

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月20日(20.08.2020)



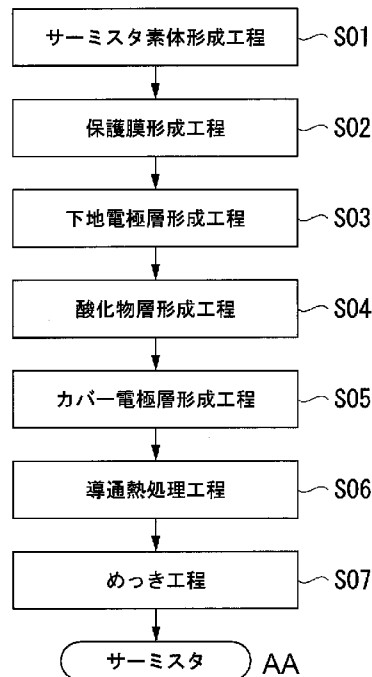
(10) 国際公開番号

WO 2020/166439 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 1/148 (2006.01) H01C 17/28 (2006.01)
H01C 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004213
- (22) 国際出願日: 2020年2月5日(05.02.2020)
- (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 2019-025313 2019年2月15日(15.02.2019) JP
- (71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米澤 岳洋 (YONEZAWA Takehiro); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP), 日向野 怜子 (HIGANO Satoko); 〒3110102 茨城県那珂市向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING THERMISTOR, AND THERMISTOR

(54) 発明の名称: サーミスタの製造方法、及び、サーミスタ



- S01 Thermistor element body forming step
S02 Protection film forming step
S03 Base electrode layer forming step
S04 Oxide layer forming step
S05 Cover electrode layer forming step
S06 Conduction thermal processing step
S07 Plating step
AA Thermistor

(57) Abstract: This method for manufacturing a thermistor comprises: a base electrode layer forming step (S03) for forming a base electrode layer by applying an electrically conductive paste to an end face of a thermistor element body and then performing sintering; an oxide layer forming step (S04) for forming an oxide layer on a surface of the base electrode layer; a cover electrode layer forming step (S05) for forming a cover electrode layer by applying an electrically conductive paste to a surface of the oxide layer and then performing sintering; and a conduction thermal processing step (S06) for

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

performing thermal processing to place the base electrode layer and the cover electrode layer in electrical conduction with each other. In this way, an electrode portion having the base electrode layer and the cover electrode layer is formed. The method further comprises, after the conduction thermal processing step (S06), a plating step (S07) for forming a metal plating layer on a surface of the cover electrode layer.

(57) 要約：サーミスタ素体の端面に導電性ペーストを塗布して焼成し、下地電極層を形成する下地電極層形成工程 (S 0 3) と、前記下地電極層の表面に酸化物層を形成する酸化物層形成工程 (S 0 4) と、前記酸化物層の表面に導電性ペーストを塗布して焼成し、カバー電極層を形成するカバー電極層形成工程 (S 0 5) と、前記下地電極層と前記カバー電極層とが電氣的に導通するように熱処理を行う導通熱処理工程 (S 0 6) と、を有し、前記下地電極層と前記カバー電極層とを有する前記電極部を形成するとともに、導通熱処理工程 (S 0 6) 後に、前記カバー電極層の表面に金属めっき層を形成するめっき工程 (S 0 7) を備えている。

明 細 書

発明の名称：サーミスタの製造方法、及び、サーミスタ

技術分野

[0001] この発明は、サーミスタ素体と、前記サーミスタ素体の端面に形成された電極部と、を備えたサーミスタを製造するサーミスタの製造方法、及び、サーミスタに関するものである。

本願は、2019年2月15日に日本に出願された、特願2019-025313号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 上述のサーミスタにおいては、温度に応じて電気抵抗が変化する特性を有しており、各種電子機器の温度補償や温度センサ等に適用されている。特に、最近では、回路基板に実装されるチップ型サーミスタが広く使用されている。

