

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

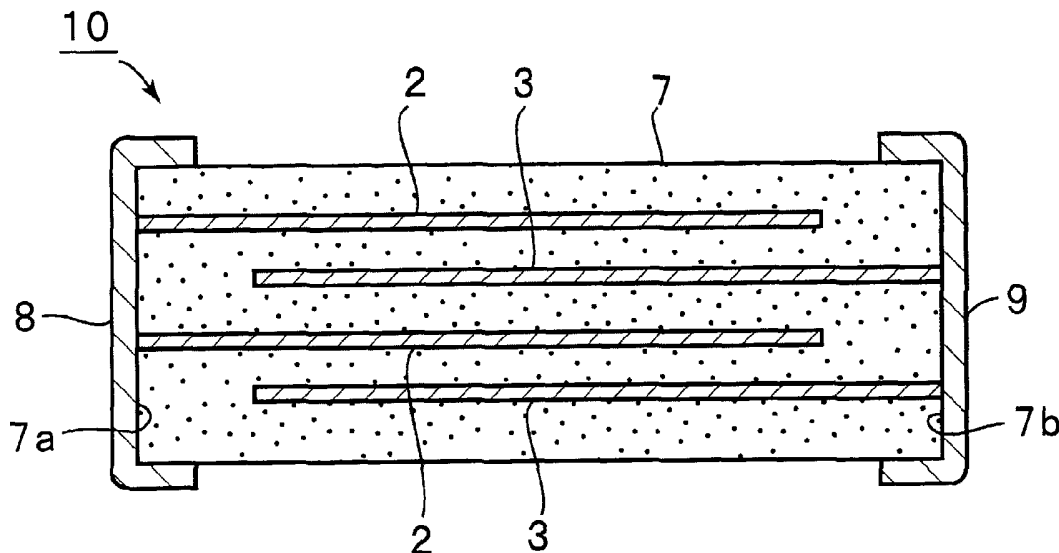
(10) 国際公開番号
WO 2004/019350 A1

- (51) 国際特許分類: H01C 7/10, C04B 35/453 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010280 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣瀬 左京 (HI-ROSE, Sakyo) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府 長岡京市 天神2丁目26番10号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 中山 晃慶 (NAKAYAMA, Akinori) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府 長岡京市 天神2丁目26番10号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 白露 幸祐 (SHIRATSUYU, Kousuke) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府 長岡京市 天神2丁目26番10号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 13 日 (13.08.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-239663 2002 年 8 月 20 日 (20.08.2002) JP
特願2003-199401 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒617-8555 京都府 長岡京市 天神2丁目26番10号 Kyoto (JP). (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

/ 続葉有 /

(54) Title: PORCELAIN COMPOSITION FOR VARISTOR AND VARISTOR

(54) 発明の名称: バリスタ用磁器組成物及びバリスタ



(57) Abstract: A porcelain composition for varistor comprising zinc oxide as a main component and further, as subsidiary components, comprising 0.05 to 3.0 atomic%, based on the total amount, of praseodymium, 0.5 to 10 atomic%, based on the total amount, of cobalt, 0.005 to 0.5 atomic%, based on the total amount, of the sum of at least one of potassium, sodium and lithium, 2×10^{-5} to 0.5 atomic%, based on the total amount, of the sum of at least one of aluminum, gallium and indium and 0.005 to 5.0 atomic%, based on the total amount, of zirconium. This porcelain composition enables providing a varistor capable of coping with low-voltage driving, exhibiting reduced leakage current and capable of realizing high ESD resistance and high surge resistance.

(57) 要約: 酸化亜鉛を主成分とし、副成分として、プラセオジウムを全体の0.05～3.0原子%、コバルトを全体の0.5～10原子%、カリウム、ナトリウム及びリチウムのうち少なくとも1種を総量で全体の0.005～0.5原子%、アルミニウム、ガリウム及びインジウムのうち少なくとも1種を総量で全体の 2×10^{-5} ～0.5原子%、及び、ジルコニウム

/ 続葉有 /



SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

バリスタ用磁器組成物及びバリスタ

5

技術分野

本発明は、静電気保護素子やノイズフィルタなどに用いられるバリスタ用の磁器組成物及び該バリスタに関し、特に、ZnOを主成分とするバリスタ用の磁器組成物及びバリスタに関する。

10

背景技術

従来、過電圧からの保護を果たすために、ZnOを主成分とする単板型の焼結体を用いたバリスタが幅広く用いられてきた。近年、過電圧からの保護の用途以外に、静電気放電（ESD）保護用素子やノイズフィルタとして、複数の内部電極が焼結体内に配置されている積層型のバリスタが広く用いられてきている。

15

また、移動体通信機器やノート型パソコンなどの電子機器の高集積化及び低駆動電圧化に伴って、より低い定格電圧で安定に駆動されることができ、かつ信頼性に優れたバリスタが強く求められている。

20

電子機器へのESD進入箇所の多くは外部とのインターフェース部分であり、内部のデバイスを保護するための素子として、ツェナーダイオードやチップ型バリスタが数多く用いられてきている。チップ型バリスタは、電流－電圧特性（I－V特性）において極性を有せず、双方向性を有する。従って、2素子が内蔵されているSMDタイプのツェナーダイオードに比べて、チップ型バリスタを用いることにより、コストの低減及び実装面積の縮小が図られる。

25

ところで、ZnOを主成分とする焼結体を用いたバリスタの立ち上がり電圧（以下、バリスタ電圧と称する）は、電極間に存在する粒界数に比例する。1粒界あたりのバリスタ電圧は2～3Vとされている。従って、30V以下の低電圧で駆動され得るバリスタを得るには、電極間に存在する粒界数は10数個以下でなければならない。

30

電極間の粒界数を少なくするための方法としては、電極間の特性層（すなわち、バリスタ層）の厚みを薄くして粒界数を小さくする方法と、粒径を大きくすることにより、粒界数を少なくする方法とが考えられる。特性層の厚みを薄くする方法では、特性層を構成するための焼結前のグリーンシートの厚みのば

らつきやピンホールにより、特性が大きくばらつくことがあり、かつ粒子強度が低下する恐れがあった。他方、粒径を大きくする方法では、粒成長を促進させる必要があり、そのため、異常粒成長が起こり易く、粒径ばらつきが大きくなる。その結果、特性ばらつきが大きくなる恐れがあった。

- 5 従って、低電圧で駆動され得る積層型バリスタを製造するにあたっては、素子強度を維持し、特性ばらつきを低減するために、内部電極間の焼結体層すなわち特性層の厚みはある程度の大きさを有しなければならず、かつ粒径のばらつきの低減が図られねばならない。

10 ZnOを主成分とするバリスタ材料は、例えば特公昭53-11076号公報に開示されているBi₂O₃、Sb₂O₃、CoO及びMnOなどから構成されるBi系副成分を含むものと、例えば特公昭56-11076号公報などに開示されているPr₆O₁₁及びCoOなどから構成されるPr系副成分を含むものとに大別される。

15 Bi系副成分を含むバリスタ材料では、大電流用途における過電圧保護に適したバリスタを比較的低コストで容易に供給することができる。しかしながら、焼成時に、低融点であるBi₂O₃やSb₂O₃が液相を生成したり、揮発しがちであった。そのため、粒径ばらつきを小さくすることが困難であった。従って、低電圧化のために粒界数を少なくした場合には、粒径ばらつきにより特性ばらつきが大きくならざるを得なかった。よって、低電圧で駆動されることができ、
20 かつ高い信頼性を有する積層バリスタを安定に製造し、供給することは困難であった。また、粒径ばらつきが大きくなり易いため、粒径の大きな部分にサージ電流やESDが集中し、サージ電流やESDに対する耐量も低下しがちであった。

他方、Pr系副成分を含むバリスタ材料では、低温で液相を生成したり揮発
25 したりするBi₂O₃やSb₂O₃が含有されていない。従って、優れた特性を安定に発揮するバリスタを大量に生産し、供給することができる。しかしながら、Bi系副成分を含むバリスタ材料と比べて、Pr系副成分を含むバリスタ材料を用いた場合には、漏れ電流が大きいうという欠点があった。低電圧化に際し、特性層の厚みを薄くすると、漏れ電流はさらに大きくなり、絶縁抵抗及び電圧
30 非直線性が低下する。そのため、消費電力が増加し、信号回路の誤動作を引き起こすという問題があった。漏れ電流を小さくするには、ZnO粒子内のドナー濃度を低下させたり、絶縁体を多く添加したりする方法が有効である。しかしながら、このような方法を用いた場合には、サージ耐量が大幅に低下する。

従来のPr系副成分を含むバリスタ材料を用いた場合、30V以下の低電圧

で駆動され得る積層型チップバリスタにおいて、漏れ電流を抑制しかつ高いサージ耐量を実現することは困難であった。

特開平 7-29709 号公報には、低電圧で駆動されることができ、かつ高いサージ耐量と大きな静電気放電耐性とを有する電圧非直線性抵抗体が開示されている。ここでは、 ZnO を主成分とし、副成分として Pr_6O_{11} 、 Bi_2O_3 、 Mn_3O_4 及び CoO を添加してなる組成の電圧非直線性抵抗体が開示されている。しかしながら、 Bi_2O_3 が低温で液相を生成したり揮発したりするため、均一な粒径を得ることは困難であった。また、信頼性が高く、低電圧で駆動され得る電圧非直線性抵抗体を安定に提供することは困難であった。

本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、低電圧で安定に駆動されることができ、漏れ電流が小さく、サージ耐量が大きく、高い ESD 耐量を有し、信頼性に優れたバリスタを得ることを可能とするバリスタ用磁器組成物及び該バリスタを提供することにある。

発明の開示

本発明にかかるバリスタ用磁器組成物は、酸化亜鉛を主成分とし、副成分として、プラセオジウムを全体の 0.05~3.0 原子%、コバルトを全体の 0.5~10 原子%、カリウム、ナトリウム及びリチウムのうち少なくとも 1 種を総量で全体の 0.005~0.5 原子%、アルミニウム、ガリウム及びインジウムのうち少なくとも 1 種を総量で全体の 2×10^{-5} ~0.5 原子%及びジルコニウムを全体の 0.005~5.0 原子%の範囲で含む。

本発明にかかるバリスタは、上記特定の組成のバリスタ用磁器組成物からなる焼結体と、該焼結体の外表面に形成された複数の端子電極とを備える。その構造は特に限定されない。すなわち、上記焼結体からなる単板型のバリスタ素体の両面に外部電極を形成した単板型のバリスタであってもよい。もつとも、本発明のある特定の局面では、前記焼結体内に、焼結体層を介して重なり合うように配置された複数の内部電極が形成されており、前記複数の内部電極がいずれかの外部電極に電氣的に接続されており、それによって積層型バリスタが構成される。従って、特に、定格電圧が 30V 以下で低電圧駆動でき、漏れ電流が小さく、サージ耐量が高く、ESD 耐量が十分な大きさであり、信頼性に優れた積層型バリスタを提供することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施例としての積層型バリスタの構造を示す模式的断面

図である。

図 2 は、図 1 に示した積層型バリスタに用いられる積層体の模式的分解斜視図である。

図 3 は、サージ試験に用いたサージ波形を示す図である。

5 図 4 は、ESD 耐量試験に用いた ESD 波形を示す図である。

図 5 は、バリスタ電圧 9 V のバリスタにおける Z_r 含有割合と、ESD 耐量及び初期絶縁抵抗との関係を示すグラフである。

図 6 は、バリスタ電圧 12 V のバリスタにおける Z_r 含有割合と、ESD 耐量及び初期絶縁抵抗との関係を示すグラフである。

10 図 7 は、バリスタ電圧 27 V のバリスタにおける Z_r 含有割合と、ESD 耐量及び初期絶縁抵抗との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のバリスタ用磁器組成物において、好ましくは、副成分として、さらに、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムのうち少なくとも 1 種が総量で全体の 1.0 原子%以下の範囲で含まれる。この場合には、絶縁抵抗 I_R をより一層高めることができる。

