

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5088029号
(P5088029)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.

H01C 7/10 (2006.01)

F1

H01C 7/10

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-188496 (P2007-188496)	(73) 特許権者	000003067
(22) 出願日	平成19年7月19日(2007.7.19)		T D K株式会社
(65) 公開番号	特開2009-26954 (P2009-26954A)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(43) 公開日	平成21年2月5日(2009.2.5)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成22年2月15日(2010.2.15)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657
			弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100129296
			弁理士 青木 博昭
		(72) 発明者	松岡 大
			東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内
		審査官	右田 勝則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリスタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電圧非直線特性を発現する磁器組成物と、前記磁器組成物の少なくとも一部を挟むように配置された少なくとも二つの電極と、を備えており、

前記磁器組成物は、酸化亜鉛を主成分として含む第一相と、CaとSiとの酸化物からなり当該酸化物として CaSiO_3 又は Ca_2SiO_4 を含む第二相とが混在してなる混相を含んでおり、

前記磁器組成物の切断面において、該切断面に対する前記第二相の面積比が、 0.04 以上 0.38 以下の範囲であることを特徴とするバリスタ。

【請求項 2】

前記第一相が、希土類金属の酸化物を更に含んでいることを特徴とする請求項1に記載のバリスタ。

【請求項 3】

前記第一相に含まれる希土類金属の酸化物が、Prの酸化物であることを特徴とする請求項2に記載のバリスタ。

【請求項 4】

前記第一相が、Coの酸化物を更に含んでいることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のバリスタ。

【請求項 5】

前記第一相及び前記第二相は、それぞれ結晶粒の状態で存在していることを特徴とする

10

20

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のバリスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリスタに関する。

【背景技術】

【0002】

バリスタとして、電圧非直線特性を発現する磁器組成物と、当該磁器組成物の少なくとも一部を挟むように配置された少なくとも二つの電極と、を備えているものが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

10

【特許文献 1】特開 2002 - 246207 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

近年のデジタル信号の高速化及び通信速度の高速化に伴い、信号に対する影響の少ない低静電容量の積層チップバリスタが望まれている。

【0004】

そこで、本発明は、電圧非直線特性を良好に維持しつつ、低静電容量化を図ることが可能な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】

20

【0005】

本発明者等は、電圧非直線特性を良好に維持しつつ、低静電容量化を図り得るバリスタについて鋭意研究を行った結果、以下のような事実を見出した。

【0006】

一般に、バリスタの静電容量は、

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r (S / d) \quad \dots (1)$$

で表される。C は静電容量、 ε_0 は真空の誘電率、 ε_r は比誘電率、S は静電容量が発現する対向電極の面積、d は対向電極間の厚みを表している。酸化亜鉛を主成分として含むバリスタ、いわゆる酸化亜鉛系バリスタの場合、厚み d の取り扱いに注意を要する。酸化亜鉛系バリスタは、結晶粒界により特性が発現する。すなわち、粒界の抵抗と粒内の抵抗には、定常状態に於いて大きな差があり、粒界の抵抗は粒内のそれに比較してはるかに大きい。従って、ブレイクダウン電圧（立ち上がり電圧）を超えない定常状態では、印加された電界はほぼ全てが粒界にかかっている。したがって、上述した厚み d は、この点を考慮しなければならない。

30

【0007】

厚み d は、

$$d = n \cdot 2W \quad \dots (2)$$

で表される。n は対向電極と平行な粒界数、2W は 1 粒界の空乏層幅を表している。

【0008】

バリスタ電圧 V_{1mA} と粒界数 n との間には、

$$n = V_{1mA} / \varphi \quad \dots (3)$$

の関係が成立する。 φ は粒界のバリア高さで、1 粒界あたりのバリスタ電圧を代表する値である。

40

【0009】

ここで、式 (1) に、式 (2) と式 (3) を代入して、変形すると、

$$C \cdot V_{1mA} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot (\varphi \cdot S / 2W) \quad \dots (4)$$

となる。 φ と 2W とは、適正な電圧非直線特性のとき、ある一定の値（例えば、 $\varphi = 0.8 \text{ eV}$ 、 $2W = 30 \text{ nm}$ くらい）となるので、対向電極の面積 S が一定の場合、式 (4) は一定である。逆に言えば、適正な電圧非直線特性を維持したまま静電容量を低下させるには、対向電極の面積 S を小さくするのが効果的である。

50

【0010】

対向電極の面積 S を小さくする手法として、直接的に、対向電極の面積を小さくすることが考えられる。しかしながら、対向電極の面積を単純に小さくすると、結果的にエネルギー耐量やサージ耐量の低下を招き、電圧非直線特性や素子の信頼性等を低下させてしまう。したがって、エネルギー耐量やサージ耐量の低下を最小限に抑え、しかも静電容量を小さくするには、セラミックの微細構造を制御することが良いと考えられる。