上述のサーミスタは、サーミスタ素体と、このサーミスタ素体の両端に一对の電極部を形成した構造としている。

[0003] サーミスタ素体は、酸やアルカリに弱く、かつ、還元しやすい性質を有している。そして、組成が変化すると特性が変動してしまうおそれがあった。このため、例えば特許文献1に示すように、サーミスタ素体の表面に保護膜を成膜する技術が提案されている。なお、保護膜には、その後の工程や使用時におけるサーミスタ素体の劣化を抑制するために、めっき液への耐性、耐環境性、絶縁性、等が要求される。

[0004] ここで、特許文献1においては、サーミスタ素体の表面にガラスペーストを塗布して焼成することにより、厚膜のガラスからなる保護膜を成膜している。

また、サーミスタ素体の両端に電極部を形成することになるため、電極部が形成されるサーミスタの端面には保護膜が形成されてない。ここで、電極部は、サーミスタ素体の両端に、例えばAg等の導電性材料を含む導電性ペ

ーストを塗布して焼成することによって形成される。また、焼成体からなる電極部の表面には、Niめっき層やSnめっき層が形成される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平03-250603号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、特許文献1に示すように、サーミスタ素体の端面に導電性ペーストの焼成体からなる電極部を形成した場合には、導電性ペーストの塗布ムラや導電性ペーストへの異物の混入により、電極部に空孔が生じてポーラスな構造となることがあった。このような電極部に対してめっき層を形成した場合には、電極部の内部にめっき液が侵入し、サーミスタ素体とめっき液とが接触して、サーミスタ素体が劣化するおそれがあった。また、サーミスタ素体と電極部の界面にめっき金属が析出し、めっきの前後で抵抗値が大きく変化してしまうおそれがあった。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、電極部の表面にめっき層を形成した場合であっても、電極部内部へのめっき液の侵入を抑制でき、サーミスタ素体の特性が安定したサーミスタを製造することが可能なサーミスタの製造方法、及び、このサーミスタの製造方法により製造され、特性の安定したサーミ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] 上記課題を解決するために、本発明のサーミスタの製造方法は、サーミスタ素体と、前記サーミスタ素体の端面に形成された電極部と、を備えたサーミスタを製造するサーミスタの製造方法であって、前記サーミスタ素体の端面に導電性ペースト（以下、「第1の導電性ペースト」という場合がある。）を塗布して焼成し、下地電極層を形成する下地電極層形成工程と、前記下地電極層の表面に酸化物層を形成する酸化物層形成工程と、前記酸化物層の

表面に導電性ペースト（以下、「第2の導電性ペースト」という場合がある。）を塗布して焼成し、カバー電極層を形成するカバー電極層形成工程と、前記下地電極層と前記カバー電極層とが電氣的に導通するように熱処理を行う導通熱処理工程と、を有し、前記下地電極層と前記カバー電極層とを有する前記電極部を形成するとともに、前記導通熱処理工程後に、前記カバー電極層の表面に金属めっき層を形成するめっき工程を備えていることを特徴としている。

[0009] 本発明のサーミスタの製造方法によれば、上述のように、下地電極層形成工程と、酸化物層形成工程と、カバー電極層形成工程と、導通熱処理工程と、によって電極部を形成しているので、電極部が下地電極層とカバー電極層の2層構造となり、下地電極層内の空孔とカバー電極層の空孔とが連通することなく、めっき工程において、めっき液の侵入がカバー電極層と下地電極層との界面において阻止されることになり、サーミスタ素体とめっき液との接触を抑制することが可能となる。また、サーミスタ素体と電極部の界面にめっき金属が析出することを抑制できる。

[0010] また、前記下地電極層と前記カバー電極層とが電氣的に導通するように熱処理を行う導通熱処理工程を備えているので、下地電極層とカバー電極層との間に酸化物層を形成しても、下地電極層とカバー電極層とを電氣的に導通させることができ、電極部としての特性を確保することが可能となる。なお、酸化物層形成工程で形成された酸化物層は、下地電極層とカバー電極層との導通が十分であれば、下地電極層とカバー電極層の界面に残存していてもよいし、導通熱処理工程において完全に消失してもよい。

