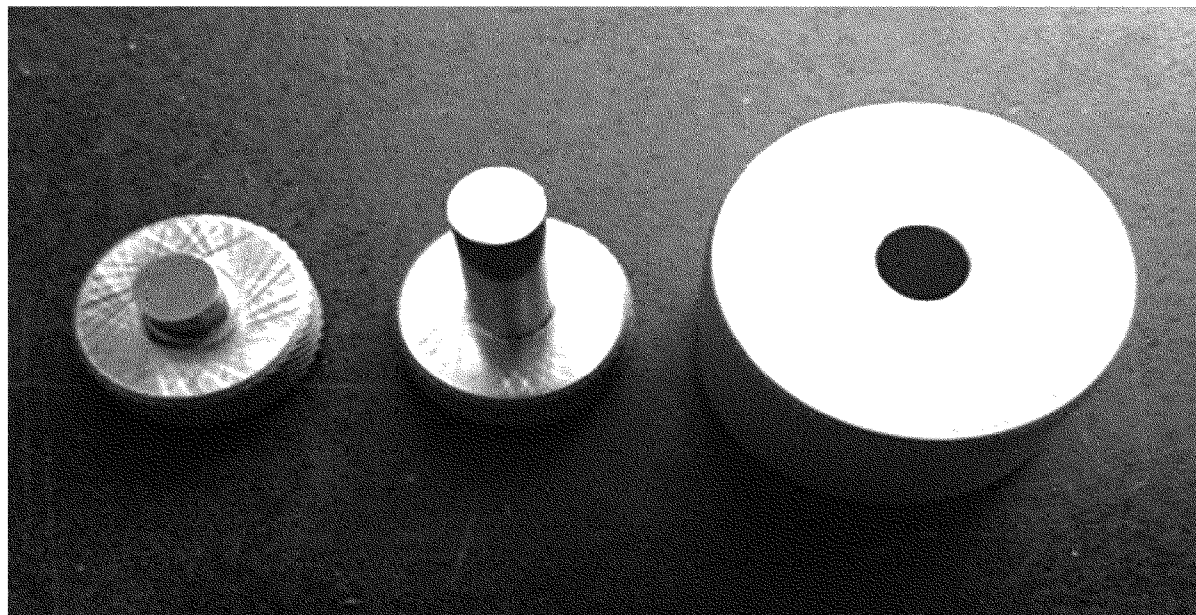
[90]     하기 도 2 ~ 5에 따르면, 티탄산 바륨의 함량이 증가할수록 미세입자의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해 바리스터 세라믹에 포함되는 티탄산 바륨의 함량에 따라 미세구조가 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