【0011】

バリスタでは、酸化亜鉛を主成分として含む第一相が結晶粒の状態で存在し、この結晶粒間、すなわち結晶粒界において、静電容量が発現することとなる。したがって、第一相に対して酸化亜鉛以外の酸化物からなる第二相を導入し、第一相の結晶粒界の面積を小さくすることにより、発現する静電容量を低下させることが可能となる。このように、酸化亜鉛以外の酸化物からなる第二相を導入することにより、対向電極の面積を小さくすることなく、静電容量を小さくすることができる。

10

【0012】

かかる研究結果を踏まえ、本発明に係るバリスタは、電圧非直線特性を発現する磁器組成物と、磁器組成物の少なくとも一部を挟むように配置された少なくとも二つの電極と、を備えており、磁器組成物は、酸化亜鉛を主成分として含む第一相と、 Ca と Si との酸化物からなる第二相とが混在してなる混相を含んでいることを特徴とする。

【0013】

本発明に係るバリスタでは、磁器組成物は、酸化亜鉛を主成分として含む第一相と、 Ca と Si との酸化物（例えば、 $CaSiO_3$ や Ca_2SiO_4 等）からなる第二相とが混在してなる混相を含んでいるので、第一相の結晶粒界の面積が小さくなる。 Ca と Si との酸化物は、酸化亜鉛に比して誘電率が小さく、電圧非直線特性の発現を阻害するものでもない。これらの結果、磁器組成物に発現することとなる静電容量を小さくすることができる。

20

【0014】

ところで、第二相を、酸化亜鉛を含む主成分と Si とが反応して合成される酸化物（例えば、 Zn_2SiO_4 ）にて構成することによっても、第一相の結晶粒界の面積が小さくなり、磁器組成物に発現することとなる静電容量を小さくすることが可能である。しかしながら、 Zn と Si との酸化物は熱的に不安定であるため、 Zn と Si との酸化物と酸化亜鉛とが結びついて、 SiO_x が生じ、生じた SiO_x が第一相の結晶粒界に析出する恐れがある。この SiO_x は、電圧非直線特性を阻害する性質を有しており、第二相が Zn と Si との酸化物からなる場合には、電圧非直線特性を良好に維持することが困難となってしまう。これに対して、本発明においては、 $CaSiO_3$ や Ca_2SiO_4 等の、 Ca と Si とが反応して合成される酸化物は熱的に安定であるため、電圧非直線特性を阻害する SiO_x が生じてしまう可能性は極めて低く、電圧非直線特性を良好に維持することができる。

30

【0015】

好ましくは、磁器組成物の切断面において、該切断面に対する第二相の面積比が、 0.04 以上 0.38 以下の範囲である。磁器組成物の切断面に対する第二相の面積比が 0.04 よりも小さいと、静電容量が十分に低くない傾向がある。一方、磁器組成物の切断面に対する第二相の面積比が 0.38 よりも大きいと、第一相の結晶粒界の面積が小さくなりすぎ、電圧非直線特性が発現し難くなる傾向がある。

40

【0016】

好ましくは、第一相が、希土類金属の酸化物を更に含んでいる。より好ましくは、第一相に含まれる希土類金属の酸化物が、 Pr の酸化物である。希土類金属の酸化物、特に、 Pr の酸化物は、第一相の結晶粒から結晶粒界への酸素の拡散速度を早める物質として機

50

能する。

【0017】

好ましくは、第一相が、C oの酸化物を更に含んでいる。C oの酸化物は、第一相の結晶粒界の界面準位を形成し、電圧非直線特性の発現に大きく寄与する。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、電圧非直線特性を良好に維持しつつ、低静電容量化を図ることが可能なバリスタを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、添付図面を参照して、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、説明において、同一要素又は同一機能を有する要素には、同一符号を用いることとし、重複する説明は省略する。

【0020】

まず、図1を参照して、本実施形態に係る積層チップバリスタ1の構成を説明する。図1は、本実施形態に係る積層チップバリスタの断面構成を説明する図である。

【0021】

積層チップバリスタ1は、図1に示されるように、バリスタ素体3と、当該バリスタ素体3において対向する端面にそれぞれ形成される一対の外部電極5とを備えている。バリスタ素体3は、バリスタ部7と、当該バリスタ部7を挟むように配置される一対の外層部9とを有し、バリスタ部7と一対の外層部9とが積層されることにより構成されている。バリスタ素体3は、略直方体形状を呈している。

【0022】

バリスタ部7は、電圧非直線特性（以下、バリスタ特性と称する）を発現する電圧非直線性抵抗体層（以下、バリスタ層と称する）11と、当該バリスタ層11を挟むように対向配置される一対の内部電極13，14とを含んでいる。バリスタ部7では、バリスタ層11と内部電極13，14とが交互に積層されている。バリスタ層11における一対の内部電極13，14に重なる領域11aがバリスタ特性を発現する領域として機能する。