[0011] ここで、本発明のサーミスタの製造方法においては、前記下地電極層形成工程は、金属粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストを塗布して焼成することにより、前記下地電極層を形成する構成としてもよい。すなわち、本発明のサーミスタの製造方法においては、前記第1の導電性ペーストが、金属粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストである構成としてもよい。

この場合、前記第1のペーストとしてガラス入り金属ペーストを焼成することによって下地電極層を形成しているため、サーミスタ素体との下地電極層との密着性を向上させることができる。

[0012] また、本発明のサーミスタの製造方法においては、前記カバー電極層形成工程は、金属粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストを塗布して焼成することにより、前記カバー電極層を形成する構成としてもよい。すなわち、本発明のサーミスタの製造方法においては、前記第2の導電性ペーストが、金属粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストである構成としてもよい。

この場合、前記第2の導電性ペーストとしてガラス入り金属ペーストを焼成することによってカバー電極層を形成しているため、導通熱処理工程において、ガラスと酸化物層とが反応することで、酸化物層の少なくとも一部を効率良く消滅させることができ、下地電極層とカバー電極層とを十分に導通させることが可能となる。

[0013] さらに、本発明のサーミスタの製造方法においては、前記酸化物層は、シリコン酸化物で構成されていることが好ましい。

この場合、酸化物層がシリコン酸化物で構成されているため、耐環境性に優れており、この酸化物層の表面に確実にカバー電極層を形成することができ、下地電極層とカバー電極層の2層構造電極部を安定して形成することができる。

[0014] 本発明のサーミスタは、サーミスタ素体と、前記サーミスタ素体の端面に形成された電極部と、を備えたサーミスタであって、前記電極部は、前記サーミスタ素体の端面に形成された下地電極層と、前記下地電極層に積層するカバー電極層と、を備えており、この電極部の表面に金属めっき層が形成されており、前記金属めっき層を構成するめっき金属の前記電極部への侵入深さが、前記電極部の厚さ未満とされていることを特徴としている。

[0015] この構成のサーミスタによれば、電極部が下地電極層とカバー電極層との2層構造とされており、金属めっき層を構成するめっき金属の前記電極部へ

の侵入深さが、前記電極部の厚さ未満とされているので、めっき時におけるめっき液とサーミスタ素体との接触が抑制されている。また、サーミスタ素体と電極部の界面にめっき金属が析出することも抑制されている。よって、各種特性が安定したサーミスタを提供することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電極部の表面にめっき層を形成した場合であっても、電極部内部へのめっき液の侵入を抑制でき、サーミスタ素体の特性が安定したサーミスタを製造することが可能なサーミスタの製造方法、及び、このサーミスタの製造方法により製造され、特性の安定したサーミスタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本実施形態に係るサーミスタの概略断面説明図である。

[図2]本実施形態に係るサーミスタの電極部近傍の拡大説明図である。

[図3]本実施形態に係るサーミスタの製造方法を示すフロー図である。

[図4]実施例における本発明例1のサーミスタの電極部の観察写真である。

[図5]実施例における比較例1のサーミスタの電極部の観察写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明の実施形態について添付した図面を参照して説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。

[0019] 本実施形態に係るサーミスタ10は、図1に示すように、例えば、角柱状をなしており、サーミスタ素体11と、このサーミスタ素体11の表面に形成された保護膜15と、サーミスタ素体11の両端部にそれぞれ形成された電極部20と、を備えている。

ここで、図1に示すように、保護膜15は、サーミスタ素体11の両端面

には形成されておらず、電極部 20 は、サーミスタ素体 11 に直接接触するように構成されている。

[0020] サーミスタ素体 11 は、温度に応じて電気抵抗が変化する特性を有している。このサーミスタ素体 11 は、酸やアルカリに対する耐性が低く、還元反応等によって組成が変化し、特性が大きく変動してしまうおそれがある。よって、本実施形態では、サーミスタ素体 11 を保護するための保護膜 15 が形成されている。