本発明では、好ましくは、副成分として、さらにランタン、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホロミウム、エルビウム、トリウム、イッテルビウム、イットリウムのうち少なくとも 1 種が総量で全体の 1.0 原子%以下の範囲で含まれる。この場合では、サージ耐量がより一層高められる。

本発明では、好ましくは、上記ジルコニウムが全体の 0.01 ~ 5.0 原子%の範囲で含有され、その場合には、バリスタ電圧がより一層低い場合であっても、大きな ESD 耐量が得られる。

より好ましくは、ジルコニウムは、全体の 0.05 ~ 5.0 原子%の範囲で含有されて、さらに低い使用電圧において十分な ESD 耐量が得られる。

本発明にかかるバリスタ用磁器組成物において、プラセオジム (Pr) の含有割合が 0.05 ~ 3.0 原子%とされているのは、0.05 原子%より少ない場合には、 Pr_6O_{11} からの酸素供給量が少なくなり、初期絶縁抵抗と ESD 耐量とが低くなるからである。逆に、3.0 原子%よりも多いと Pr_6O_{11} が粒界に多く偏析し、粒径ばらつきが大きくなる。その結果、局所的に電流や電界が集中し、サージ耐量及び ESD 耐量が低下する。

また、コバルト (Co) の含有割合が 0.5 ~ 10 原子%とされているのは、

以下の理由による。0.5原子%より少ない場合には、界面準位の密度が低くなり、初期絶縁抵抗とESD耐量とが低くなる。10原子%より多い場合には、CoがZnOに完全に溶解せずに、粒界に偏析し、電子伝導を阻害し、サージ耐量及びESD耐量が低下する。

- 5 カリウム（K）、ナトリウム（Na）及びリチウム（Li）のうち少なくとも1種が、総量で、0.005～0.5原子%の範囲で含まれている理由は以下の通りである。0.005原子%よりも少ない場合には、K、Na及び／またはLiが全ての粒界を絶縁化することができないため、初期絶縁抵抗が低下する。0.5原子%より多い場合には、K、Na及び／またはLiがZnOに
10 過剰に固溶し、粒内抵抗が高まり、サージ耐量及びESD耐量が低下する。

- アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）及びインジウム（In）のうち少なくとも1種が、総量で 2×10^{-5} ～0.5原子%の割合で含有されているのは以下の理由による。 2×10^{-5} 原子%よりも少ない場合には、粒内抵抗が高くなりすぎ、サージ耐量及びESD耐量が低下し、0.5原子%より多い場合
15 には、粒内抵抗が低くなりすぎ、初期絶縁抵抗が低下する。

- ジルコニウム（Zr）が、0.005～5.0原子%の割合で含有されているのは以下の理由による。0.005原子%より少ない場合は、異常粒成長を抑制することができず、粒径のばらつきを抑制することができずかつ不良粒界を低減することができなくなる。従って、初期絶縁抵抗及びESD耐量が低く
20 なる。5.0原子%よりも多い場合、ZrO₂が粒界に多く偏析してしまい、絶縁抵抗は向上するものの、焼結性が低下し、サージ耐量及びESD耐量が低下する。

- なお、好ましくは、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）及びバリウム（Ba）のうち少なくとも1種が総量で1.0原子%以下の割合で含有される理由は以下の通りである。1.0原子%より多い場合には、粒界に偏析し
25 すぎ、電子伝導を阻害し、絶縁抵抗が高くなることがあり、サージ耐量及びESD耐量が低下することがあるからである。

- また、本発明では、好ましくは、ランタン（La）、ネオジム（Nd）、サマリウム（Sm）、ユウロピウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、ホロミウム（Ho）、エルビウム（Er）、ツリウム（Tm）、イットルビウム（Yb）、イットリウム（Y）のうち
30 少なくとも1種が、総量で全体の1.0原子%以下の割合で、より好ましくは、0.01～0.5原子%の範囲で含有されるが、ランタンを含有させることにより、サージ耐量をより一層効果的に高めることができる。

実施例

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

(実施例 1)

- 5 実施例 1 では、副成分である Pr 、 Co 、 K 、 Al 及び Zr のうち、主に Pr 含有割合を変化させた試料を作製して特性の評価を行った。

まず、焼成後のセラミック焼結体が所定の組成比率となるように、出発原料として、 ZnO 、 Pr_6O_{11} 、 CoO 、 K_2CO_3 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 の各粉末を秤量し、ボールミルで 24 時間湿式混合し、混合スラリーを得た。混合スラリーを脱水し、乾燥した後、大気中で $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で 2 時間仮焼し、仮焼原料を得た。仮焼原料を再度ボールミルで十分に粉砕した後、脱水し、乾燥させた。このようにして乾燥された原料に、有機バインダー、有機溶剤、有機可塑剤及び分散剤を加えてボールミルで 12 時間混合し、スラリーを得た。

- 15 上記スラリーをドクターブレード法により PET 製のフィルム上において成形し、 $25\ \mu\text{m}$ の厚みのグリーンシートを得た。上記グリーンシートを矩形形状に切断した。

次に、矩形のセラミックグリーンシート上に、Pt ペーストをスクリーン印刷することにより、内部電極パターンを印刷した。内部電極パターンが印刷されたセラミックグリーンシートを複数枚積層し、上下に無地のセラミックグリーンシートを積層し、マザーの積層体を得た。

- 上記マザーの積層体を $1.96 \times 10^8\ \text{Pa}$ の圧力で圧着し、しかる後、個々の積層バリスタ単位の積層体に切断した。このようにして、図 2 に分解斜視図で模式的に示す積層体 1 を得た。積層体 1 では、内部電極 2, 3 が印刷された複数枚のセラミックグリーンシート 4, 5 が積層方向において交互に配置されている。すなわち、内部電極 2, 3 が積層方向において交互に異なる端面に引き出されるように、セラミックグリーンシート 4, 5 が積層されている。なお、6 は、無地のセラミックグリーンシートを示す。

- 30 上記のようにして得られた積層体 1 において、内部電極積層数は 10 枚、内部電極の重なり面積は $2.3\ \text{mm}^2$ 、積層体の長さが $1.6\ \text{mm}$ 、幅が $0.8\ \text{mm}$ 、厚みが $0.8\ \text{mm}$ とした。

上記のようにして得られた積層体 1 を、大気中にて 500°C 及び 12 時間の条件で加熱し、有機バインダーを除去した。しかる後、大気中にて $1150^\circ\text{C} \sim 1250^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成することにより、セラミック焼結体を得た。

図1に示すように、上記のようにして得られた焼結体7の端面7a, 7bにAgペーストを塗布し、大気中で800℃の温度で焼き付けることにより、外部電極8, 9を形成し、積層型バリスタ10を得た。

次に、上記のようにして得られた積層型バリスタを、①バリスタ電圧 (V_{1mA})、②バリスタ電圧の60%の電圧を0.1秒印加したときの初期絶縁抵抗 (I_R)、③サージ耐量、及び④ESD耐量を測定した。サージ耐量は、図3に示す $8 \times 20 \mu$ 秒の三角電波を5分間隔で2回印加した後のバリスタ電圧を求め、バリスタ電圧変化率 ΔV_{1mA} の最初のバリスタ電圧 V_{1mA} に対する比、すなわち $\Delta V_{1mA} / V_{1mA}$ が $\pm 10\%$ 以内及び I_R 変化量 $\Delta I_{og} I_R$ が $1/2$ 以内となる最大電流波高値を測定することにより評価した。ESD耐量は、図4に示す IEC801-2 準拠の ESDパルスを積層型バリスタの一对の外部電極からそれぞれ10回印加した後のバリスタ電圧変化率 $\Delta V_{1mA} / V_{1mA}$ が $\pm 10\%$ 以内かつ I_R 変化量 $\Delta I_{og} I_R$ が $1/2$ 以内となる最大印加電圧値で評価した。

結果を下記の表1に示す。また、表1には、実施例1で作製した各積層型バリスタにおける焼結体の組成を併せて示す。

なお、以下の各表において、*が付された試料は、酸化亜鉛を主成分とし、副成分として、プラセオジウムを全体の0.05~3.0原子%、コバルトを全体の0.5~10原子%、カリウム、ナトリウム及びリチウムのうち少なくとも1種を総量で全体の0.005~0.5原子%、アルミニウム、ガリウム及びインジウムのうち少なくとも1種を総量で全体の 2×10^{-5} ~0.5原子%及びジルコニウムを全体の0.005~5.0原子%の範囲で含む試料であることを示す。

表 1

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr				
* 1	0	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	0.05M Ω	8.8V	15A	2kV
* 2	0.01	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	0.15M Ω	9.1V	17A	2kV
* 3	0.03	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	0.5M Ω	9.0V	17A	5kV
4	0.05	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.0M Ω	8.7V	20A	30kV
5	0.1	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.6M Ω	9.1V	20A	30kV
6	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.8M Ω	9.4V	25A	30kV
7	0.5	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	3.2M Ω	9.2V	21A	30kV
8	1	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	3.5M Ω	8.8V	20A	30kV
9	3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	4.1M Ω	9.4V	20A	30kV
* 10	5	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	7.5M Ω	9.4V	17A	15kV
* 11	6	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	8.2M Ω	9.0V	14A	5kV
12	3	0.5	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.1M Ω	8.8V	20A	30kV
13	0.05	10.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.3M Ω	9.0V	22A	30kV
14	3	10.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	5.8M Ω	8.9V	20A	30kV
15	0.05	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	3.9M Ω	9.1V	21A	30kV
16	3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	2.0M Ω	9.0V	25A	30kV
17	3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	4.2M Ω	9.2V	21A	30kV
18	0.05	2.0	0.05	2×10^{-5}	0.1	3.1M Ω	9.0V	22A	30kV
19	3	2.0	0.05	2×10^{-5}	0.1	5.3M Ω	8.7V	20A	30kV
20	3	2.0	0.05	0.5	0.1	1.3M Ω	9.1V	27A	30kV
21	0.05	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.05	1.1M Ω	9.0V	24A	30kV
22	0.05	2.0	0.05	1×10^{-4}	5	1.9M Ω	9.1V	21A	30kV
23	3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.05	2.8M Ω	9.0V	22A	30kV
24	3	2.0	0.05	1×10^{-4}	5	4.1M Ω	9.1V	20A	30kV

表 1 から明らかなように、試料番号 1 ～ 3 では、P r 含有割合が 0. 0 5 原
 子%より少ないため、初期 I R、サージ耐量及び E S D 耐量が低かった。試料
 番号 1 0, 1 1 では、P r 含有割合が 3. 0 原子%より高いため、初期 I R が
 高いものの、サージ耐量及び E S D 耐量が低かった。

これに対して、P r 含有割合が 0. 0 5 ～ 3. 0 原子%の範囲の試料番号 4
 ～ 9、1 2 ～ 2 4 では、バリスタ電圧が約 9 V と低く、初期絶縁抵抗 I R は 1 .
 0 M Ω 以上であり、サージ耐量は 2 0 A 以上であり、さらに E S D 耐量は 3 0
 k V と非常に優れた特性を示した。つまり、プラセオジムを全体の 0. 0 5 ～
 3. 0 原子%含む試料を用い、定格電圧が 3 0 V 以下の低電圧で駆動される回
 路に対応し得るチップ型バリスタにおいて、漏れ電流を少なくでき、かつ高い
 サージ耐量及び高い E S D 耐量を実現することができた。

(実施例 2)

実施例 2 では、副成分の P r、C o、K、A l 及び Z r のうち、主に C o の含有割合を変化させた試料を作製し、特性の評価を行った。

- 5 副成分の含有割合が下記の表 2 に示すように変更されたことを除いては、実施例 1 と同様にして積層型バリスタを作製し、評価した。結果を下記の表 2 に示す。