## 청구범위

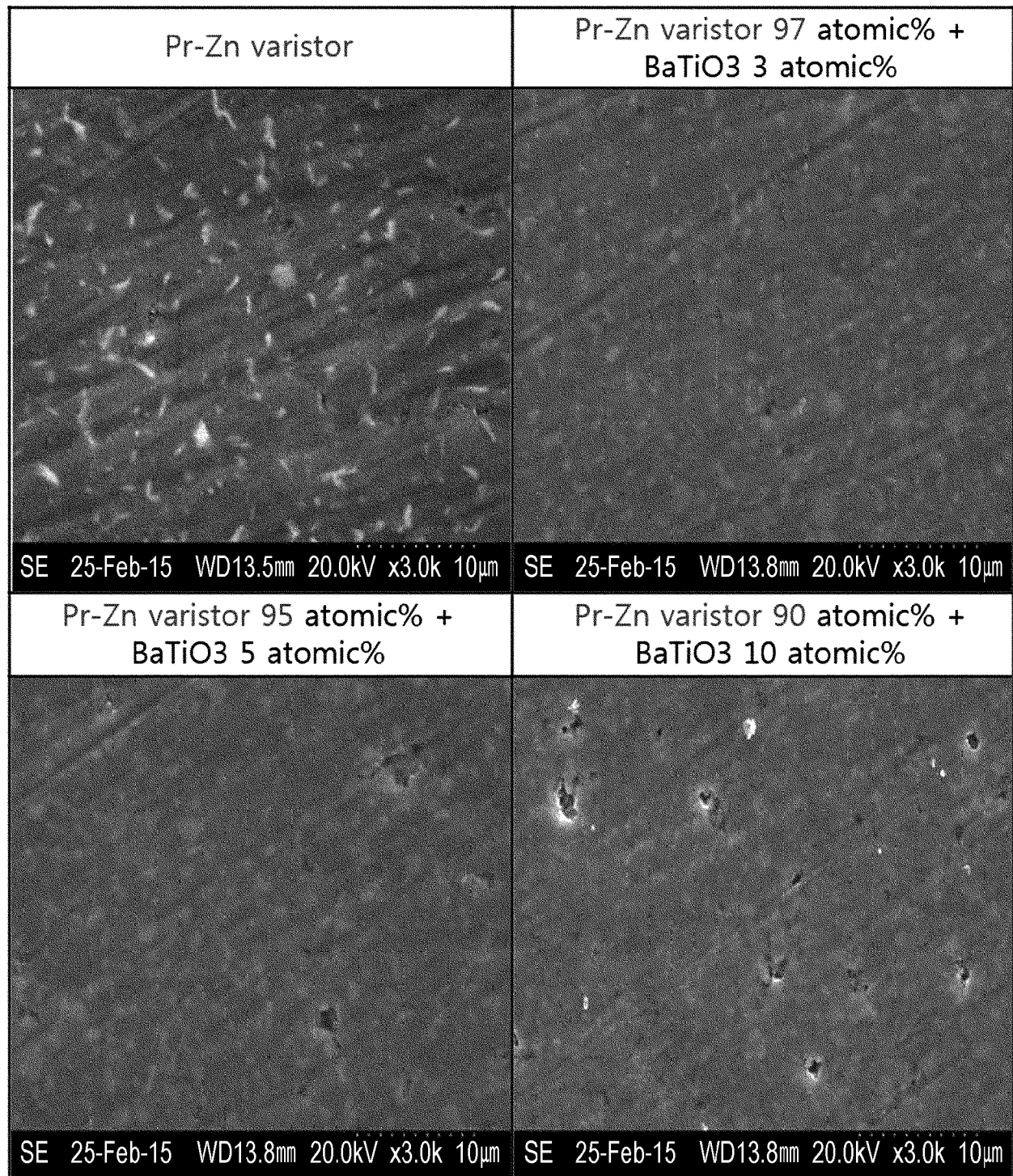
- [청구항 1] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 포함하고, 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨의 원자백분율 비가 88 ~ 99: 12 ~ 1 인 바리스터 세라믹.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 프라세오디미아계 산화아연은  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 포함하고, 상기 프라세오디미아계 산화아연의 총 중량을 기준으로  $\text{ZnO}$  90 ~ 92 중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.3 ~ 0.5 중량%,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  2 ~ 3 중량% 및  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  0.3 ~ 0.5 중량%를 포함하는 바리스터 세라믹.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 1300 ~ 1400°C에서 소결된 것인 바리스터 세라믹.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 커브 트레이서(curve tracer)로 측정시, 1 mA에서 항복 전압이 100 ~ 800 V인 바리스터 세라믹.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 1kHz에서의 정전용량은 50 ~ 400 pF이고, 유전율은 500 ~ 3000인 바리스터 세라믹.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 바리스터 세라믹은 1 MHz에서의 정전용량이 50 ~ 300 pF이고, 유전율이 500 ~ 2500 인 것을 특징으로 하는 바리스터 세라믹.
- [청구항 7] 제 1 항에 따른 바리스터 세라믹;을 포함하는 박막.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 박막은 캐패시터층과 이중접합 하는 박막.
- [청구항 9] 프라세오디미아계 산화아연 및 티탄산 바륨( $\text{BaTiO}_3$ )을 88 ~ 99: 1 ~ 12 의 원자비율로 혼합하여 혼합물을 제조하는 1단계; 상기 혼합물을 분쇄 및 여과하고 이를 건조하는 2단계; 상기 건조된 혼합물을 분쇄 및 여과하여 분말화하는 3단계; 상기 분말화된 혼합물에 PVB(polyvinyl butyral) 분말을 첨가한 후 과립화하는 4단계; 및 상기 과립화된 혼합물을 가압성형한 후 소결하는 5단계;를 포함하는 바리스터 세라믹의 제조방법.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 2단계에서 건조는 70°C ~ 90°C에서 1 ~ 3 시간 동안 수행되는 바리스터 세라믹의 제조방법.
- [청구항 11] 제 9 항에 있어서, 상기 3단계에서 분말화된 혼합물에 대하여 PVB(polyvinyl butyral) 분말을