[0021] ここで、保護膜 15 には、めっき液に対する耐性、耐環境性、絶縁性が求められる。そこで、本実施形態では、保護膜 15 は、シリコン酸化物、具体的には、 SiO_2 で構成されていてもよい。

また、本実施形態においては、保護膜 15 の厚さは、不連続膜となることを抑制するために 100 nm 以上とすることが好ましく、300 nm 以上とすることがさらに好ましい。一方、保護膜 15 の厚さの上限は、適当な保護膜の形成方法を選定することで、任意に設定することができるが、3000 nm 以下とすることが好ましい。

[0022] 電極部 20 は、図 2 に示すように、サーミスタ素体 11 の端面に形成された下地電極層 21 と、この下地電極層 21 に積層配置されたカバー電極層 22 と、を備えた 2 層構造とされている。

下地電極層 21 は、後述するように、導電性ペースト（第 1 の導電性ペースト）を焼成して形成されており、本実施形態では、Ag の焼成体で構成されていてもよい。この場合、下地電極層 21 の内部には、空孔が存在することになる。

また、カバー電極層 22 も、後述するように、導電性ペースト（第 2 の導電性ペースト）を焼成して形成されており、本実施形態では、Ag の焼成体で構成されていてもよい。この場合、カバー電極層 22 の内部にも、空孔が存在することになる。

[0023] ここで、下地電極層 21 の厚さ t_1 は、2 μm 以上 20 μm 以下の範囲内とすることが好ましい。

下地電極層 21 の厚さ t_1 を $2\ \mu\text{m}$ 以上とすることでガラス量が確保され、適格に保護膜 15 の浸食が起こる。また、保護膜 15 の浸食を担保するためにガラス量を必要以上に増加する必要がなく、導電性粒子のパーコレーションにより、抵抗値の上昇を抑制することができる。一方、下地電極層 21 の厚さ t_1 を $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、材料のロスを抑制することができる。

なお、下地電極層 21 の厚さ t_1 の下限は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上とすることがさらに好ましい。一方、下地電極層 21 厚さ t_1 の上限は、 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることがさらに好ましい。

[0024] また、カバー電極層 22 の厚さ t_2 は、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内とすることが好ましい。

カバー電極層 22 の厚さ t_2 を $3\ \mu\text{m}$ 以上とすることでガラス量が確保され、適格に保護膜 15 の浸食が起こる。また、保護膜 15 の浸食を担保するためにガラス量を必要以上に増加する必要がなく、導電性粒子のパーコレーションにより、抵抗値の上昇を抑制することができる。一方、カバー電極層 22 の厚さ t_2 を $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、材料のロスを抑制することができるとともに、素子形状が電極部分のみ大きく膨らむことを抑制できる。

なお、カバー電極層 22 の厚さ t_2 の下限は、 $4\ \mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上とすることがさらに好ましい。一方、カバー電極層 22 の厚さ t_2 の上限は、 $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることがさらに好ましい。

[0025] また、電極部 20 の表面には、Niめっき層 31 が形成され、このNiめっき層 31 に積層するようにSnめっき層 32 が形成されている。

そして、本実施形態においては、Niめっき層 31 のNiの電極部 20 への侵入深さ D が、電極部 20 の厚さ t 未満とされている。すなわち、Niめっき層 31 のNiが、サーミスタ素体 11 と電極部 20（下地電極層 21）との接合界面にまで達していないのである。

[0026] 次に、上述した本実施形態であるサーミスタ 10 の製造方法について、図 3 のフロー図を用いて説明する。

[0027] (サーミスタ素体形成工程 S01)

まず、角柱状をなすサーミスタ素体 11 を製造する。本実施形態においては、サーミスタ材料からなる板材を短冊状に切断することにより、上述のサーミスタ素体 11 を製造している。

[0028] (保護膜形成工程 S02)