表 2

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr				
* 25	0.3	0.1	0.05	1×10^{-4}	0.1	0.04M Ω	9.1V	15A	2kV
* 26	0.3	0.3	0.05	1×10^{-4}	0.1	0.5M Ω	9.0V	18A	5kV
27	0.3	0.5	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.0M Ω	8.8V	20A	30kV
28	0.3	1	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.6M Ω	8.9V	20A	30kV
29	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.8M Ω	9.4V	25A	30kV
30	0.3	4	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.5M Ω	9.1V	21A	30kV
31	0.3	5	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.7M Ω	9.2V	21A	30kV
32	0.3	8	0.05	1×10^{-4}	0.1	3.2M Ω	9.0V	20A	30kV
33	0.3	10	0.05	1×10^{-4}	0.1	4.1M Ω	8.9V	20A	30kV
* 34	0.3	12	0.05	1×10^{-4}	0.1	6.0M Ω	8.8V	18A	15kV
35	0.3	0.5	0.5	1×10^{-4}	0.1	2.3M Ω	8.8V	21A	30kV
36	0.3	10	0.005	1×10^{-4}	0.1	3.9M Ω	8.9V	23A	30kV
37	0.3	10	0.5	1×10^{-4}	0.1	5.3M Ω	9.1V	20A	30kV
38	0.3	0.5	0.05	2×10^{-5}	0.1	1.0M Ω	9.5V	21A	30kV
39	0.3	10	0.05	2×10^{-5}	0.1	4.5M Ω	8.7V	20A	30kV
40	0.3	10	0.05	0.5	0.1	2.3M Ω	9.0V	29A	30kV
41	0.3	0.5	0.05	1×10^{-4}	5	2.1M Ω	8.7V	20A	30kV
42	0.3	10	0.05	1×10^{-4}	0.05	5.6M Ω	8.8V	23A	30kV
43	0.3	10	0.05	1×10^{-4}	5	6.2M Ω	9.3V	20A	30kV

- 10 表 2 から明らかなように、試料番号 2 5、2 6 では、C o 含有割合が 0. 5 原子%より少ないため、初期 I R 及び E S D 耐量が低く、試料番号 3 4 では、1 0 原子%を越えるため、初期 I R は高いものの、サージ耐量及び E S D 耐量が低かった。

- 15 これに対して、試料番号 2 7 ~ 3 3、3 5 ~ 4 3 では、C o の添加量が 0. 5 ~ 1 0 原子%の範囲内とされているため、バリスタ電圧は約 9 V と低いながらも、初期 I R が 1. 0 M Ω 以上であり、サージ耐量は 2 0 A 以上であり、E S D 耐量が 3 0 k V であった。

従って、C o の含有割合を 0. 5 ~ 1 0 原子%の範囲とすることにより、定

格電圧が30V以下の低電圧駆動の回路に対応し得る積層型バリスタにおいて、漏れ電流の低減、高いサージ耐量及び高いESD耐量を実現し得ることがわかる。

(実施例3)

- 5 実施例3では、副成分のPr、Co、K、Al及びZrのうち、主にKの含有割合を変化させた試料を作製し、特性の評価を行った。

副成分の含有割合が下記の表2に示すように変更されたことを除いては、実施例1と同様にして積層型バリスタを作製し、評価した。結果を下記の表3に示す。

10

表3

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr				
* 44	0.3	2.0	0	1×10^{-4}	0.1	0.001M Ω	8.7V	30A	30kV
* 45	0.3	2.0	0.001	1×10^{-4}	0.1	0.02M Ω	8.9V	29A	30kV
* 46	0.3	2.0	0.003	1×10^{-4}	0.1	0.4M Ω	9.2V	29A	30kV
47	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	1.0M Ω	9.0V	27A	30kV
48	0.3	2.0	0.01	1×10^{-4}	0.1	1.4M Ω	9.2V	26A	30kV
49	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.8M Ω	9.4V	25A	30kV
50	0.3	2.0	0.08	1×10^{-4}	0.1	2.2M Ω	8.9V	25A	30kV
51	0.3	2.0	0.1	1×10^{-4}	0.1	2.9M Ω	9.0V	24A	30kV
52	0.3	2.0	0.3	1×10^{-4}	0.1	3.2M Ω	9.1V	20A	30kV
53	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	3.4M Ω	9.0V	20A	30kV
* 54	0.3	2.0	0.8	1×10^{-4}	0.1	4.2M Ω	8.8V	15A	15kV
* 55	0.3	2.0	1	1×10^{-4}	0.1	6.0M Ω	8.9V	11A	5kV
56	0.3	2.0	0.005	2×10^{-5}	0.1	1.5M Ω	9.1V	25A	30kV
57	0.3	2.0	0.005	0.5	0.1	1.1M Ω	9.3V	33A	30kV
58	0.3	2.0	0.5	2×10^{-5}	0.1	3.7M Ω	8.7V	20A	30kV
59	0.3	2.0	0.5	0.5	0.1	2.0M Ω	9.0V	29A	30kV
60	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.05	1.2M Ω	9.1V	26A	30kV
61	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	5	3.3M Ω	9.2V	21A	30kV
62	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.05	3.2M Ω	9.1V	24A	30kV
63	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	5	4.9M Ω	9.3V	20A	30kV

- 表3から明らかなように、試料番号44～46では、K含有割合が0.005原子%より少ないため、初期IRが低く、試料番号54、55では、0.5原子%を越えるため、初期IRは高いものの、サージ耐量及びESD耐量が低かった。

これに対して、試料番号47～53、56～63では、Kの添加量が0.0

0.5～0.5原子%の範囲内とされているため、バリスタ電圧は約9Vと低いながらも、初期IRが1.0MΩ以上であり、サージ耐量は20A以上であり、ESD耐量が30kVであった。

5 従って、Kの含有割合を0.005～0.5原子%の範囲とすることにより、定格電圧が30V以下の低電圧駆動の回路に対応し得る積層型バリスタにおいて、漏れ電流の低減、高いサージ耐量及び高いESD耐量を実現し得ることがわかる。

10 次に、下記に表4～表6に示すように、Kの代わりに、NaまたはLiが含まれている試料、並びにK、Na及び／またはLiが適宜組み合わせて含まれている試料について上記実施例3と同様にして評価した。

表 4

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	Na	Al	Zr				
* 64	0.3	2.0	0.001	1×10^{-4}	0.1	0.1MΩ	9.1V	29A	30kV
65	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	1.1MΩ	9.3V	29A	30kV
66	0.3	2.0	0.01	1×10^{-4}	0.1	1.8MΩ	9.0V	27A	30kV
67	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.9MΩ	8.8V	27A	30kV
68	0.3	2.0	0.08	1×10^{-4}	0.1	3.3MΩ	9.4V	24A	30kV
69	0.3	2.0	0.1	1×10^{-4}	0.1	4.1MΩ	9.0V	23A	30kV
70	0.3	2.0	0.3	1×10^{-4}	0.1	4.5MΩ	9.0V	22A	30kV
71	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	4.9MΩ	9.1V	20A	30kV
* 72	0.3	2.0	0.8	1×10^{-4}	0.1	6.3MΩ	8.8V	10A	30kV
73	0.05	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	1.3MΩ	9.3V	21A	30kV
74	0.05	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	3.1MΩ	9.0V	20A	30kV
75	3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	3.8MΩ	9.1V	22A	30kV
76	3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	5.6MΩ	8.8V	20A	30kV
77	0.3	0.5	0.5	1×10^{-4}	0.1	2.0MΩ	9.0V	21A	30kV
78	0.3	10.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	3.8MΩ	9.1V	21A	30kV
79	0.3	10.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	5.1MΩ	9.3V	20A	30kV
80	0.3	2.0	0.005	2×10^{-5}	0.1	1.7MΩ	9.0V	24A	30kV
81	0.3	2.0	0.005	0.5	0.1	1.3MΩ	9.0V	30A	30kV
82	0.3	2.0	0.5	2×10^{-5}	0.1	4.0MΩ	8.9V	20A	30kV
83	0.3	2.0	0.5	0.5	0.1	2.5MΩ	9.1V	28A	30kV
84	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.05	1.4MΩ	9.0V	27A	30kV
85	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	5	3.5MΩ	8.8V	22A	30kV
86	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.05	3.1MΩ	9.0V	25A	30kV
87	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	5	4.8MΩ	9.1V	21A	30kV

表 5

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	Li	Al	Zr				
* 88	0.3	2.0	0.001	1×10^{-4}	0.1	0.5M Ω	9.0V	27A	30kV
89	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	2.0M Ω	8.9V	25A	30kV
90	0.3	2.0	0.01	1×10^{-4}	0.1	2.3M Ω	9.1V	24A	30kV
91	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	3.4M Ω	8.8V	23A	30kV
92	0.3	2.0	0.08	1×10^{-4}	0.1	4.2M Ω	8.9V	23A	30kV
93	0.3	2.0	0.1	1×10^{-4}	0.1	5.0M Ω	9.1V	22A	30kV
94	0.3	2.0	0.3	1×10^{-4}	0.1	5.5M Ω	9.3V	21A	30kV
95	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	6.0M Ω	8.8V	20A	30kV
* 96	0.3	2.0	0.8	1×10^{-4}	0.1	6.4M Ω	9.0V	8A	20kV
97	0.05	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	1.8M Ω	9.0V	20A	30kV
98	0.05	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	3.5M Ω	8.8V	21A	30kV
99	3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	4.3M Ω	8.8V	20A	30kV
100	3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	5.9M Ω	8.7V	20A	30kV
101	0.3	0.5	0.5	1×10^{-4}	0.1	3.2M Ω	8.8V	20A	30kV
102	0.3	10.0	0.005	1×10^{-4}	0.1	4.1M Ω	8.9V	20A	30kV
103	0.3	10.0	0.5	1×10^{-4}	0.1	5.9M Ω	8.8V	20A	30kV
104	0.3	2.0	0.005	2×10^{-5}	0.1	2.0M Ω	8.8V	22A	30kV
105	0.3	2.0	0.005	0.5	0.1	1.6M Ω	9.1V	29A	30kV
106	0.3	2.0	0.5	2×10^{-5}	0.1	4.1M Ω	9.0V	21A	30kV
107	0.3	2.0	0.5	0.5	0.1	3.3M Ω	9.0V	27A	30kV
108	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	0.05	2.5M Ω	8.9V	26A	30kV
109	0.3	2.0	0.005	1×10^{-4}	5	3.7M Ω	9.3V	23A	30kV
110	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	0.05	3.9M Ω	8.7V	26A	30kV
111	0.3	2.0	0.5	1×10^{-4}	5	5.0M Ω	9.0V	20A	30kV

表 6

試料 番号	添加元素成分(atom%)								初期 IR (M Ω)	バリスタ 電圧 (V)	サージ 耐量 (A)	ESD 耐量 (kV)
	Pr	Co	Al	Zr	K,Na,Li 総量	K	Na	Li				
* 112	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0	0	0	0	0.001	8.7	30	30
* 113	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.001	0.0005	0.0005	0	0.05	9.1	28	30
114	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.005	0.003	0.001	0.001	1.2	9.0	28	30
115	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.01	0.005	0.002	0.003	2.5	9.1	27	30
116	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.05	0.01	0.03	0.01	4.1	8.8	25	30
117	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.08	0.05	0.02	0.01	5.2	8.7	24	30
118	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.1	0.05	0.03	0.02	5.5	9.3	21	30
119	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	5.4	9.1	20	30
120	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.5	0.2	0.2	0.1	7.4	9.0	20	30
* 121	0.3	2.0	1×10^{-4}	0.1	0.8	0.4	0.2	0.2	8.8	8.8	11	10

表 4 から明らかなように、Na が K と同様に、0.005 ~ 0.5 原子% の範囲で添加されている場合には、試料番号 65 ~ 71、73 ~ 87 の結果から明らかなようにと、バリスタ電圧が約 9 V と低いながらも、初期 IR が 1.0 MΩ 以上であり、サージ耐量は 20 A 以上であり、ESD 耐量は 30 kV であった。

また、表 5 から明らかなように、試料番号 89 ~ 95、97 ~ 111 では、Li が 0.005 ~ 0.5 原子% の範囲で含有されているため、同様に、バリスタ電圧が約 9 V と低いながらも、初期 IR が 1.0 MΩ 以上、サージ耐量 20 A 以上であり、ESD 耐量は 30 kV であった。