【0023】

バリスタ層11は、以下の電圧非直線性抵抗体磁器組成物にて構成されている。

【0024】

バリスタ層11を構成する電圧非直線性抵抗体磁器組成物は、酸化亜鉛（ZnO）を含む主成分を有している。ZnOを含む主成分は、優れたバリスタ特性と、大きなサージ耐量とを発現させる物質として作用する。

【0025】

電圧非直線性抵抗体磁器組成物は、希土類元素の酸化物を含む第1副成分を、更に有している。第1副成分は、内部電極13，14を構成する導電材と反応しにくい性質を有すると共に、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。これを添加すると、内部電極13，14を構成する導電材（特に、Pd）と反応しにくいので、結果として電圧非直線性抵抗体磁器を構成する材料の焼結を十分に行うことができる。

【0026】

第1副成分に含まれる希土類元素の酸化物は、Sc及びPmを除く、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuから選ばれる少なくとも1種の酸化物であることが好ましく、少なくともPrの酸化物を含むことがより好ましい。主成分100モルに対する第1副成分の比率は、特に限定されないが、希土類元素に換算して、好ましくは0.01原子%＜第1副成分＜10原子%であり、より好ましくは0.05原子% 第1副成分 5原子%である。第1副成分の比率を、上述した所定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。

【0027】

電圧非直線性抵抗体磁器組成物は、Caの酸化物を含む第2副成分と、Siの酸化物を含む第3副成分と、を更に有している。第2副成分及び第3副成分は、電圧非直線性抵抗体磁器組成物（バリスタ層11）に発現する静電容量を低下させる物質として作用する。

【0028】

主成分100モルに対する第2副成分の比率は、Caに換算して、2原子% 第2副成分<80原子%である。主成分100モルに対する第3副成分の比率は、Siに換算して、1原子% 第2副成分<40原子%である。CaとSiとの原子比（Ca/Si）が、1以上である。

【0029】

第2及び第3副成分の比率並びにCaとSiとの原子比を上述した所定の範囲とすることにより、CaとSiとが反応して合成される酸化物（例えば、CaSiO₃やCa₂SiO₄等）が生成されることとなる。

【0030】

電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、図2に示されるように、ZnOを主成分として含む第一相P1が結晶粒の状態で存在している。CaとSiとの酸化物は、ZnOを主成分として含む第一相P1とは異なる第二相P2を構成し、第一相P1の結晶粒界GBに存在する。すなわち、バリスタ層11を構成する電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、ZnOを主成分として含む第一相P1と、CaとSiとの酸化物からなる第二相P2とが混在してなる混相を含んでいる。したがって、第一相P1の結晶粒界GBの面積が小さくなる。CaとSiとの複合酸化物の比誘電率は4程度であり、酸化亜鉛の比誘電率（8程度）に比して小さい。また、CaとSiとの複合酸化物は、電圧非直線特性の発現を阻害するものではない。これらの結果、電圧非直線性抵抗体磁器組成物に発現することとなる静電容量は小さくなる。図2では、第一相P1と第二相P2とを区別するために、第二相P2にハッチングを付している。

【0031】

電圧非直線性抵抗体磁器組成物の切断面において、当該切断面に対する第二相P2の面積比は、0.04以上0.38以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは、0.17以上0.30以下の範囲である。本明細書において、切断面に対する第二相P2の面積比は、以下の方法により求められる。

【0032】

まず、電圧非直線性抵抗体磁器組成物を切断し、その切断面の任意の範囲における反射電子（Backscattered Electron）組成像を取得する。反射電子組成像は、試料に電子を照射し、試料外に後方散乱された電子、すなわち反射電子を反射電子検出器にて検出し、反射電子検出器における検出信号を演算することにより取得する。そして、取得した反射電子組成像を処理することにより、第二相P2の結晶粒を検出する。そして、上記組成像における第二相P2の結晶粒が占める面積を上記組成像全体の面積で割ることにより、上記面積比を算出する。

【0033】

電圧非直線性抵抗体磁器組成物の切断面に対する第二相P2の面積比が0.04より小さいと、静電容量が十分に低くならない傾向がある。一方、電圧非直線性抵抗体磁器組成物の切断面に対する第二相P2の面積比が0.38より大きいと、第一相P1の結晶粒界GBの面積が小さくなりすぎ、電圧非直線特性が発現し難くなる傾向がある。

【0034】

第2副成分の比率は、5原子% 第2副成分 50原子%であることが好ましく、5原子% 第2副成分 30原子%であることがより好ましい。第2副成分の比率が高すぎると、バリスタ電圧が増大すると共に電圧非直線特性が低下する傾向にあり、当該比率が低