次に、上述のサーミスタ素体 11 の表面に保護膜 15 を成膜する。本実施形態では、サーミスタ素体 11 を、シリコンアルコキシドと水と有機溶媒とアルカリを含む反応液に浸漬し、シリコンアルコキシドの加水分解及び重縮合反応により、サーミスタ素体 11 の表面にシリコン酸化物 (SiO_2) を析出させることにより、保護膜 15 を成膜してもよい。

なお、保護膜 15 の形成後に所定のチップサイズに切断するため、この段階では、サーミスタ素体 11 の両端面には、保護膜 15 は形成されない。

[0029] (下地電極層形成工程 S03)

次に、サーミスタ素体 11 の両端部に下地電極層 21 を形成する。なお、サーミスタ素体 11 の両端面には保護膜 15 が形成されておらず、サーミスタ素体 11 に直接接触するように、下地電極層 21 を形成することになる。

本実施形態では、第 1 の導電性ペーストとして Ag 粉とガラス粉を含む導電性ペーストをサーミスタ素体 11 の両端部に塗布して焼成することにより、下地電極層 21 を形成しており、下地電極層 21 は、Ag の焼成体で構成されることになる。

[0030] (酸化物層形成工程 S04)

次に、下地電極層 21 の表面に酸化物層を形成する。本実施形態では、バレルスパッタによって、シリコン酸化物からなる酸化物層を形成する。

ここで、形成される酸化物層の厚さは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内とすることが好ましい。なお、酸化物層の厚さの下限は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。一方

、酸化物層の厚さの上限は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0031] (カバー電極層形成工程S05)

次に、上述の酸化物層の表面にカバー電極層22を形成する。

本実施形態では、第2の導電性ペーストとしてAg粉とガラス粉を含む導電性ペーストを酸化物層の表面に塗布して焼成することにより、カバー電極層22を形成しており、カバー電極層22は、Agの焼成体で構成されることになる。

[0032] (導通熱処理工程S06)

次に、下地電極層21とカバー電極層22とが電氣的に導通するように熱処理を実施する。この導通熱処理工程S06においては、酸化物層の少なくとも一部が消失することにより、下地電極層21とカバー電極層22とが導通することになる。

ここで、導通熱処理工程S06においては、加熱温度が下地電極層21中のガラスフリットとカバー電極層22中のガラスフリット両方の融点以上であることが必要である。つまり、使用するガラスフリットによって最適温度は変化することになるが、カバー電極層22中のガラスフリットの融点より 50°C 以上高いことが好ましく、カバー電極層22中のAg粉の焼結の観点から 700°C 以上であることがさらに好ましい。加熱温度の上限はカバー電極層22の表面へのガラスの浮きの観点から 900°C 以下であることが好ましい。また、下地電極層21中のガラスフリットの融点よりも、カバー電極層22中のガラスフリットの融点が高いことが好ましい。

[0033] これら下地電極層形成工程S03、酸化物層形成工程S04、カバー電極層形成工程S05、導通熱処理工程S06により、下地電極層21とカバー電極層22とを備えた2層構造の電極部20が形成されることになる。

[0034] (めっき工程S07)

次に、電極部20の表面に金属めっき層を形成する。本実施形態では、電極部20の表面にNiめっき層31を形成し、その後、Niめっき層31に

積層するようにS nめっき層32を形成する。なお、本実施形態では、湿式のバレルめっきによって、上述のNiめっき層31及びS nめっき層32を形成している。

[0035] ここで、Niめっき層31を形成する際に、電極部20の空孔内部にめっき液が侵入することになる。本実施形態では、下地電極層21内部の空孔とカバー電極層22の内部の空孔とが連通していないため、下地電極層21とカバー電極層22の接合界面において、めっき液の侵入が抑制されることになる。