さらに、表 6 から明らかなように、K、Na 及び Li を適宜組み合わせで含有されている場合にも、これらの総量が 0.005 ~ 0.5 原子% の範囲にある試料番号 114 ~ 120 において、バリスタ電圧が約 9 V と低いながらも、初期 IR が 1.0 MΩ 以上、サージ耐量 20 A 以上、かつ ESD 耐量が 30 kV であった。

従って、表 3 ~ 表 6 の結果から、K、Na 及び Li のうち少なくとも 1 種を、総量で 0.005 ~ 0.5 原子% の割合で含有させれば、30 V 以下の低電圧駆動の回路に対応し得る積層型バリスタにおいて、漏れ電流の低減を果たすことができ、かつ高いサージ耐量及び高い ESD 耐量を実現し得ることがわかる。また、バリスタ電圧が約 9 V と低い場合においても、初期 IR は 1.0 MΩ 以上、サージ耐量は 20 A 以上、ESD 耐量は 30 kV と非常に優れた特性を実現し得ることがわかる。

(実施例 4)

実施例 4 では、副成分の Pr、Co、K、Al 及び Zr のうち、主に Al 含有割合を変化させた試料を作製し、特性の評価を行った。

副成分の含有割合が下記の表 7 に示すように変更されたことを除いては、実施例 1 と同様にして積層型バリスタを作製し、評価した。結果を下記の表 7 に示す。

表 7

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr				
* 122	0.3	2	0.05	0	0.1	12MΩ	9.0V	8A	5kV
* 123	0.3	2	0.05	1×10^{-5}	0.1	8MΩ	9.1V	15A	15kV
124	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	4.2MΩ	8.8V	20A	30kV
125	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.1	1.8MΩ	8.7V	25A	30kV
126	0.3	2	0.05	5×10^{-4}	0.1	1.7MΩ	9.3V	27A	30kV
127	0.3	2	0.05	1×10^{-3}	0.1	1.3MΩ	9.0V	28A	30kV
128	0.3	2	0.05	5×10^{-3}	0.1	1.2MΩ	9.1V	30A	30kV
129	0.3	2	0.05	1×10^{-2}	0.1	1.0MΩ	9.1V	31A	30kV
130	0.3	2	0.05	5×10^{-2}	0.1	1.0MΩ	9.3V	33A	30kV
131	0.3	2	0.05	0.5	0.1	1.0MΩ	9.6V	34A	30kV
* 132	0.3	2	0.05	1	0.1	0.05MΩ	8.8V	34A	30kV
133	0.3	2	0.05	5×10^{-5}	0.05	4.1MΩ	8.7V	20A	30kV
134	0.3	2	0.05	5×10^{-5}	5	5.5MΩ	9.0V	26A	30kV
135	0.3	2	0.05	0.5	0.05	1.0MΩ	9.5V	31A	30kV
136	0.3	2	0.05	0.5	5	5.4MΩ	9.0V	26A	30kV

表 7 から明らかなように、試料番号 122, 123 では、Al 含有割合が 2×10^{-5} 原子% より少ないため、初期 IR は高いものの、サージ耐量と ESD 耐量とが低く、試料番号 132 では、0.5 原子% を越えるため、サージ耐量及び ESD 耐量は高いものの、初期 IR が極端に低かった。

これに対して、試料番号 124 ~ 131、133 ~ 136 では、本発明に従って、Al の添加量が $2 \times 10^{-5} \sim 0.5$ 原子% の範囲内とされているため、バリスタ電圧は約 9 V と低いながらも、初期 IR が 1.0 MΩ 以上であり、サージ耐量は 20 A 以上であり、ESD 耐量が 30 kV であった。

従って、Al の含有割合を $2 \times 10^{-5} \sim 0.5$ 原子% の範囲とすることにより、定格電圧が 30 V 以下の低電圧駆動の回路に対応し得る積層型バリスタにおいて、漏れ電流の低減、高いサージ耐量及び高い ESD 耐量を実現し得ることがわかる。

次に、Al の代わりに、Ga または In が含有されている試料と、Al、Ga 及び In を適宜組み合わせさせて含有させた試料の積層型バリスタを実施例 1 と同様にして作製し、評価した。焼結体の副成分の組成と評価結果を表 8 ~ 表 10 に示す。

表 8

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Ga	Zr				
* 137	0.3	2	0.05	1×10^{-6}	0.1	9.2M Ω	8.8V	12A	20kV
138	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	5.3M Ω	9.0V	20A	30kV
139	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.5M Ω	9.1V	21A	30kV
140	0.3	2	0.05	1×10^{-3}	0.1	2.1M Ω	9.1V	25A	30kV
141	0.3	2	0.05	1×10^{-2}	0.1	1.5M Ω	8.9V	27A	30kV
142	0.3	2	0.05	5×10^{-2}	0.1	1.1M Ω	9.3V	27A	30kV
143	0.3	2	0.05	0.5	0.1	1.1M Ω	9.2V	28A	30kV
* 144	0.3	2	0.05	1	0.1	0.5M Ω	8.9V	28A	30kV
145	0.05	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	3.5M Ω	9.1V	22A	30kV
146	3	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	5.4M Ω	8.9V	21A	30kV
147	3	2	0.05	0.5	0.1	1.6M Ω	9.0V	25A	30kV
148	0.3	0.5	0.05	2×10^{-5}	0.1	1.5M Ω	9.3V	20A	30kV
149	0.3	10	0.05	2×10^{-5}	0.1	4.9M Ω	9.0V	21A	30kV
150	0.3	10	0.05	0.5	0.1	2.5M Ω	9.1V	28A	30kV
151	0.3	2	0.005	2×10^{-5}	0.1	1.9M Ω	9.0V	24A	30kV
152	0.3	2	0.5	2×10^{-5}	0.1	1.3M Ω	9.2V	30A	30kV
153	0.3	2	0.005	0.5	0.1	3.5M Ω	9.0V	20A	30kV
154	0.3	2	0.5	0.5	0.1	2.9M Ω	8.9V	27A	30kV
155	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	0.05	4.6M Ω	8.8V	21A	30kV
156	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	5	5.5M Ω	8.9V	25A	30kV
157	0.3	2	0.05	0.5	0.05	1.2M Ω	9.3V	28A	30kV
158	0.3	2	0.05	0.5	5	5.5M Ω	9.1V	24A	30kV

表 9

試料 番号	添加元素成分(atom%)					初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	In	Zr				
* 159	0.3	2	0.05	1×10^{-6}	0.1	9.2M Ω	9.1V	11A	15kV
160	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	5.3M Ω	9.0V	20A	30kV
161	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.1	2.5M Ω	8.8V	20A	30kV
162	0.3	2	0.05	1×10^{-3}	0.1	2.1M Ω	8.9V	24A	30kV
163	0.3	2	0.05	1×10^{-2}	0.1	1.5M Ω	8.7V	26A	30kV
164	0.3	2	0.05	5×10^{-2}	0.1	1.1M Ω	9.2V	28A	30kV
165	0.3	2	0.05	0.5	0.1	1.0M Ω	9.0V	28A	30kV
* 166	0.3	2	0.05	1	0.1	0.3M Ω	9.0V	27A	30kV
167	0.05	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	4.0M Ω	9.1V	21A	30kV
168	3	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	5.5M Ω	9.1V	22A	30kV
169	3	2	0.05	0.5	0.1	1.9M Ω	9.0V	26A	30kV
170	0.3	0.5	0.05	2×10^{-5}	0.1	2.0M Ω	9.2V	20A	30kV
171	0.3	10	0.05	2×10^{-5}	0.1	4.8M Ω	8.9V	22A	30kV
172	0.3	10	0.05	0.5	0.1	2.6M Ω	9.0V	29A	30kV
173	0.3	2	0.005	2×10^{-5}	0.1	2.1M Ω	8.8V	23A	30kV
174	0.3	2	0.5	2×10^{-5}	0.1	1.2M Ω	9.0V	27A	30kV
175	0.3	2	0.005	0.5	0.1	3.5M Ω	9.1V	21A	30kV
176	0.3	2	0.5	0.5	0.1	2.7M Ω	8.8V	26A	30kV
177	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	0.05	4.5M Ω	8.8V	22A	30kV
178	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	5	5.4M Ω	8.9V	25A	30kV
179	0.3	2	0.05	0.5	0.05	1.1M Ω	9.3V	26A	30kV
180	0.3	2	0.05	0.5	5	5.9M Ω	9.1V	23A	30kV

表 10

試料 番号	添加元素成分(atom%)								初期 IR (M Ω)	バリスタ 電圧 (V)	サージ 耐量 (A)	ESD 耐量 (kV)
	Pr	Co	K	Zr	Al,Ga,In 総量	Al	Ga	In				
* 181	0.3	2.0	0.05	0.1	0	0	0	0	12	9.0	8	5
* 182	0.3	2.0	0.05	0.1	1×10^{-5}	5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	5.2	9.1	12	15
183	0.3	2.0	0.05	0.1	5×10^{-5}	3×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	4.3	9.0	20	30
184	0.3	2.0	0.05	0.1	1×10^{-4}	2×10^{-5}	4×10^{-5}	4×10^{-4}	4.1	9.1	22	30
185	0.3	2.0	0.05	0.1	1×10^{-3}	5×10^{-4}	3×10^{-4}	2×10^{-4}	3.0	8.7	23	30
186	0.3	2.0	0.05	0.1	1×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-3}	4×10^{-3}	2.1	9.1	25	30
187	0.3	2.0	0.05	0.1	5×10^{-2}	0	3×10^{-2}	2×10^{-2}	1.2	9.0	28	30
188	0.3	2.0	0.05	0.1	0.5	0.3	0.1	0.1	1.1	9.3	29	30
* 189	0.3	2.0	0.05	0.1	1	0.5	0.3	0.2	0.4	9.2	29	30

5 表 8 から明らかなように、Al の代わりに Ga が添加された試料では、Ga が 2×10^{-5} 原子% ~ 0.5 原子% の範囲に含有されている場合（試料番号 138 ~ 143、145 ~ 158）バリスタ電圧が約 9 V と低いながらも、初期

I Rが1.0 MΩ以上、サージ耐量は20 A以上であり、ESD耐量は30 kVと優れた特性が得られた。

表9から明らかなように、Al及びGaではなく、Inが含有されているInの含有割合が $2 \times 10^{-5} \sim 0.5$ 原子%の範囲であれば（試料番号160～165、167～180）、同様に、バリスタ電圧が約9 Vと低いながらも、初期IRは1.0 MΩ以上、サージ耐量は20 A以上、ESD耐量は30 kVであった。

さらに、表10から明らかなように、Al、Ga及びInを適宜組み合わせた場合においても、これらの総量が $2 \times 10^{-5} \sim 0.5$ 原子%の範囲であれば（試料番号183～188）、同様に、バリスタ電圧が約9 Vと低いながらも、初期IRは1.0 MΩ以上、サージ耐量は20 A以上、ESD耐量は30 kVであった。

表7～表10の結果から、Al、Ga及びInのうち少なくとも1種を、総量で $2 \times 10^{-5} \sim 0.5$ 原子%の範囲で含有させれば、定格電圧が30 V以下の低電圧駆動の回路に対応し得る積層型バリスタにおいて、漏れ電流の低減、高いサージ耐量及び高いESD耐量を実現することができる。また、バリスタ電圧が約9 Vと低い場合においては、初期IRを1.0 MΩ以上、サージ耐量を20 A以上、ESD耐量を30 kVとすることができる。

（実施例5）

副成分のPr、Co、K及びAlの含有割合を固定し、Zrの含有割合を変化させた。表11に示す組成番号1～13の組成からなるグリーンシートを用いた。グリーンシートの焼成前の成形厚みを、 $25 \mu\text{m}$ 、 $35 \mu\text{m}$ 、 $42 \mu\text{m}$ となるように調整し、バリスタ電圧を約9 V、12 V及び27 Vとなるようにし、その他の点は、実施例1と同様にして、積層型バリスタを作製し、評価した。結果を下記の表12に示す。