- 5 ~ 10 중량%로 혼합하는 바리스터 세라믹의 제조방법.
- [청구항 12] 제 9 항에 있어서,  
상기 5단계의 소결은 1300 ~ 1400°C에서 수행하는 바리스터 세라믹의 제조방법.

[도1]

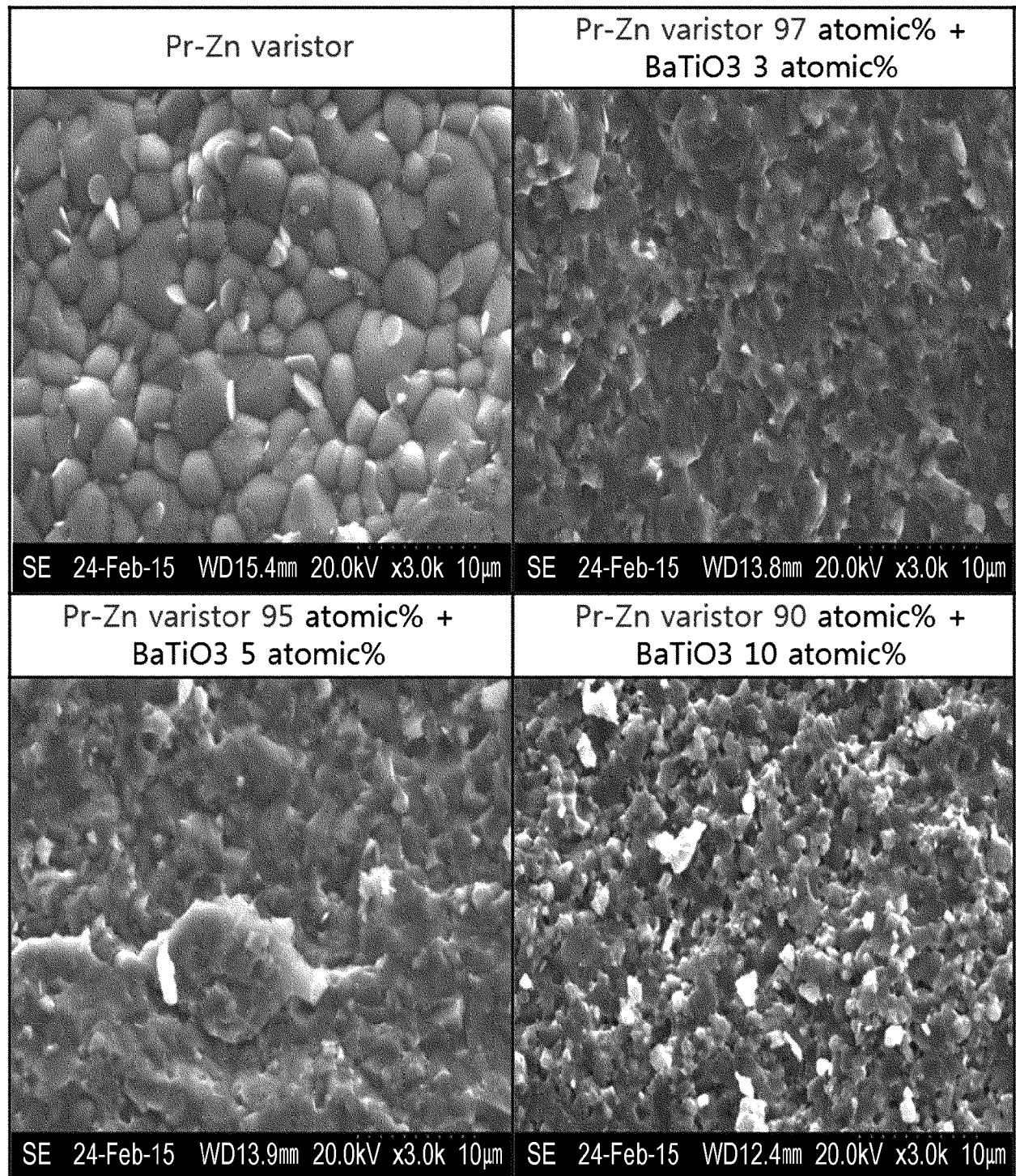


[도2]



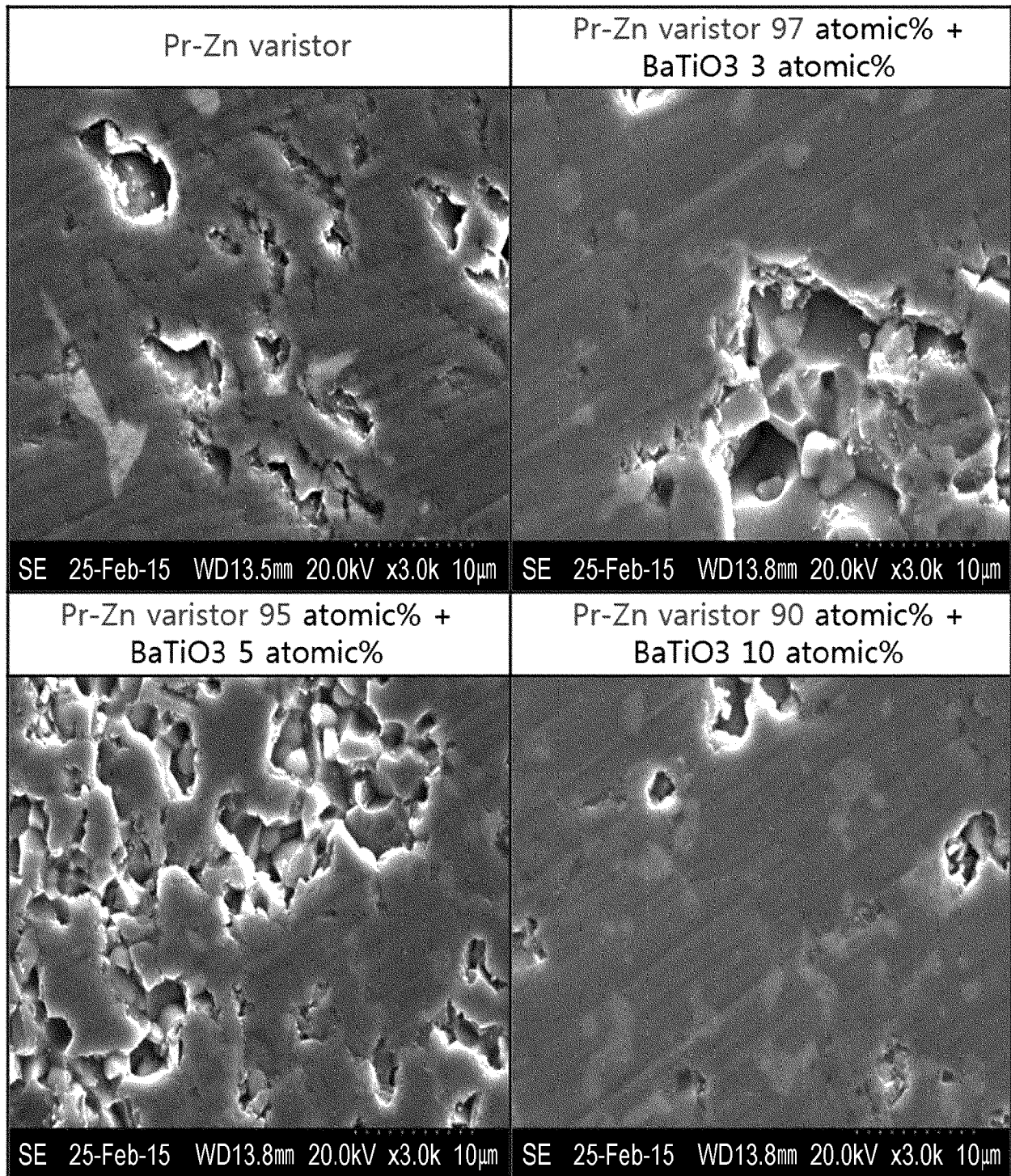


[도3]