これにより、Niめっき層31のNiの電極部20への侵入深さDが、電極部20の厚さt未満となる。

[0036] 以上の工程により、本実施形態であるサージスタ10が製造されることになる。

[0037] 以上のような構成とされた本実施形態であるサージスタ10の製造方法によれば、下地電極層形成工程S03と、酸化物層形成工程S04と、カバー電極層形成工程S05と、導通熱処理工程S06と、によって電極部20を形成しているので、電極部20が下地電極層21とカバー電極層22の2層構造となり、下地電極層21内の空孔とカバー電極層22の空孔とが連通することなく、その後のめっき工程S07において、めっき液の侵入がカバー電極層22と下地電極層21との界面において阻止されることになり、サージスタ素体11とめっき液との接触を抑制することが可能となる。また、サージスタ素体11と電極部20の界面にNiが析出することを抑制できる。

[0038] また、本実施形態においては、下地電極層21とカバー電極層22とが電氣的に導通するように熱処理を行う導通熱処理工程S06を備えているので、下地電極層21とカバー電極層22の間に酸化物層を形成した場合であっても、下地電極層21とカバー電極層22とが電氣的に導通することになり、電極部20としての特性を確保することが可能となる。

なお、下地電極層21とカバー電極層22とが電氣的に導通するように熱処理を行う導通熱処理工程S06では、下地電極層21及びカバー電極層2

2の一方または両方に含まれるガラスフリットと酸化物層が反応、浸食されることによって下地電極層21とカバー電極層22が導通することになる。このため、少なくとも下地電極層21及びカバー電極層22のいずれか一方にガラスフリットが含まれている必要があり、両方に含まれることが好ましい。

[0039] さらに、本実施形態においては、下地電極層形成工程S03において、サーミスタ素体11の端面に、第1の導電性ペーストとしてAg粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストを塗布して焼成することにより、下地電極層21を形成しているので、サーミスタ素体11との下地電極層21との密着性を向上させることができる。

[0040] また、本実施形態においては、カバー電極層形成工程S05において、酸化物層の表面に、第2の導電性ペーストとしてAg粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストを塗布して焼成することにより、カバー電極層22を形成しているので、導通熱処理工程S06において、ガラスと酸化物層とが反応することで、酸化物層の少なくとも一部を効率良く消滅させることができ、下地電極層21とカバー電極層22とを十分に導通させることが可能となる。

[0041] さらに、本実施形態においては、下地電極層21とカバー電極層22との間に形成される酸化物が、シリコン酸化物で構成されているので、耐環境性に優れた酸化物層となり、カバー電極層形成工程S05において酸化物層の表面に確実にカバー電極層22を形成することができ、下地電極層21とカバー電極層22の2層構造の電極部20を安定して形成することができる。

[0042] さらに、本実施形態であるサーミスタ10においては、電極部20が下地電極層21とカバー電極層22との2層構造とされており、Niめっき層31を構成するNiの電極部20への侵入深さDが、電極部20の厚さt未満とされているので、めっき工程S07におけるめっき液とサーミスタ素体11との接触が抑制される。また、サーミスタ素体11と電極部20（下地電極層21）の界面にNiが析出することも抑制されている。よって、各種特

性が安定したサーミスタ 10 を提供することができる。

[0043] 以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、サーミスタ素体を反応液に浸漬して保護膜を成膜するものとして説明したが、これに限定されることはなく、その他の手段によって保護膜を成膜してもよい。例えばガラスペーストを塗布して焼成して保護膜を成膜してもよい。

[0044] また、本実施形態では、サーミスタ素体に保護膜を形成した後、サーミスタ素体の端面に下地電極層を形成するものとして説明したが、これに限定されることはなく、サーミスタ素体の端面に下地電極層を形成した後に、下地電極層を形成したサーミスタ素体の全面に酸化物膜を成膜し、酸化物層と保護膜とを同時に形成してもよい。すなわち、保護膜形成工程と酸化物層形成工程を同時に実施してもよい。

[0045] さらに、本実施形態では、下地電極層及びカバー電極層を Ag の焼成体で構成したものとして説明したが、これに限定されることはなく、例えば、Ag-Pd 合金等の Ag 合金や、Au, Pt, Rh, Ir, Ru 酸化物、及び、これらの混合物からなる焼成体で構成したものであってもよい。また、下地電極層とカバー電極層とを、異なる材質で構成してもよい。