10

20

30

40

50

すぎると、上述した静電容量低下の効果が望めなくなる。

【0035】

第3副成分の比率は、2.5原子% 第2副成分 2.5原子%であることが好ましく、2.5原子% 第2副成分 1.5原子%であることがより好ましい。第3副成分の比率が高すぎると、バリスタ電圧が増大すると共に焼結しない傾向にあり、当該比率が低すぎると、上述した静電容量低下の効果が望めなくなる。

【0036】

CaとSiとの原子比は、1.3以上5以下の範囲であることが好ましく、2以上2.7以下の範囲であることがより好ましい。この場合、CaとSiとの複合酸化物がより一層確実に生成され、その体積分率もより一層確実に所望の値に制御することができる。

10

【0037】

上述した第二相P2も、結晶粒の状態で存在することとなるが、この結晶粒が均一に分布されていることが好ましい。積層チップバリスタ等のバリスタは、外界からのサージなどの電気エネルギーを、熱エネルギーに変えて吸収する。したがって、第二相P2の結晶粒が均一に分布されていることにより、サージを吸収した際に、第一相P1の結晶粒界GBで発生した熱を、第二相P2の結晶粒に分散させ、第一相P1の結晶粒界GBの温度が上がり過ぎないようにすることができる。

【0038】

ところで、昨今の回路電圧の低電圧化に伴い、バリスタ電圧をより低下させることが望まれている。バリスタ特性は、第一相P1の結晶粒界GBで発現するので、バリスタ電圧を低下させるためには、対向配置された内部電極13, 14間に存在する第一相P1の結晶粒界GBの数を少なくする必要がある。しかしながら、単純に、内部電極13, 14間に存在する第一相P1の結晶粒界GBの数を少なくした場合、電氣的に直列接続される結晶粒界GBの数が少なくなるため、静電容量の増大を招く恐れがある。これに対して、上述した電圧非直線性抵抗体磁器組成物によれば、第一相P1の結晶粒界GBを少なくしてバリスタ電圧を低下させた場合でも、静電容量の増大を抑制し、バリスタ電圧の低下と静電容量の低下とをバランスさせることができる。

20

【0039】

上記電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、Coの酸化物を含む第4副成分を更に有することが好ましい。第4副成分は、ZnOの結晶粒界にアクセプター準位を形成し、バリスタ特性を発現させる物質として作用する。主成分100モルに対する第4副成分の比率は、Coに換算して、0.05原子% < 第4副成分 < 10原子%であることが好ましく、より好ましくは0.5原子% 第4副成分 3原子%である。第4副成分の比率が低すぎると、バリスタ特性を得ることが困難になる傾向にあり、高すぎると、バリスタ電圧が増大すると共にバリスタ特性が低下する傾向にある。

30

【0040】

上記電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、IIIB族元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を含む第5副成分を更に有することが好ましい。第5副成分は、ZnOを含む主成分への電子量を制御するためのドナーとして働き、主成分への電子量を上げ、組成物を半導体化させる物質として作用する。主成分100モルに対する第5副成分の比率は、選ばれたIIIB族元素に換算して、0.0005原子% 第5副成分 0.5原子%、好ましくは0.001原子% 第5副成分 0.5原子%である。第5副成分の比率が低すぎると、バリスタ電圧が増大する傾向にあり、当該比率が高すぎると、バリスタ特性を得ることが困難になる傾向にある。IIIB族元素は、B、Al、Ga、及びInであることが好ましい。

40

【0041】

上記電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、IA族元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を含む第6副成分をさらに有することが好ましい。第6副成分は、バリスタ特性を改善する物質として作用する。主成分100モルに対する第6副成分の比率は、選ばれるIA族元素に換算して、好ましくは第6副成分 < 5原子%であり、より好ましくは0

50

． 0 2 5 原子% 第 5 副成分 0 . 1 原子%である。第 6 副成分の比率が低すぎると、電気抵抗が低く、バリスタ電圧が得られない傾向にあり、当該比率が高すぎると、セラミックとしての融点が下がり、焼成時に溶融してしまう傾向にある。Ⅰ A 族元素は、N a、K、R b、及び C s であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

上記電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、C a を除くⅡ A 族元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物を含む第 7 副成分を更に有することが好ましい。第 7 副成分は、バリスタ特性を改善する物質として作用する。主成分 1 0 0 モルに対する第 7 副成分の比率は、選ばれたⅡ A 族元素に換算して、好ましくは第 7 副成分 < 1 原子%である。第 7 副成分の比率が低すぎると、バリスタ特性が低下する傾向にあり、当該比率が高すぎると、バリスタ電圧が増大する傾向にある。Ⅱ A 族元素は、M g、S r、及び B a であることが好ましい。