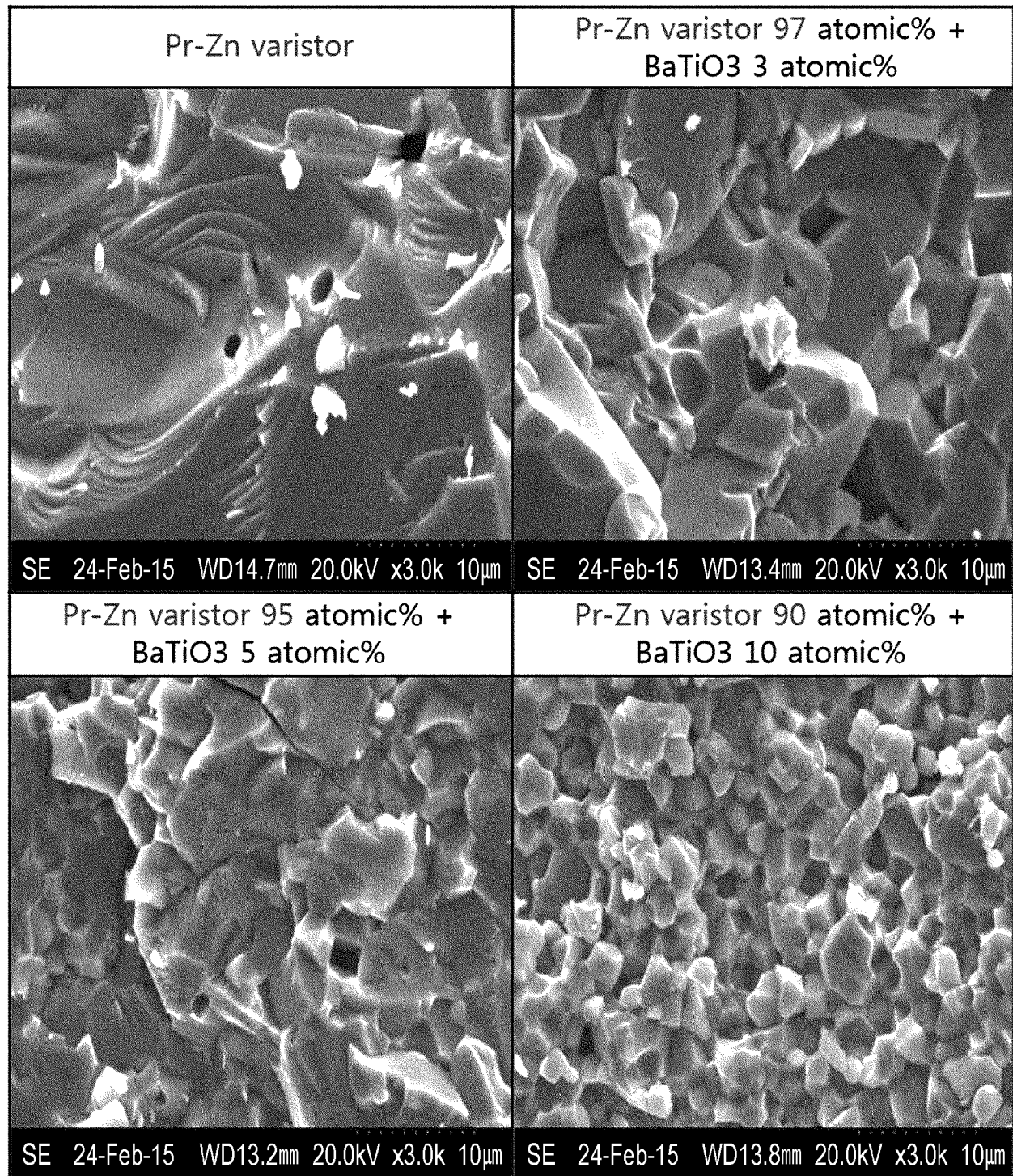