表 1 1

組成 番号	添加元素成分(atom%)				
	Pr	Co	K	Al	Zr
* 1	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.000001
* 2	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.0001
* 3	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.001
4	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.005
5	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.01
6	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.05
7	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.1
8	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	1
9	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	3
10	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	5
* 11	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	6
* 12	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	8
* 13	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	10

表 1 2

	試料 番号	組成 番号	特性層厚み (μm)	初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
*	190	1	25 μm	0.8M Ω	8.8A	18A	2kV
*	191	2	25 μm	1.2M Ω	8.9V	19A	2kV
*	192	3	25 μm	1.3M Ω	9.1V	20A	5kV
	193	4	25 μm	1.5M Ω	9.4V	21A	15kV
	194	5	25 μm	1.8M Ω	9.4V	25A	15kV
	195	6	25 μm	1.7M Ω	9.1V	24A	30kV
	196	7	25 μm	1.8M Ω	9.4V	25A	30kV
	197	8	25 μm	1.6M Ω	8.7V	22A	30kV
	198	9	25 μm	2.0M Ω	8.8V	22A	30kV
	199	10	25 μm	3.0M Ω	9.1V	20A	30kV
*	200	11	25 μm	3.2M Ω	8.8V	16A	20kV
*	201	12	25 μm	3.3M Ω	9.1V	15A	10kV
*	202	13	25 μm	4.2M Ω	9.4V	12A	2kV
*	203	1	35 μm	10M Ω	11.7V	25A	5kV
*	204	2	35 μm	20M Ω	12.2V	25A	8kV
*	205	3	35 μm	22M Ω	12.0V	30A	15kV
	206	4	35 μm	30M Ω	12.2V	31A	20kV
	207	5	35 μm	32M Ω	12.2V	33A	30kV
	208	6	35 μm	30M Ω	12.0V	35A	30kV
	209	7	35 μm	30M Ω	12.5V	35A	30kV
	210	8	35 μm	31M Ω	11.5V	33A	30kV
	211	9	35 μm	38M Ω	12.1V	33A	30kV
	212	10	35 μm	41M Ω	12.1V	30A	30kV
*	213	11	35 μm	44M Ω	12.1V	27A	20kV
*	214	12	35 μm	45M Ω	11.9V	22A	15kV
*	215	13	35 μm	54M Ω	12.5V	21A	5kV
*	216	1	42 μm	33M Ω	26V	46A	5kV
*	217	2	42 μm	41M Ω	27.8V	46A	15kV
*	218	3	42 μm	50M Ω	26.4V	50A	20kV
	219	4	42 μm	58M Ω	27.9V	53A	30kV
	220	5	42 μm	59M Ω	27.1V	53A	30kV
	221	6	42 μm	58M Ω	27.1V	54A	30kV
	222	7	42 μm	61M Ω	27.4V	62A	30kV
	223	8	42 μm	64M Ω	27.1V	59A	30kV
	224	9	42 μm	70M Ω	27.3V	55A	30kV
	225	10	42 μm	88M Ω	26.7V	51A	30kV
*	226	11	42 μm	85M Ω	27.1V	47A	20kV
*	227	12	42 μm	82M Ω	27.5V	41A	20kV
*	228	13	42 μm	100M Ω	27.9V	28A	5kV

表 1 2 から明らかなように、厚みが 42 μm のセラミックグリーンシートを

用いた得られた試料のうち、本発明に属する試料番号 219～225 では、バリスタ電圧 V_{1mA} が 26～28 V であり、定格電圧が 30 V 以下の低電圧駆動の回路に対応され得るが、初期 IR は 50 M Ω 以上と高かった。また、サージ耐量が 50 A 以上、ESD 耐量も 30 kV であった。従って、非常に優れた特性を示すことがわかる。

これに対して、Zr 含有割合が 0.005～5.0 原子% の範囲外である試料番号 216, 217, 218, 226～228 では、ESD 耐量は、20 kV 以下であった。従って、Zr の含有割合を 0.005～5.0 原子% の範囲とすることにより、定格電圧が 30 V 以下の低電圧駆動され得る回路に対応し得る積層型バリスタにおいて、漏れ電流の低減、高いサージ耐量及び高い ESD 耐量を実現し得ることがわかる。

また、試料番号 193～199, 206～212 から明らかなように、さらに低電圧駆動回路に対応可能となるように、バリスタ電圧が 12 V あるいは 9 V となるようにグリーンシートの厚みが 35 μm 及び 25 μm である試料においても、Zr の添加により、初期 IR が高く、かつ高い ESD 耐量を有する積層型バリスタの得られることがわかる。もっとも、バリスタ電圧が 12 V の場合には、Zr の含有量が 0.01 原子%、9 V の場合には 0.05 原子% を下回ると、サージ耐量及び ESD 耐量が低くなりがちであった。

図 5～図 7 は、バリスタ電圧が 9 V、12 V 及び 27 V の各試料の Zr 含有割合に対する、初期 IR 及び ESD 耐量の関係を示す図である。表 12 及び図 5～図 7 から明らかなように、ZnO を主成分とし、Pr、Co、Al 及び K を含む組成系に、さらに、Zr を適量加えることにより、低電圧駆動回路に対応した積層型バリスタの初期 IR 及び ESD 耐量を同時に改善し得ることがわかる。

25 (実施例 6)

実施例 6 では、副成分である Pr、Co、K、Al 及び Zr のうち Co と Al 含有割合を変化させた試料を作製して特性の評価を行った。

副成分の含有割合が下記の表 13 に示すように変更されたことを除いては、実施例 1 と同様にして積層型バリスタを作製し、評価した。結果を下記の表 13 に示す。

表 1 3

試料 番号	添加元素成分(atom%)						初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr	Co/Al				
229	0.3	2	0.05	2×10^{-5}	0.1	100000	4.2M Ω	8.8V	20A	30kV
230	0.3	2	0.05	1×10^{-4}	0.1	20000	1.8M Ω	8.7V	25A	30kV
231	0.3	2	0.05	5×10^{-4}	0.1	4000	1.7M Ω	9.3V	27A	30kV
232	0.3	2	0.05	1×10^{-3}	0.1	2000	1.3M Ω	9.0V	28A	30kV
233	0.3	2	0.05	5×10^{-3}	0.1	400	1.2M Ω	9.1V	30A	30kV
234	0.3	2	0.05	1×10^{-2}	0.1	200	1.0M Ω	9.1V	31A	30kV
235	0.3	2	0.05	5×10^{-2}	0.1	40	1.0M Ω	9.3V	33A	30kV
236	0.3	2	0.05	0.5	0.1	4	1.0M Ω	9.6V	34A	30kV
237	0.3	2.5	0.05	2×10^{-5}	0.1	125000	4.3M Ω	9.3V	20A	30kV
238	0.3	2.5	0.05	1×10^{-3}	0.1	2500	2.9M Ω	9.1V	26A	30kV
239	0.3	2.5	0.05	1×10^{-2}	0.1	250	2.6M Ω	8.8V	28A	30kV
240	0.3	2.5	0.05	0.05	0.1	50	2.6M Ω	9.0V	30A	30kV
241	0.3	2.5	0.05	0.1	0.1	25	2.3M Ω	9.2V	30A	30kV
242	0.3	2.5	0.05	0.5	0.1	5	1.9M Ω	8.8V	31A	30kV
243	0.3	3	0.05	2×10^{-5}	0.1	150000	4.5M Ω	8.9V	23A	30kV
244	0.3	3	0.05	1×10^{-3}	0.1	3000	3.0M Ω	8.9V	25A	30kV
245	0.3	3	0.05	1×10^{-2}	0.1	300	2.8M Ω	9.0V	28A	30kV
246	0.3	3	0.05	0.05	0.1	60	2.3M Ω	9.0V	27A	30kV
247	0.3	3	0.05	0.1	0.1	30	2.4M Ω	9.1V	30A	30kV
248	0.3	3	0.05	0.5	0.1	6	1.7M Ω	9.0V	31A	30kV
249	0.3	5	0.05	1×10^{-4}	0.1	50000	2.7M Ω	9.2V	21A	30kV
250	0.3	5	0.05	1×10^{-3}	0.1	5000	2.6M Ω	8.9V	24A	30kV
251	0.3	5	0.05	1×10^{-2}	0.1	500	2.6M Ω	8.7V	26A	30kV
252	0.3	5	0.05	0.05	0.1	100	2.5M Ω	8.8V	29A	30kV
253	0.3	5	0.05	0.1	0.1	50	2.2M Ω	8.8V	31A	30kV
254	0.3	5	0.05	0.5	0.1	10	1.9M Ω	8.9V	32A	30kV
255	0.3	10	0.05	1×10^{-4}	0.1	100000	4.1M Ω	8.9V	20A	30kV
256	0.3	10	0.05	1×10^{-3}	0.1	10000	4.0M Ω	8.8V	24A	30kV
257	0.3	10	0.05	1×10^{-2}	0.1	1000	3.8M Ω	9.1V	26A	30kV
258	0.3	10	0.05	0.05	0.1	200	3.7M Ω	9.2V	29A	30kV
259	0.3	10	0.05	0.1	0.1	100	3.6M Ω	8.7V	30A	30kV
260	0.3	10	0.05	0.5	0.1	20	3.0M Ω	8.9V	29A	30kV

表 1 3 から明らかなように、C o と A l 添加量を同時に変化させても本特許の範囲内では初期 I R が 1 . 0 M Ω 以上であり、サージ耐量は 2 0 A 以上であり、E S D 耐量が 3 0 k V であった。

5

特に、C o 添加量が 2 . 5 原子% ~ 1 0 原子% の範囲で C o と A l 比率が C o / A l = 2 0 ~ 3 0 0 0 の範囲にすることにより、初期 I R が 2 . 0 M Ω 以上、サージ耐量が 2 5 A 以上とさらに優れた特性が得られることがわかる。

実施例はC oとA lを同時に変化させたが、A lの代わりにG a、I nまたはA l、G a、I nを混ぜ添加しても同様の効果が得られる。

以上のように、漏れ電流の低減、高いE S D耐量を実現する、低電圧で駆動可能なバリスタを製造するには、Z n Oを主成分とし、副成分として、P r、
5 C o、K、A l及びZ rを添加すれば達成され、副成分であるP r、C o、K、A l及びZ rのいずれかが欠けた場合、漏れ電流の低減、高いE S D耐量を実現する、低電圧で駆動可能なバリスタを達成することができないことがわかる。
そして、表1～表10及び表12、13の結果から、Z n Oを主成分とし、P rを0.05～3.0原子%、C oを0.5～5.0原子%、K、Na及びL
10 iのうち少なくとも総量で0.005～0.5原子%、A l、G a及びI nのうち少なくとも1種を総量で 2×10^{-5} ～0.5原子%、Z rを0.005～5.0原子%の範囲で含有させれば、漏れ電流の低減、高いE S D耐量を実現する、低電圧で駆動可能なバリスタを達成し得ることがわかる。

なお、上述した主成分としてのZ n O及び副成分としての各種元素以外に、
15 さらに他の元素を少なくとも1種添加してもよい。このような実施例を、次に実施例7として説明する。

(実施例7)

P r、C o、K、A l及びZ rの含有割合を一定とし、さらに、C a、S r及びB aの少なくとも1種を下記の表14に示すように含有させたことを除いては、実施例1と同様にして積層型バリスタを作製し、評価した。結果を表1
20 4に示す。