10

【 0 0 4 3 】

上記電圧非直線性抵抗体磁器組成物では、C r 及び M o から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物を含む第 8 副成分を更に有していることが好ましい。第 8 副成分は、高温おける負荷特性を改善する物質として作用する。主成分 1 0 0 モルに対する第 8 副成分の比率は、各 C r 及び M o で換算して、第 8 副成分 < 1 0 原子%であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 0 1 原子% 第 8 副成分 1 原子%である。第 8 副成分の比率が高すぎると、バリスタ電圧が増大する傾向にある。

【 0 0 4 4 】

20

上記電圧非直線性抵抗体磁器組成物は、不可避免的に混入してくる不純物（以下、不可避不純物と称する）を更に含んでいる。不可避不純物としては、混合時に使用するメディアの磨耗により混入する Z r O₂ や、原料から混入する N a 等の金属元素が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

外層部 9 は、バリスタ層 1 1 と同様に、上述した電圧非直線性抵抗体磁器組成物にて構成されている。外層部 9 は、バリスタ部 7 を保護する保護層として機能する。外層部 9 は、バリスタ層 1 1 と異なる組成物により構成されていてもよく、バリスタ特性を発現させる必要はない。

【 0 0 4 6 】

バリスタ層 1 1 の積層数や厚み等の諸条件は、目的や用途に応じ適宜決定すればよい。本実施形態では、バリスタ層 1 1 の厚みは、例えば 5 ~ 1 0 0 μ m 程度である。外層部 9 の厚みは、例えば 1 0 0 ~ 5 0 0 μ m 程度である。

30

【 0 0 4 7 】

バリスタ層 1 1 では、非直線係数（α）が、8 以上であることが好ましく、より好ましくは 1 0 以上である。更に、バリスタ層 1 1 では、静電容量を、基準温度 2 5 、測定周波数 1 M H z および入力信号レベル（測定電圧）1 V r m s で測定した場合に、C V 積（静電容量 C とバリスタ電圧 V との積）が、対向電極面積が 1 c m² のとき、通常 2 4 万以下、好ましくは 2 2 万以下、さらに好ましくは 2 0 万以下である。

【 0 0 4 8 】

一対の内部電極 1 3、1 4 は、それぞれの一端がバリスタ素体 3 において対向する端面に交互に露出するように略平行に設けられている。各内部電極 1 3、1 4 は、上記各一端において外部電極 5 と電氣的に接続されている。この内部電極 1 3、1 4 は、導電材を含んでいる。内部電極 1 3、1 4 に含まれる導電材としては、P d を含んでいることが好ましい。本実施形態では、内部電極 1 3、1 4 は、P d または A g - P d 合金からなる。内部電極 1 3、1 4 の厚みは、例えば 0 . 5 ~ 5 μ m 程度である。内部電極 1 3、1 4 が互いに重なり合う部分 L の面積（内部電極 1 3、1 4 の重なり面積）は、バリスタ素体 3 の積層方向（バリスタ層 1 1 の厚み方向）から見て、0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 m m² 程度である。

40

【 0 0 4 9 】

外部電極 5 は、バリスタ素体 3 の両端部を覆うように設けられている。外部電極 5 は、内部電極 1 3、1 4 を構成している P d 等の金属と電氣的に良好に接続できる金属材料が

50

らなるものであると好ましい。例えば、A g は、P d からなる内部電極 1 3 , 1 4 との電気的な接続性が良好であり、しかもバリスタ素体 3 の端面に対する接着性が良好であることから、外部電極用の材料として好適である。外部電極 5 は、通常 1 0 ~ 5 0 μ m 程度の厚さとされる。

【 0 0 5 0 】

外部電極 5 の表面には、当該外部電極 5 を覆うように、厚みが 0 . 5 ~ 2 μ m 程度である N i めっき層（図示省略）及び厚みが 2 ~ 6 μ m 程度の S n めっき層（図示省略）等が順に形成されている。これらのめっき層は、主として積層チップバリスタ 1 をはんだリフローにより基板等に搭載する際の、はんだ耐熱性やはんだ濡れ性を向上することを目的として形成されるものである。

10

【 0 0 5 1 】

続いて、上述した構成を有する積層チップバリスタ 1 の製造過程の一例について説明する。

【 0 0 5 2 】

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。

【 0 0 5 3 】

まず、バリスタ層用ペースト、内部電極用ペースト、外部電極ペーストをそれぞれ準備する。バリスタ層用ペーストを用いて、図 1 に示すバリスタ層 1 1 及び外層部 9 を成形することができる。

20

【 0 0 5 4 】

バリスタ層用ペーストは、電圧非直線性抵抗体磁器組成物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。電圧非直線性抵抗体磁器組成物原料には、上述した電圧非直線性抵抗体磁器組成物の組成に応じて、主成分を構成する原料と、各副成分を構成する原料とが用いられる。