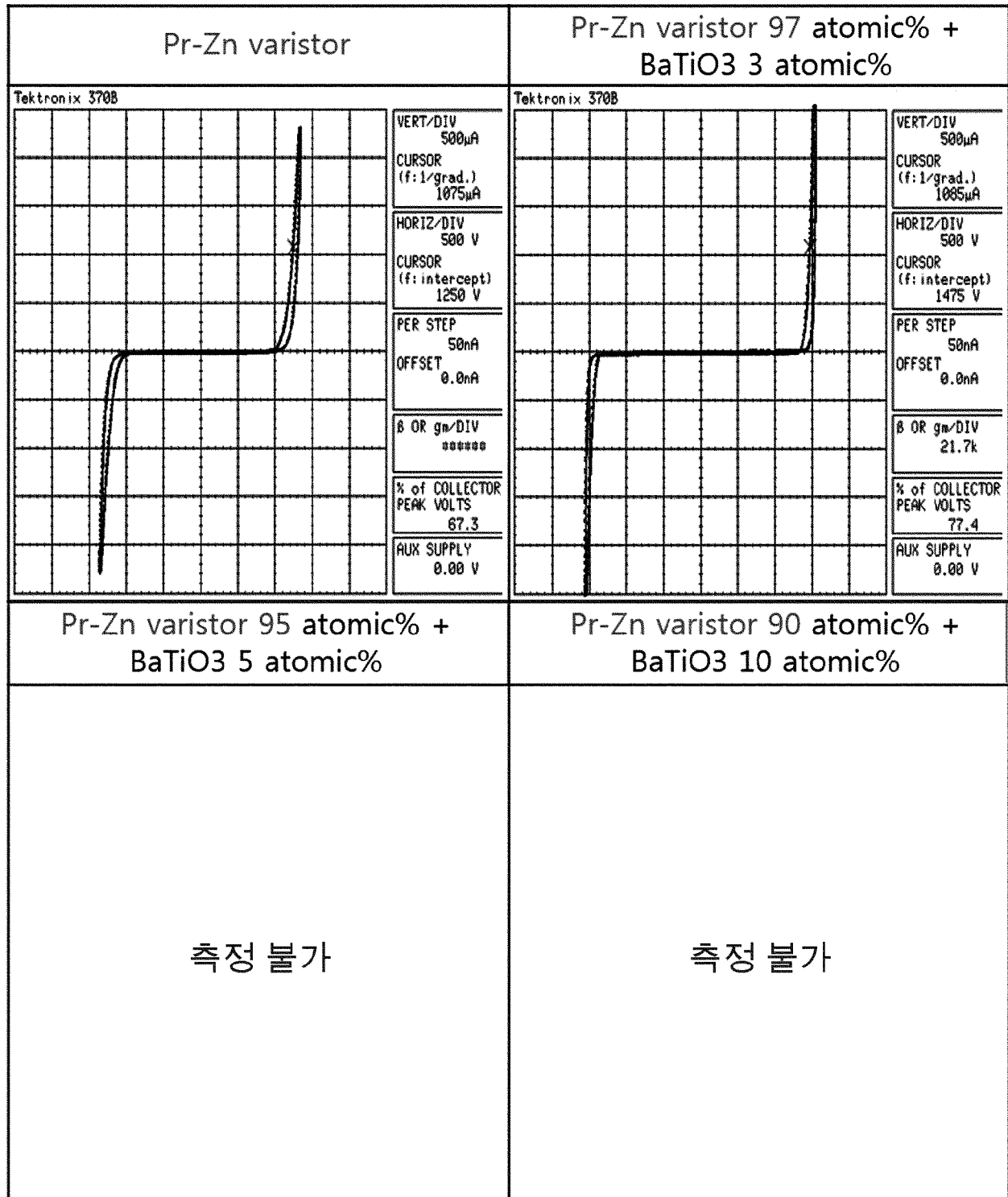
[도4]