表 1 4

試料 番号	添加元素成分(atom%)								初期 IR (MΩ)	バリスタ 電圧 (V)	サージ 耐量 (A)	ESD 耐量 (kV)
	Pr	Co	K	Al	Zr	Ca	Sr	Ba				
261	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	—	1.8	9.4	25	30
262	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	—	—	—	—	0.8	8.8	18	2
263	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.001	—	—	2.2	8.8	25	30
264	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.01	—	—	2.5	8.7	25	30
265	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.05	—	—	2.9	9.3	24	30
266	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.1	—	—	3.1	9.0	25	30
267	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.3	—	—	3.2	9.1	26	30
268	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.5	—	—	3.7	9.1	24	30
269	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.8	—	—	4.3	9.3	25	30
270	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	1	—	—	5.6	9.2	24	30
271	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	2	—	—	7.4	8.9	21	20
272	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	5	—	—	9.2	8.9	18	10
273	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.001	—	2.1	9.0	25	30
274	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.01	—	2.6	9.0	24	30
275	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.05	—	2.9	8.8	25	30
276	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.1	—	3.0	9.4	26	30
277	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.3	—	3.3	9.2	26	30
278	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.5	—	3.6	8.9	25	30
279	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.8	—	4.6	9.0	24	30
280	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	1	—	5.1	9.1	23	30
281	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	2	—	7.9	8.8	21	15
282	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.001	2.0	8.9	25	30
283	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.01	2.5	9.1	24	30
284	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.05	3.3	9.1	24	30
285	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.1	3.4	9.0	23	30
286	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.3	3.5	9.3	25	30
287	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.5	3.5	8.8	24	30
288	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.8	4.6	8.9	23	30
289	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	1	5.2	8.8	25	30
290	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	2	7.8	9.0	20	15
291	0.3	2.0	0.05	0.1	0.005	—	—	—	2.3	9.1	25	30
292	0.3	2.0	0.05	0.1	0.01	—	—	—	2.4	8.8	25	30
293	0.3	2.0	0.05	0.1	0.1	—	—	—	2.9	9.0	24	30
294	0.3	2.0	0.05	0.1	0.5	—	—	—	4.1	9.2	25	30
295	0.3	2.0	0.05	0.1	1	—	—	—	5.4	9.0	23	30
296	0.3	2.0	0.05	0.1	2	—	—	—	7.9	9.1	20	30

試料番号 261 は、表 1 に示した試料番号 6 に相当する。試料番号 262 は、従来から公知の積層型バリスタに相当する。

5 表 1 4 から明らかなように、Ca、Sr 及び Ba の少なくとも 1 種をさらに

含有させることにより、IRを改善し得ることがわかる。この場合、試料番号263～試料番号270、試料番号273～280、試料番号282～289、試料番号291～295から明らかなように、これらの含有割合の総量が1.0原子%以下の範囲であれば、初期IRを効果的に改善し得ることがわかる。

- 5 Ca、Sr及びBaの含有割合の総量が、1.0原子%より多くなると、(試料番号271、272、281、290、296)では、初期IRはさらに改善されるものの、ESD耐量が低下した。

(実施例8)

- 10 副成分であるPr、Co、K、Al及びZrの含有割合を固定し、さらにLaNd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びYのうち少なくとも1種を含有させたことを除いては、実施例1と同様にして下記の表15に示す試料番号297～360の副成分組成の焼結体を用いた積層型バリスタを作製し、評価した。なお、試料番号297は、表1に示した試料番号6に相当する。

- 15 また、Pr、Co、K、Al及びZrの添加割合を固定し、さらにCa及びLa、Sr及びLaを、Ba及びLaを、またはCa、Sr、Ba及びLaを下記の表16に示す含有割合となるように含有させたことを除いては、実施例1と同様にして試料番号361～384の積層型バリスタを得、評価した。評価結果を表15-1及び15-2に示す。

表 15 - 1

試料 番号	添加元素成分(atom%)							初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr	種類	配合量				
297	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	-	-	1.8M Ω	8.8V	25A	30kV
298	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	0.005	2M Ω	8.9V	27A	30kV
299	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	0.01	2.2M Ω	9.0V	31A	30kV
300	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	0.05	2.2M Ω	9.1V	35A	30kV
301	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	0.1	2.3M Ω	9.2V	32A	30kV
302	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	0.5	2.1M Ω	8.8V	31A	30kV
303	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	1	2.3M Ω	8.9V	27A	30kV
304	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	2	3.0M Ω	9.1V	21A	20kV
305	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	La	5	3.2M Ω	9.0V	19A	10kV
306	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Nd	0.005	2.2M Ω	9.0V	27A	30kV
307	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Nd	0.01	2.5M Ω	8.9V	32A	30kV
308	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Nd	0.5	2.6M Ω	8.8V	33A	30kV
309	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Nd	1	2.6M Ω	9.3V	27A	30kV
310	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Nd	5	3.1M Ω	9.2V	21A	20kV
311	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Sm	0.005	1.9M Ω	9.2V	25A	30kV
312	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Sm	0.01	2.1M Ω	8.9V	33A	30kV
313	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Sm	0.5	3.0M Ω	9.1V	34A	30kV
314	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Sm	1	3.1M Ω	9.1V	27A	30kV
315	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Sm	5	3.4M Ω	9.1V	22A	15kV
316	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Eu	0.005	2.3M Ω	9.1V	26A	30kV
317	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Eu	0.01	2.9M Ω	9.0V	33A	30kV
318	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Eu	0.5	3.0M Ω	8.9V	31A	30kV
319	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Eu	1	3.5M Ω	9.2V	29A	30kV
320	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Eu	5	3.9M Ω	9.3V	23A	20kV
321	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Gd	0.005	2.0M Ω	9.0V	28A	30kV
322	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Gd	0.01	2.2M Ω	9.1V	31A	30kV
323	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Gd	0.5	2.3M Ω	9.0V	33A	30kV
324	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Gd	1	2.6M Ω	9.3V	28A	30kV
325	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Gd	5	2.9M Ω	9.1V	23A	15kV
326	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tb	0.005	2.5M Ω	8.8V	27A	30kV
327	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tb	0.01	2.9M Ω	8.7V	33A	30kV
328	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tb	0.5	3.3M Ω	8.8V	35A	30kV
329	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tb	1	3.5M Ω	9.3V	28A	30kV
330	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tb	5	3.9M Ω	9.0V	21A	15kV

表 15-2

試料 番号	添加元素成分(atom%)							初期IR	バリスタ 電圧	サージ 耐量	ESD 耐量
	Pr	Co	K	Al	Zr	種類	配合量				
331	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Dy	0.005	2.5M Ω	9.2V	27A	30kV
332	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Dy	0.01	2.3M Ω	9.1V	33A	30kV
333	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Dy	0.5	2.9M Ω	9.0V	34A	30kV
334	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Dy	1	3.2M Ω	8.8V	29A	30kV
335	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Dy	5	3.2M Ω	8.8V	24A	20kV
336	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Ho	0.005	2.3M Ω	8.9V	26A	30kV
337	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Ho	0.01	2.4M Ω	9.0V	30A	30kV
338	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Ho	0.5	2.9M Ω	8.8V	31A	30kV
339	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Ho	1	3.0M Ω	8.9V	28A	30kV
340	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Ho	5	3.3M Ω	9.0V	23A	20kV
341	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Er	0.005	2.1M Ω	9.1V	27A	30kV
342	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Er	0.01	2.8M Ω	8.8V	33A	30kV
343	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Er	0.5	2.7M Ω	9.1V	35A	30kV
344	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Er	1	3.1M Ω	9.2V	28A	30kV
345	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Er	5	3.0M Ω	9.0V	21A	20kV
346	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tm	0.005	2.1M Ω	8.8V	27A	30kV
347	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tm	0.01	2.4M Ω	8.9V	33A	30kV
348	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tm	0.5	2.9M Ω	9.1V	34A	30kV
349	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tm	1	3.0M Ω	9.0V	29A	30kV
350	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Tm	5	3.3M Ω	9.1V	23A	20kV
351	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Yb	0.005	1.9M Ω	9.0V	28A	30kV
352	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Yb	0.01	2.2M Ω	8.8V	33A	30kV
353	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Yb	0.5	2.5M Ω	8.9V	35A	30kV
354	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Yb	1	2.6M Ω	9.2V	29A	30kV
355	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Yb	5	2.8M Ω	9.1V	23A	20kV
356	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Y	0.005	1.9M Ω	9.0V	29A	30kV
357	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Y	0.01	2.1M Ω	8.9V	35A	30kV
358	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Y	0.5	2.3M Ω	8.8V	36A	30kV
359	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Y	1	2.4M Ω	8.7V	29A	30kV
360	0.3	2.0	0.05	1×10^{-4}	0.1	Y	5	2.8M Ω	8.9V	24A	20kV

表 1 6

試料 番号	添加元素成分(atom%)									初期 IR (MΩ)	ハリスタ 電圧 (V)	サージ 耐量 (A)	ESD 耐量 (kV)
	Pr	Co	K	Al	Zr	Ca	Sr	Ba	La				
361	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.001	—	—	0.005	2.4	8.8	27	30
362	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.01	—	—	0.01	2.7	8.9	31	30
363	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.1	—	—	0.05	3.2	9.0	35	30
364	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.5	—	—	0.1	3.9	9.1	32	30
365	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.8	—	—	0.5	4.4	9.2	31	30
366	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	1	—	—	1	5.6	8.8	27	30
367	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.001	—	0.005	2.3	9.2	26	30
368	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.01	—	0.01	2.7	8.9	32	30
369	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.1	—	0.05	3.4	8.9	34	30
370	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.5	—	0.1	3.8	8.9	35	30
371	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	0.8	—	0.5	4.5	9.1	35	30
372	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	1	—	1	5.4	8.9	29	30
373	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.001	0.005	2.1	9.0	28	30
374	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.01	0.01	2.5	9.0	32	30
375	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.1	0.05	3.2	9.1	36	30
376	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.5	0.1	4.2	9.2	35	30
377	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	0.8	0.5	5.0	8.9	34	30
378	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	—	—	1	1	5.4	9.0	26	30
379	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.0005	0.0003	0.002	0.005	2.5	9.1	27	30
380	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.005	0.002	0.003	0.01	2.8	8.8	30	30
381	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.01	0.05	0.04	0.05	3.1	8.9	36	30
382	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1	4.4	8.9	35	30
383	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.4	0.4	0.2	0.5	4.5	9.2	33	30
384	0.3	2.0	0.05	1x10 ⁻⁴	0.1	0.4	0.4	0.2	1	4.8	9.0	29	30

表 1 5 から明らかなように、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Y のうち少なくとも 1 種が添加された試料 298
5 ~ 303、306 ~ 309、311 ~ 314、316 ~ 319、321 ~ 324、326 ~ 329、331 ~ 334、336 ~ 339、341 ~ 344、346 ~ 349、351 ~ 354、356 ~ 359 では、サージ耐量がさらに改善され、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Y のうち少なくとも 1 種の含有割合が 0.01 ~ 0.5 原子% である 2
10 99 ~ 302、307、308、312、313、317、318、322、323、327、328、332、333、337、338、342、343、347、348、352、353、357、358 ではサージ耐量がより一層改善されることがわかる。もっとも、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 及び Y の含有割合が 1.0 原子% よりも多い 3

04、305、310、315、320、325、330、335、340、345、350、355、360では、サージ耐量及びESD耐量が逆に低下することがわかる。

5 表16から明らかなように、Ca及びLaがさらに含有された焼結体を用いた試料361～366では、IR及びサージ耐量をより一層改善し得ることがわかる。また、表16から明らかなように、Caの含有割合は1.0原子%以下、Laの含有割合は、1.0原子%以下の範囲とすればよいことがわかる。

10 表16から明らかなように、Sr及びLaがさらに含有された試料番号367～372では、IR及びサージ耐量がより一層改善されていることがわかる。また、特に、Laが0.01～0.5原子%で配合されている試料番号368～370では、サージ耐量がより一層改善されることがわかる。

15 また、試料番号373～378から明らかなように、Ba及びLaがさらに含有されている焼結体を用いた場合には、IR及びサージ耐量をより一層改善することができ、特に、Laの含有割合が0.01～0.5原子%である試料番号374～376では、サージ耐量がより一層高められていることがわかる。

試料番号379～384では、Ca、Sr、Ba及びLaが表16に示すように添加されているため、IR及びサージ耐量をより一層改善し得ることがわかる。特に、Laの含有割合が0.01～0.5原子%の範囲にある試料番号381～383では、サージ耐量がより一層改善されることがわかる。

20 以上のように、本実施例によるバリスタ用磁器組成物は、酸化亜鉛を主成分とし、副成分としてPr、Co、K、Na及びLiのうちの少なくとも1種と、Al、Ga及びInのうちの少なくとも1種と、Zrとを上記特定の範囲で含むので、漏れ電流が小さく、高いESD耐量を有する低電圧駆動に適したバリスタを提供することができる。