【 0 0 5 5 】

主成分を構成する原料としては、Z n の酸化物及び / 又は焼成により酸化物になる化合物が用いられる。

【 0 0 5 6 】

30

第 1 副成分を構成する原料としては、希土類元素の酸化物及び / 又は焼成により酸化物になる化合物が用いられる。

【 0 0 5 7 】

第 2 副成分を構成する原料としては、C a の酸化物及び / 又は焼成により酸化物になる化合物が用いられる。

【 0 0 5 8 】

第 3 副成分を構成する原料としては、S i の酸化物及び / 又は焼成により酸化物になる化合物が用いられる。

【 0 0 5 9 】

第 4 副成分を構成する原料としては、C o の酸化物及び / 又は焼成により酸化物になる化合物が用いられる。

40

【 0 0 6 0 】

第 5 副成分を構成する原料としては、IIIB 族元素（B、A l、G a、及び I n）の酸化物及び / 又は焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる 1 種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。

【 0 0 6 1 】

第 6 副成分を構成する原料としては、IA 族元素（N a、K、R b、及び C s）の酸化物及び / 又は焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる 1 種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。

【 0 0 6 2 】

50

第7副成分を構成する原料としては、Caを除くIIA族元素(Mg、Ca、Sr、及びBa)の酸化物及び/又は焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。

【0063】

第8副成分を構成する原料としては、Cr及びMoの酸化物及び/又は焼成後にこれらの酸化物になる化合物から選ばれる1種類以上の単一酸化物または複合酸化物が用いられる。

【0064】

焼成により酸化物になる化合物としては、例えば水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、有機金属化合物等が例示される。もちろん、酸化物と、焼成により酸化物になる化合物とを併用してもよい。電圧非直線性抵抗体磁器組成物原料中の各化合物の含有量は、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。

10

【0065】

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り、有機ビヒクルに用いられるバインダは、特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラル等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。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、トルエン等の有機溶剤から適宜選択すればよい。

20

【0066】

水溶系塗料とは、水に水溶性バインダ、分散剤等を溶解させたものであり、水溶系バインダは、特に限定されず、ポリビニルアルコール、セルロース、水溶性アクリル樹脂、エマルジョン等から適宜選択すればよい。

【0067】

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。外部電極用ペーストも、この内部電極層用ペーストと同様にして調製される。

【0068】

各ペーストの有機ビヒクルの含有量は、特に限定されず、通常の含有量、例えば、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。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もよい。

30

【0069】

印刷法を用いる場合は、バリスタ層用ペーストを、ポリエチレンテレフタレート等の基板上に所定厚みで複数回印刷して、焼成により一方の外層部9となるグリーン層を形成する。次に、焼成により一方の外層部9となるグリーン層の上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、焼成により内部電極14となる電極パターンを形成する。次に、焼成により内部電極14となる電極パターンを覆うように、バリスタ層用ペーストを所定厚みで複数回印刷して、焼成によりバリスタ層11となるグリーン層を形成する。

40

【0070】

次に、焼成によりバリスタ層11となるグリーン層の上に、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、焼成により内部電極13となる電極パターンを形成する。焼成により内部電極13、14となる電極パターンは、対向して相異なる端部表面に露出するように印刷する。

【0071】

次に、焼成により内部電極13となる電極パターンを覆うように、バリスタ層用ペーストを所定厚みで複数回印刷して、焼成により他方の外層部9となるグリーン層を形成する。その後、加熱しながら加圧、圧着し、所定形状に切断してグリーンチップとする。

【0072】

50

シート法を用いる場合は、バリスタ層用ペーストを用いてグリーンシートを成形する。グリーンシートに、内部電極層用ペーストを所定パターンで印刷して、内部電極 1 3 又は 1 4 に対応する電極パターンを形成する。

【 0 0 7 3 】

次に、電極パターンが形成されたグリーンシートと、電極パターンが形成されていないグリーンシートとを、所定の順序で重ねてシート積層体を形成する。そして、シート積層体を、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。

【 0 0 7 4 】

次に、このグリーンチップを脱バインダ処理及び焼成して、焼結体（バリスタ素体 3）を作製する。焼成後に、バリスタ素体 3 の表面からアルカリ金属（例えば、Li、Na 等）を拡散させてもよい。実際の積層チップバリスタ 1 では、外層部 9 とバリスタ層 1 1 とは、互いの間の境界が視認できない程度に一体化されている。

【 0 0 7 5 】

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよい。例えば、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 ～ 2.4 時間程度とする。

【 0 0 7 6 】

グリーンチップの焼成は、通常の条件で行えばよい。例えば、空気雰囲気において、昇温速度を 50 ～ 1000 / 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 ～ 1000 / 時間程度とする。保持温度が低すぎると緻密化が不十分となり、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。