[0046] また、本実施形態では、酸化物層をシリコン酸化物で構成したものとして説明したが、これに限定されることはなく、アルミナ、チタニア等の他の酸化物で構成したものであってもよい。

実施例

[0047] 本発明の有効性を確認するために行った確認実験について説明する。

[0048] (本発明例 1)

38×55mm、厚さ0.36mmのサーミスタウェハ両面に、スクリーン印刷によってガラスフリット入りの Ag ペーストを前記ウェハ両面に印刷、焼き付けることで、下地電極層を形成した。このように下地電極層を形成

したサーミスタウェハをダイシングテープに貼り付け、ダイヤモンドブレードを用いたダイシングによって0.18mm角に切断、チップ化した。

上記のように作製したサーミスタチップにバレルスパッタによって0.7μmのシリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）を形成した。

酸化物層の表面にAgペーストをディッピング、焼き付けを行うことでカバー電極層を形成した。

次に、雰囲気：大気、加熱温度：700℃、加熱温度での保持時間：10分の条件で導通熱処理を実施した。

その後、湿式のバレルめっきによってカバー電極層上にNiめっき層を形成し、さらに、Niめっき層上にSnめっき層を形成した。

[0049]（本発明例2）

シリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）の膜厚を0.1μmとし、カバー電極層をAuペーストによって形成した以外は、本発明例1と同様に作製した。

[0050]（本発明例3）

下地電極層およびカバー電極層を、Ag-5mass%Pdからなる金属粉を含有する導電性ペーストを用いて形成し、シリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）の膜厚を0.5μmとした以外は、本発明例1と同様に作製した。

[0051]（本発明例4）

38×55mm、厚さ0.15mmのサーミスタウェハ両面に、スクリーン印刷によってガラスペーストを印刷、焼き付け後、ダイヤモンドブレードを用いたダイシングによって0.15mm幅の短冊状に切断した。さらに、切断面両面にスクリーン印刷によってガラスペーストを印刷、焼き付け後、ダイヤモンドブレードを用いたダイシングによって0.36mm幅に切断、チップ化した。

このチップの両端面にAgペーストをディッピング、焼き付けを行うことで下地電極層を形成した。

その後、膜厚 $3\ \mu\text{m}$ のシリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）を形成する以外は、本発明例 1 と同様に作製した。

[0052] $38 \times 55\ \text{mm}$ 、厚さ $0.36\ \text{mm}$ のサーミスタウェハ両面に、高純度化学製の RuO_2 粉末を原料とし、ペイントシェーカを用いて作製した RuO_2 濃度 $10\ \text{wt.}\%$ のエタノール分散液をスピコートして RuO_2 中間層を形成した。さらに、スクリーン印刷によってガラスフリット入りの Ag ペーストを前記ウェハ両面に印刷、大気中、 800°C 、 10 分の条件で焼き付けることで、下地電極層を形成した。

このように下地電極層を形成したサーミスタウェハをダイシングテープに貼り付け、ダイヤモンドブレードを用いたダイシングによって $0.18\ \text{mm}$ 角に切断、チップ化した。

上記のように作製したサーミスタチップを、水-エタノールの混合溶媒に入れ、攪拌しながら正珪酸エチルと NaOH 水溶液を加えて正珪酸エチルを加水分解、重縮合させることでよって $0.5\ \mu\text{m}$ のシリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）を形成した。

その後は本発明例 1 と同様に行った。

[0053] （本発明例 6）

下地電極層を Au ペーストによって形成し、シリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）の膜厚を $1.0\ \mu\text{m}$ とした以外、本発明例 5 と同様に作製した。

[0054] （本発明例 7）

下地電極層を Pt ペーストによって形成し、シリコン酸化物膜（保護膜及び酸化物層）の膜厚を $1.2\ \mu\text{m}$ とした以外、本発明例 5 と同様に作製した。