25

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかるバリスタ用磁器組成物は、静電気保護素子やノイズフィルタなどに好適なバリスタ、特に複数のバリスタ層を積層してなる積層型バリスタを製造するのに適している。

請求の範囲

1. 酸化亜鉛を主成分とし、副成分として、プラセオジウムを全体の0.05～3.0原子%、コバルトを全体の0.5～10原子%、カリウム、ナトリウム及びリチウムのうち少なくとも1種を総量で全体の0.005～0.5原子%、アルミニウム、ガリウム及びインジウムのうち少なくとも1種を総量で全体の 2×10^{-5} ～0.5原子%及びジルコニウムを全体の0.005～5.0原子%の範囲で含む、バリスタ用磁器組成物。
2. 副成分として、さらに、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムのうち少なくとも1種を総量で全体の1.0原子%以下の割合で含む、請求項1に記載のバリスタ用磁器組成物。
3. 副成分として、さらに、ランタン、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホロミウム、エルビウム、トリウム、イッテルビウム及びイットリウムのうち少なくとも1種を総量で全体の1.0原子%以下の割合で含む、請求項1または2に記載のバリスタ用磁器組成物。
4. 前記ジルコニウムが全体の0.01～5.0原子%の範囲で含有されている、請求項1に記載のバリスタ用磁器組成物。
5. 前記ジルコニウムが全体の0.05～5.0原子%の範囲で含有されている、請求項4に記載のバリスタ用磁器組成物。
6. 酸化亜鉛を主成分とし、副成分として、プラセオジウムを全体の0.05～3.0原子%、コバルトを全体の0.5～10原子%、カリウム、ナトリウム及びリチウムのうち少なくとも1種を総量で全体の0.005～0.5原子%、アルミニウム、ガリウム及びインジウムのうち少なくとも1種を総量で全体の 2×10^{-5} ～0.5原子%及びジルコニウムを全体の0.005～5.0原子%の範囲で含むバリスタ用磁器組成物を焼結してなる焼結体と、前記焼結体の外表面に形成された複数の端子電極とを備える、バリスタ。

7. 前記焼結体内に、焼結体層を介して重なり合うように配置された複数の内部電極が形成されており、前記複数の内部電極がいずれかの外部電極に電氣的に接続されており、それによって積層型バリスタが構成されている、請求項6に記載のバリスタ。

1 / 7

図 1

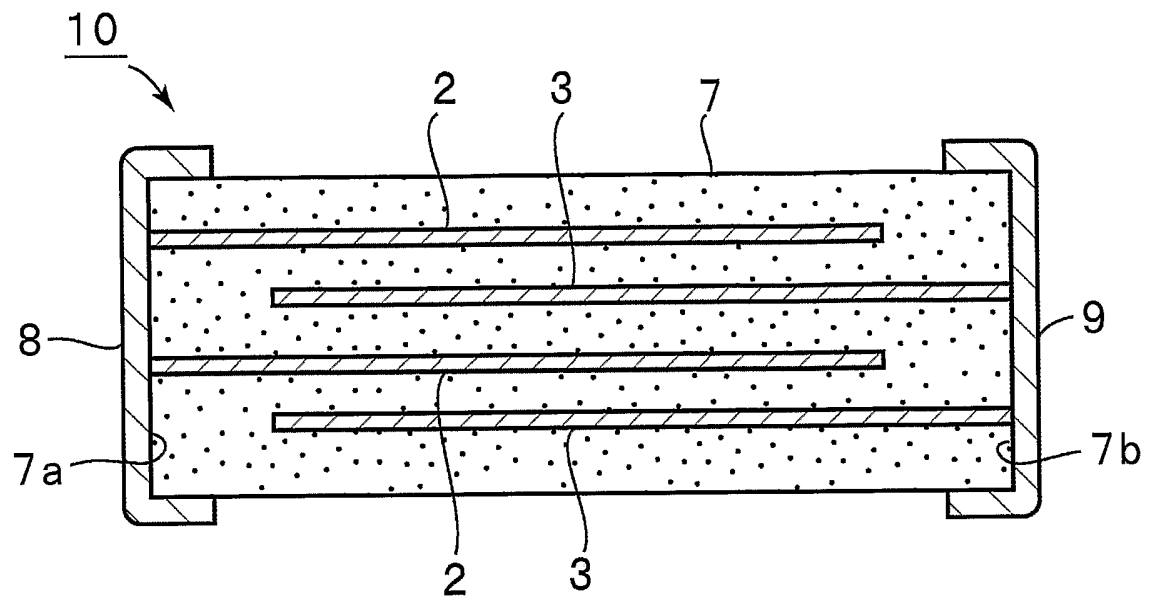


図 2

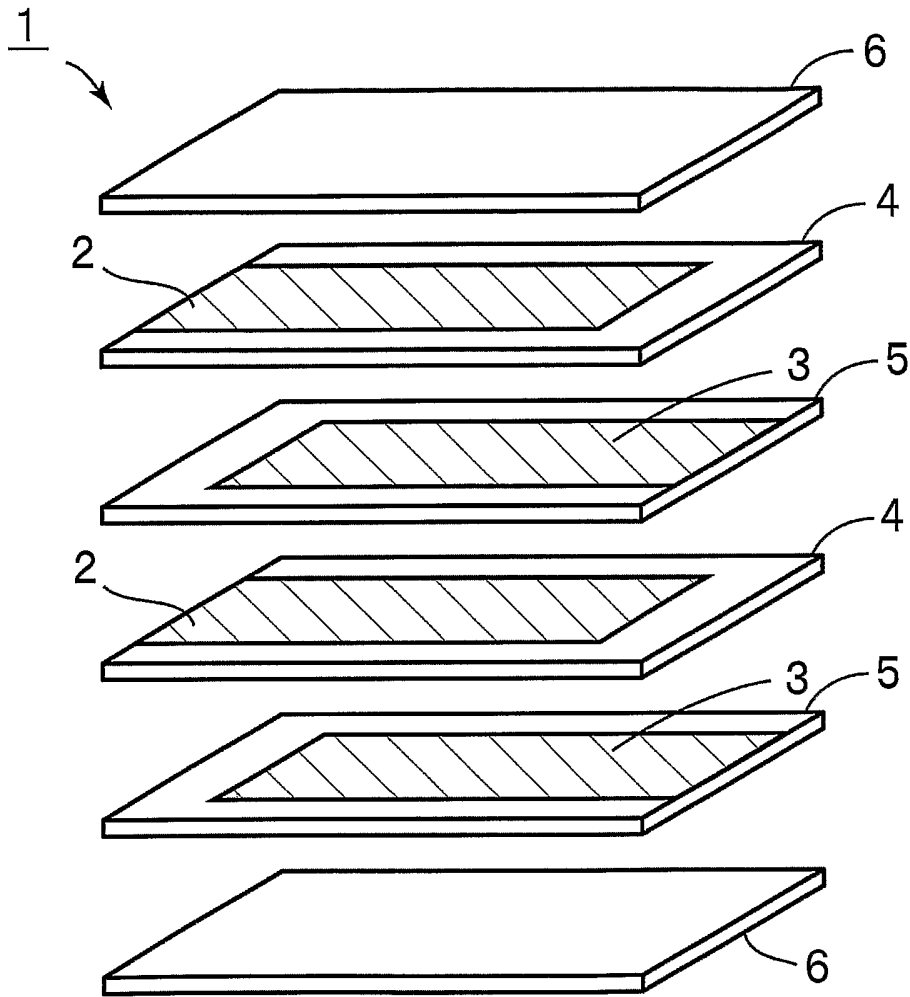


図 3

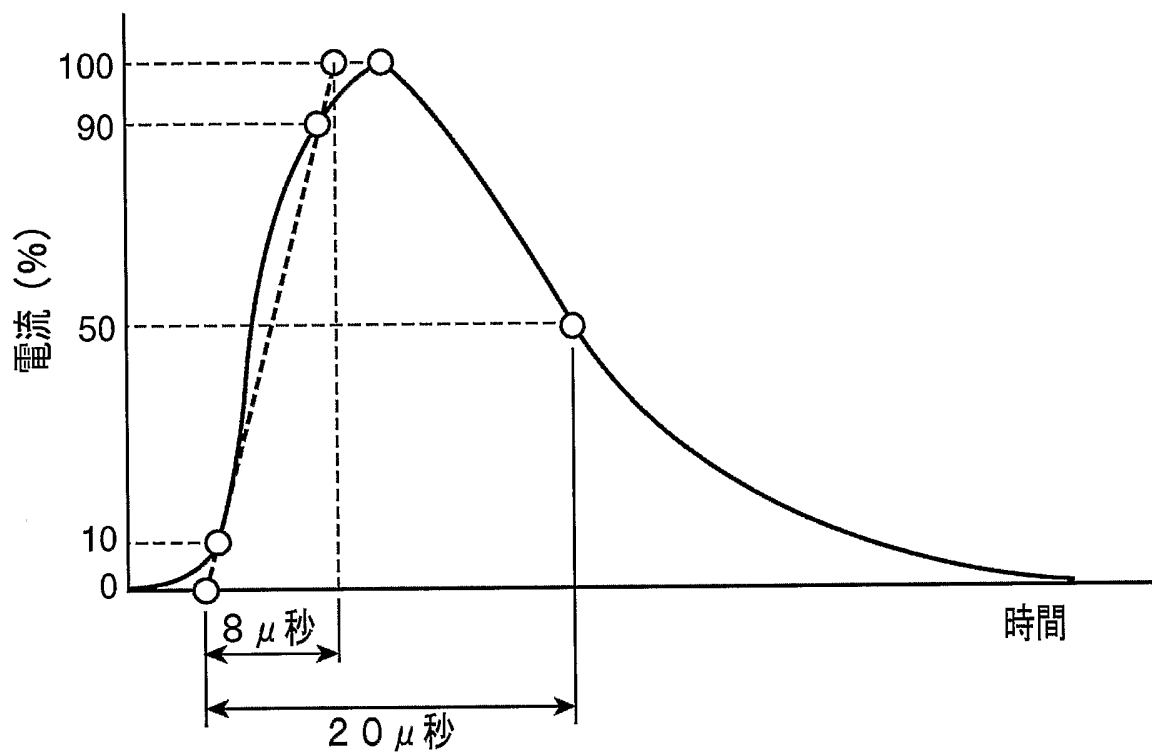
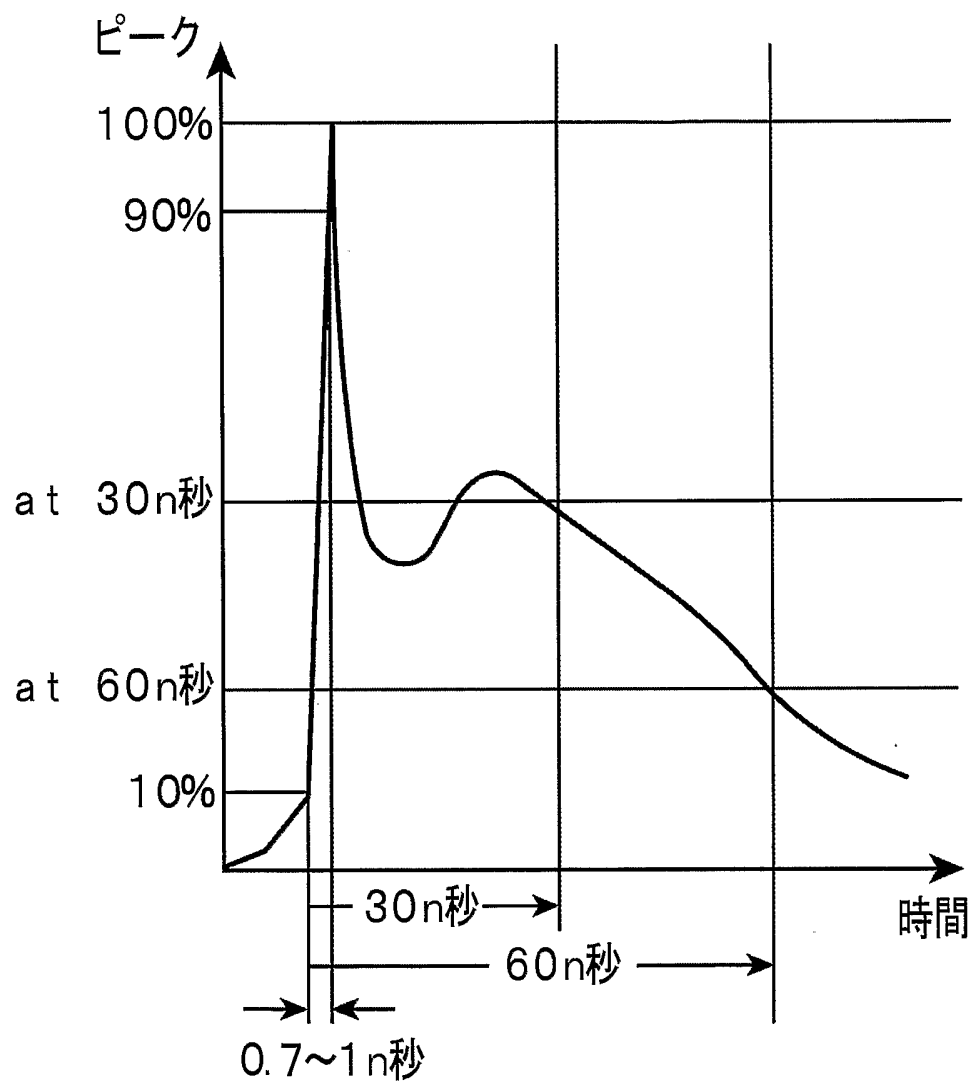