【 0 0 7 7 】

得られた焼結体（バリスタ素体 3）に、外部電極用ペーストを印刷または転写して焼成し、外部電極 5 を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、空気雰囲気中で 600 ～ 900 にて 10 分～ 1 時間程度とする。

【 0 0 7 8 】

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 1 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、吸収または除去するために使用される。

【 0 0 7 9 】

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。

【 0 0 8 0 】

上述した実施形態では、本発明を積層チップバリスタに適用した例を示したが、本発明は、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電子部品（ディスクバリスタ又はバリスタ複合素子等）に適用できる。また、上述したように、不可避不純物を含んでもよい。

【 0 0 8 1 】

図 1 に示すように、内部電極を 1 対のみ備える積層チップバリスタに限定されない。積層チップバリスタ 1 では、内部電極が 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】

【 0 0 8 2 】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 8 3 】

本実施例では、試料として、図 1 に示す積層チップバリスタを作製し、この特性を評価した。積層チップバリスタ試料の作製過程は、シート法を用い、以下の通りとした。シート法による積層チップバリスタ試料の作製過程は、上述した通りであり、説明を簡略化す

10

20

30

40

50

る。

【0084】

まず、バリスタ層を構成する電圧非直線性抵抗体磁器組成物の材料を作製するために、主成分原料（ZnO）および第1～第8副成分原料を用意した。各原料としては、酸化物、炭酸塩及び炭酸塩の水和物などを用いた。

【0085】

次に、これらの原料を、焼成後の組成が、主成分であるZnO：100モルに対して、図2～図9に示すものとなるように配合して、有機バインダ、有機溶剤、有機可塑剤を加え、ボールミルにより約20時間湿式混合して、スラリーを作製した。作製したスラリーをドクターブレード法によりPET（ポリエチレンテレフタレート）製のベースフィルム上に30μmの厚さのグリーンシートを作製した。作製したグリーンシート上に、パラジウムペーストを用い、スクリーン印刷にて所望の形状になるように印刷し、乾燥させて、内部電極に対応する電極パターンを形成した。

【0086】

次に、電極パターンが形成されたグリーンシートと、電極パターンが形成されていないグリーンシートとを所定の順序にて積層し、シート積層体を作製した。そして、作製したシート積層体を加熱、圧着した後、所定のチップ形状になるように切断してグリーンチップを得た。得られたグリーンチップを、350℃で2時間の条件で脱バインダを行った後に、1200℃で1時間空気中において焼成してバリスタ素体となる焼結体を得た。

【0087】

次に、バリスタ素体に対して、その両端部にAgを主体とした電極ペーストを塗布し、800℃で焼きつけして端子電極を形成した。これらの過程により、一対の内部電極を備える積層チップバリスタ試料を得た。

【0088】

積層チップバリスタ試料のチップサイズは、1005サイズ、すなわちL（長さ）＝1.0mm、W（幅）＝0.5mm、H（高さ）＝0.5mmとした。一対の内部電極が互いに重なり合う部分の面積、いわゆる内部電極の重なり面積は、0.05mm²とした。バリスタ層の厚みは、20μmとした。

【0089】

得られた積層チップバリスタ試料を用いて、バリスタ電圧、非直線係数、及びC V積を測定した。

【0090】

バリスタ電圧（ V_{1mA} ）は、積層チップバリスタ試料を直流定電流電源に接続し、積層チップ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、積層チップ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求めた。具体的には、積層チップバリスタ試料に流れる電流が1mAの時に、積層チップ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。

【0091】

非直線係数（ α ）は、積層チップバリスタ試料に流れる電流が1mAから10mAまで変化した場合の積層チップバリスタ試料の電極間にかかる電圧と電流の関係を示しており、次式から求めた。

【0092】

$$\alpha = \log(I_{10}/I_1) / \log(V_{10}/V_1) = 1 / \log(V_{10}/V_1)$$

 V_{10} は、積層チップバリスタ試料に $I_{10} = 10mA$ の電流を流した場合のバリスタ電圧を意味する。 V_1 は、積層チップバリスタ試料に $I_1 = 1mA$ の電流を流した場合のバリスタ電圧を意味する。非直線係数 α が大きいほど、バリスタ特性に優れている。

【0093】

C V積（ $C * V_{1mA}$ ）は、積層チップバリスタ試料に対し、基準温度25℃でデジタルLCRメータ（HP社製4284A）にて、周波数1MHz、入力信号レベル（測定電圧）1Vrmsの条件下で測定した静電容量（C）（単位はpF）と、バリスタ電圧 V_1