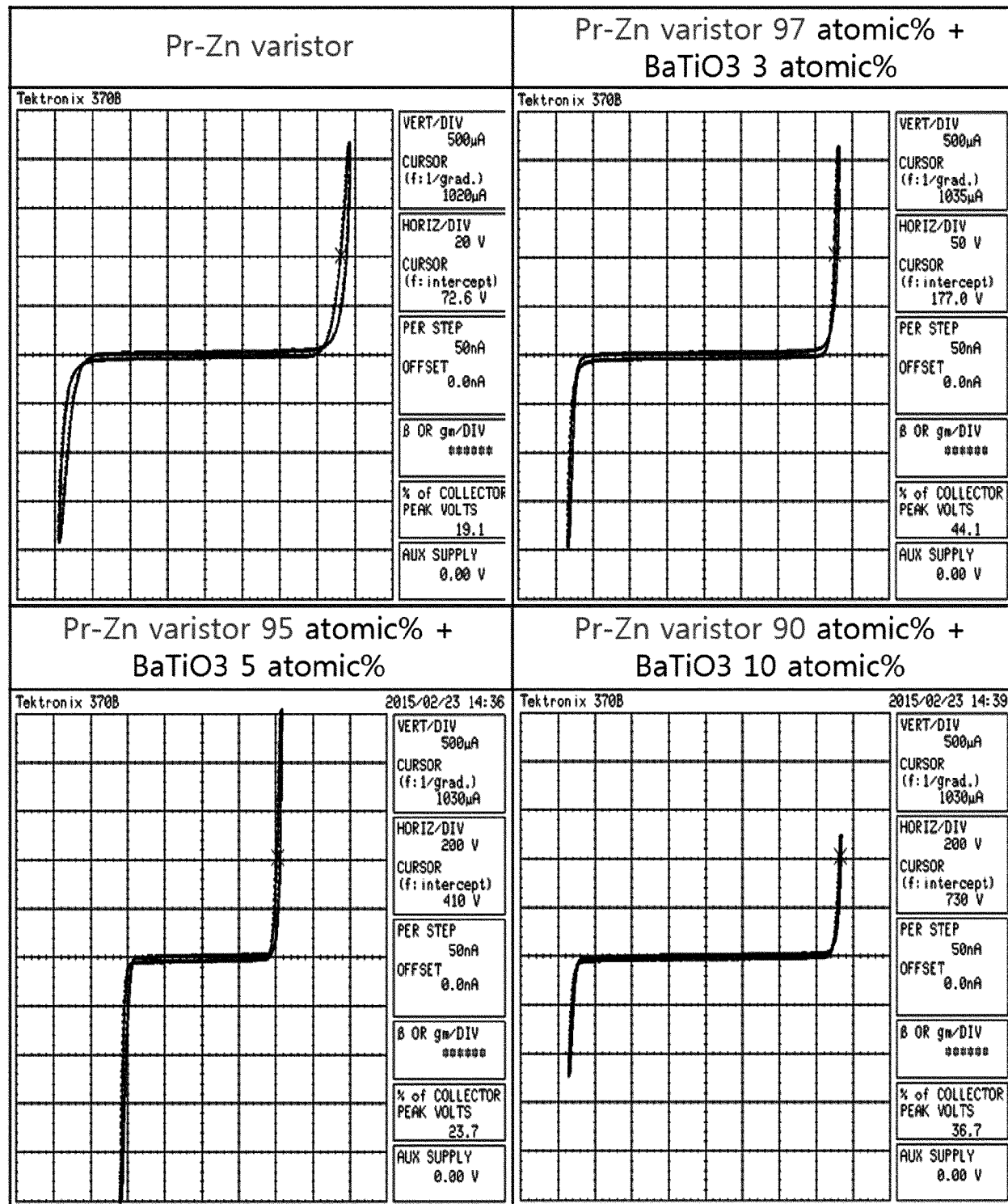
[도5]



[도6]



[도7]



[도8]