図 4



5 / 7

図 5

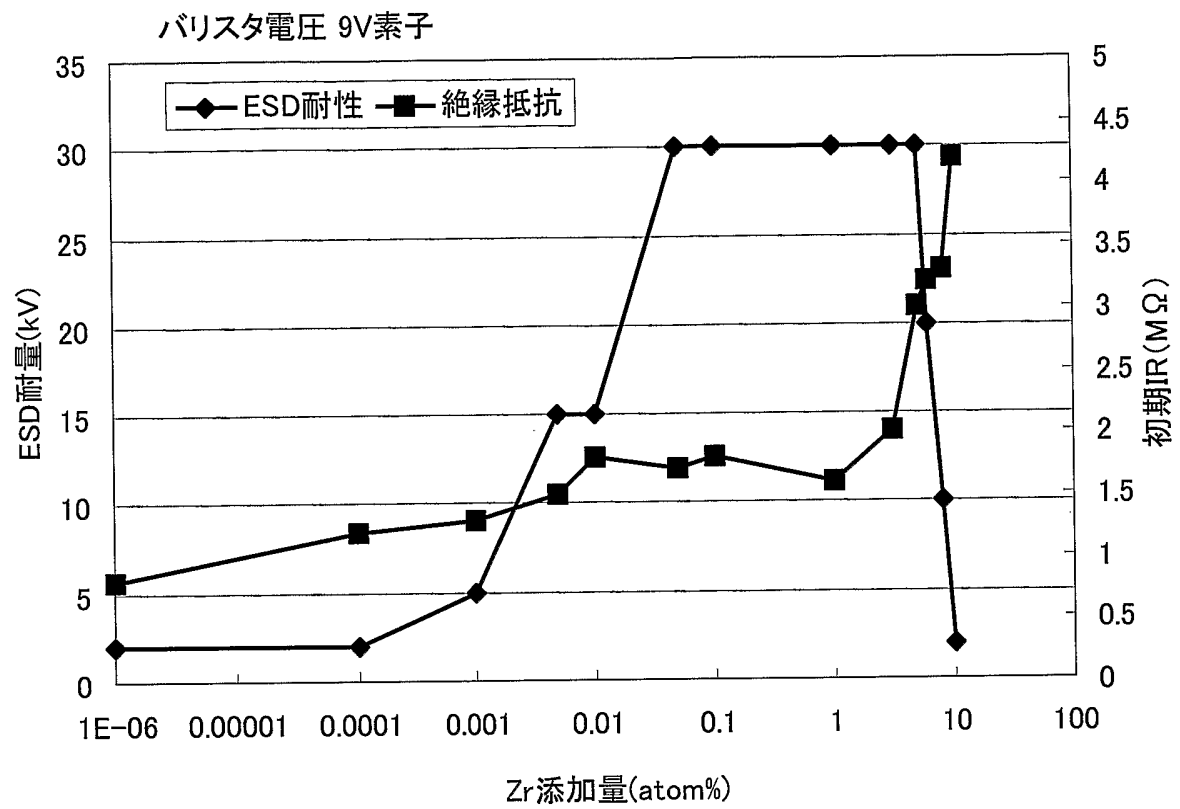
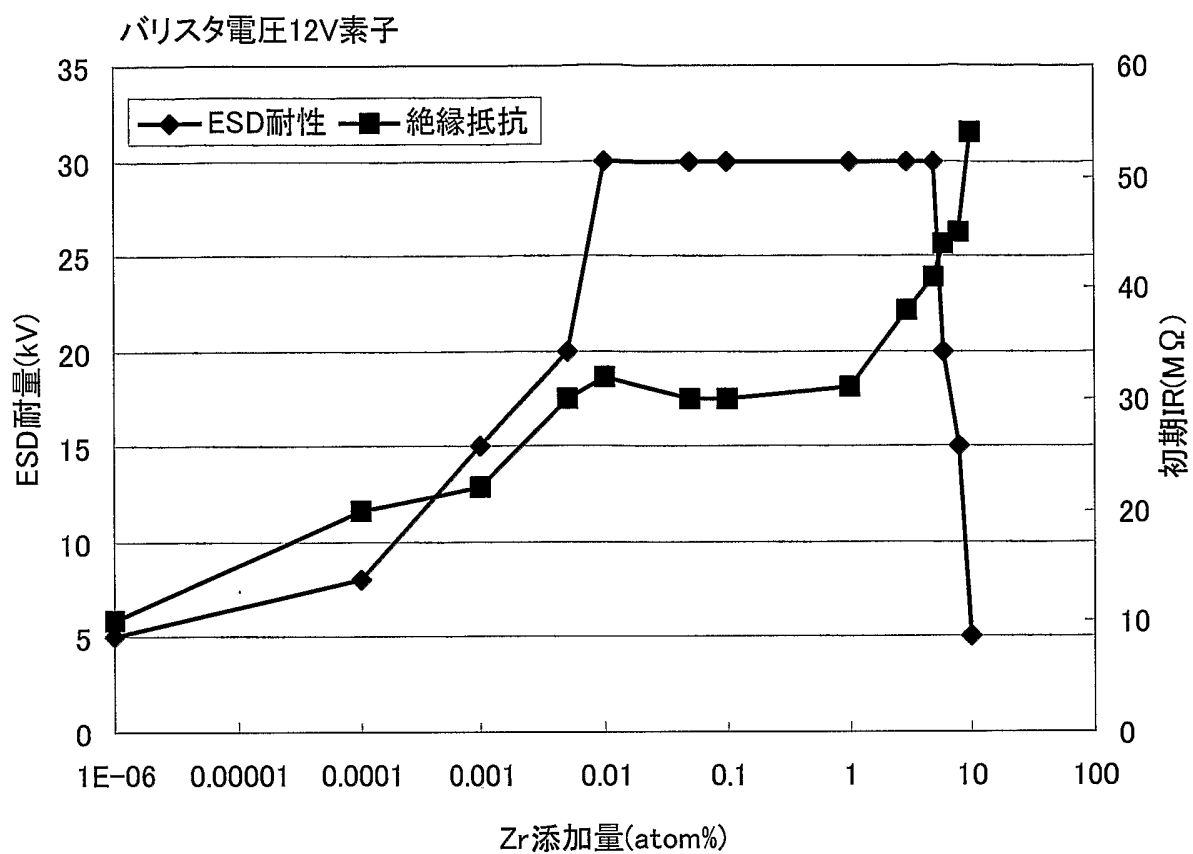
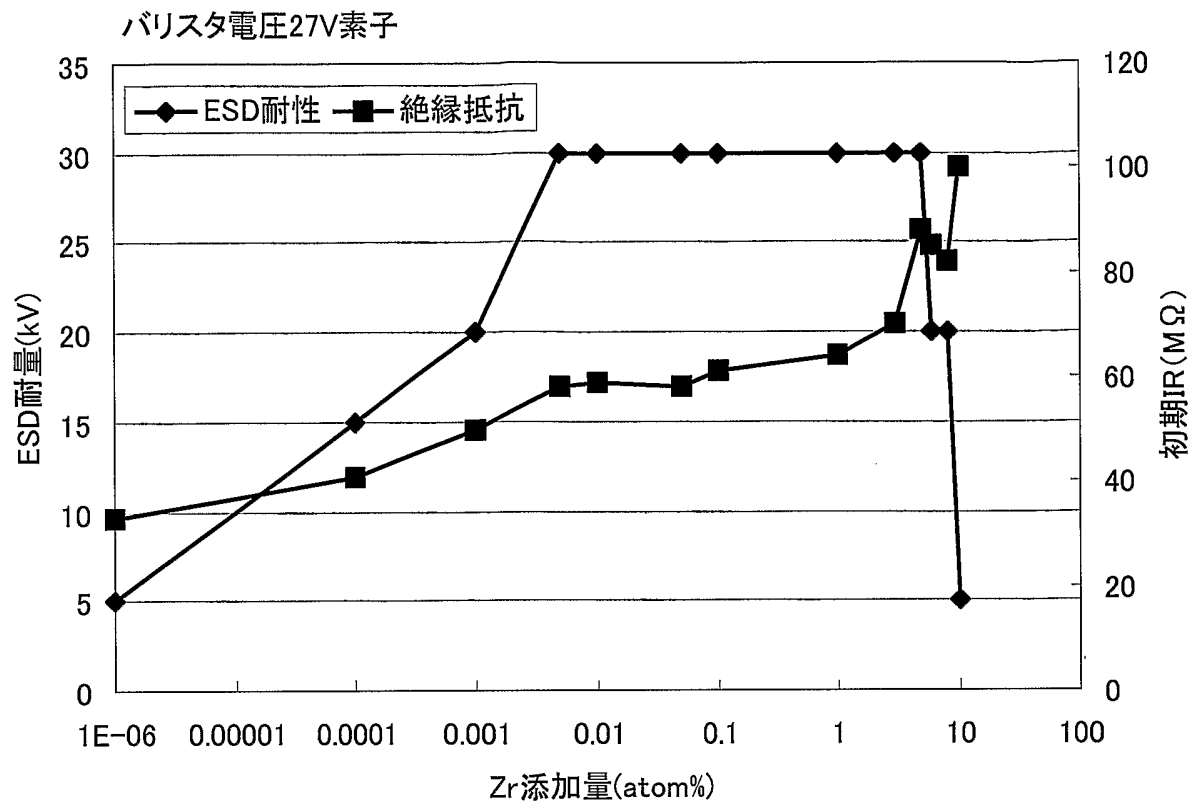


図 6



7 / 7

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01C7/10, C04B35/453

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01C7/10, C04B35/453

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-16601 A (Fuji Electric Co., Ltd.),	1-6
Y	23 January, 1988 (23.01.88), Full text (Family: none)	7
Y	JP 2000-277306 A (TDK Corp.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text; all drawings & EP 1039486 A & US 6339367 B	7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 November, 2003 (14.11.03)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2003 (25.11.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01C 7/10, C04B 35/453

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01C 7/10, C04B 35/453

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 63-16601 A (富士電機株式会社) 1988. 01. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-6
Y		7
Y	J P 2000-277306 A (ティーディーケイ株式会社) 2000. 10. 06, 全文, 全図 & EP 1039486 A & US 6339367 B	7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

重田 尚郎



5 R

9298

電話番号 03-3581-1101 内線 3565