10

20

30

40

50

m_A との積から求めた。

【0094】

測定結果を、図3に示す。図3において、「-」は算出不可を意味する。

【0095】

図3は、電圧非直線性抵抗体磁器組成物の切断面に対する第二相の面積比を変えたときの、バリスタ電圧、非直線係数、及びC V積の測定結果を示す。本実施例では、Ca及びSiの含有量を変えることにより、上記面積比を変えている。試料番号1, 2, 及び11が比較例である。切断面に対する第二相の面積比を増やすに従ってC V積は単調に減少した。上記面積比を0.04とした試料3は、試料1に対して、C V積が約20%減少し、第二相による静電容量低下効果が分かる。さらにC V積は上記面積比の増加とともに減少し、上記面積比を0.25とした試料6で、C V積が試料1の40%以上減少した。上記面積比を0.41とした試料11では、バリスタ特性が失われ絶縁体となった。

10

【0096】

図3に示された結果から、電圧非直線性抵抗体磁器組成物の切断面に対する第二相の面積比が、好ましくは、0.04以上0.38以下の範囲であることが確認できた。そして、バリスタ電圧及び非直線係数の測定結果も踏まえると、上記面積比は、0.17以上0.30以下の範囲であることがより好ましいことが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】本実施形態に係る積層チップバリスタの断面構成を説明する図である。

20

【図2】電圧非直線性抵抗体磁器組成物の構造を示す模式図である。

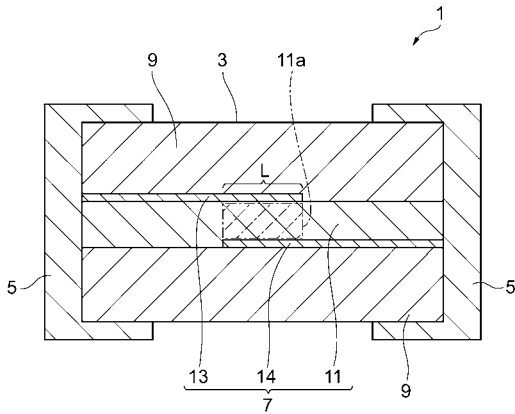
【図3】実施例及び比較例における、バリスタ電圧、非直線係数、及びC V積の測定結果を示す図表である。

【符号の説明】

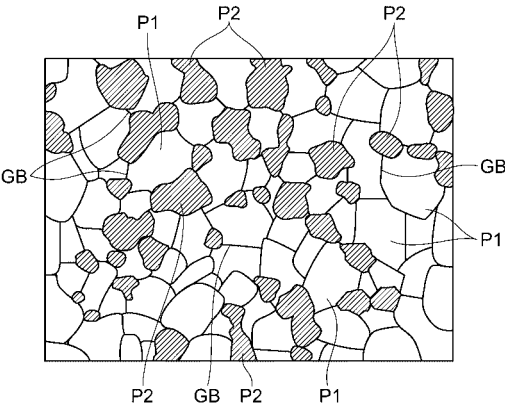
【0098】

1...積層チップバリスタ、3...バリスタ素体、5...外部電極、7...バリスタ部、9...外層部、11...電圧非直線性抵抗体層(バリスタ層)、13, 14...内部電極、P1...第1相、P2...第二相、GB...結晶粒界。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

材料番号	第1組成分 Pr原子%	第4組成分 Co原子%	第5組成分 Al原子%	第6組成分 K原子%	第7組成分 Ca原子%	第8組成分 C原子%	第9組成分 Mo原子%	第10組成分 Si原子%	面積比	ハリスチ 電圧 V/mA	析出鉄 係数 α	Cu/Fe C×V/mA
1 比較例	0.5	1.5	0.01	0.05	0.1	0.1	0	0.05	0	9.6	17	150.0
2 比較例	0.5	1.5	0.01	0.05	1	0.1	0	0.5	0.01	10.8	17	155.4
3 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	2	0.1	0	1	0.04	11.2	18	118.0
4 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	5	0.1	0	2.5	0.12	11.5	19	94.4
5 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	10	0.1	0	5	0.17	12.3	17	86.7
6 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	20	0.1	0	10	0.25	13.0	16	83.9
7 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	20	0	0.1	10	0.26	12.8	19	80.9
8 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	30	0.1	0	15	0.30	11.5	21	69.3
9 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	50	0.1	0	25	0.33	15.6	25	30.6
10 実施例	0.5	1.5	0.01	0.05	70	0.1	0	35	0.38	28.0	16	10.3
11 比較例	0.5	1.5	0.01	0.05	80	0.1	0	40	0.41	>200	—	—

但し、主成分(酸化亜鉛)100モルに対して

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第4888260(JP, B2)
特開2007-141953(JP, A)
特開平10-012407(JP, A)
特開2004-146675(JP, A)
特開平06-340472(JP, A)
特開2005-079327(JP, A)
特開2007-099532(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01C 7/10