[0055] （比較例）

下地電極層及び酸化物層を形成しなかったこと以外、本発明例 4 と同様に作製した。

[0056] 上述のようにして得られたサーミスタについて、以下の項目について評価した。

[0057] （ Ni の侵入深さ D ）

また、本発明例 1 の電極部の断面を観察した結果を図 4 に、比較例の電極部の断面を観察した結果を図 5 に示す。図 4 及び図 5 中、(a) が SEM 像、(b) が Ni マッピング図である。

視野中にサーミスタ素体から電極まで納まるように倍率を設定し、2500 倍で SEM - EDS による元素マッピング像を撮影した。このマッピング像において、電極表面側でカバー電極層の成分が検出された点からサーミスタ素体までの距離を l とし、視野中で l の最大値を l_{MAX} とした。次に、めっき層の成分が検出された点からサーミスタ素体までの距離を d とし、その最小値を d_{MIN} とした。 $l_{MAX} - d_{MIN}$ の値をめっき層の侵入深さ D とした。なお、 l_{MAX} を電極部の厚さとした。

[0058] (電気特性)

25℃における抵抗値の分布(3CV)をめっき前後で比較した。めっき前後の素子を測定用の治具に充てんし、治具ごと防水袋にいれ、25.00℃に調節された恒温水槽に15分間浸漬し、温度が安定した後にデジタルマルチメーターを用いて素子20個の抵抗値を測定した。測定した抵抗値について、不偏分散平方根を平均値で割った変動係数CVを3倍することで、ばらつきの指標としての3CVを算出した。

[0059]

[表1]

	下地電極層		酸化物層		カバー電極層		I _{MAX}	Ni侵入 深さ D	ばらつき(3CV)	
	材質	厚さ	材質	厚さ	材質	厚さ			めっき前	めっき後
本発明例1	Ag	3.2 μ m	シリコン酸化物	0.7 μ m	Ag	6.3 μ m	9.8 μ m	6.5 μ m	1.1%	1.9%
本発明例2	Ag	3.5 μ m	シリコン酸化物	0.1 μ m	Au	6.6 μ m	10.5 μ m	7.1 μ m	2.3%	2.5%
本発明例3	Ag-Pd	4.1 μ m	シリコン酸化物	0.5 μ m	Ag-Pd	5.8 μ m	11.0 μ m	6.7 μ m	1.8%	1.7%
本発明例4	Ag	6.2 μ m	シリコン酸化物	3.0 μ m	Ag	6.0 μ m	16.5 μ m	14.0 μ m	1.3%	1.4%
本発明例5	RuO ₂ +Ag	4.1 μ m	シリコン酸化物	0.5 μ m	Ag	6.9 μ m	11.2 μ m	7.2 μ m	1.1%	1.5%
本発明例6	Au	4.6 μ m	シリコン酸化物	1.0 μ m	Ag	6.6 μ m	12.1 μ m	7.9 μ m	2.2%	2.0%
本発明例7	Pt	3.0 μ m	シリコン酸化物	1.2 μ m	Ag	6.7 μ m	11.5 μ m	8.9 μ m	1.3%	1.2%
比較例	-	-	-	-	Ag	6.9 μ m	9.6 μ m	9.6 μ m	1.0%	37.9%

[0060] 電極部を1層で構成した比較例においては、図5に示すように、Niがサーミスタ素体と電極部との接合界面にまで侵入していた。このため、めっき前後で9%以上の3CVの増加が認められた。サーミスタ素体とめっき液と

が接触し、サーミスタ素体が劣化したためと推測される。

[0061] これに対して、電極部を２層構造とし、図４に示すように、Niの侵入深さDが電極部の厚さ未満とされた本発明例１－７においては、めっき前後で3CVが大きく変化しておらず、サーミスタ素体の特性が十分に安定していた。

[0062] 以上のように、本発明例によれば、電極部の表面にめっき層を形成した場合であっても、電極部内部へのめっき液の侵入を抑制でき、サーミスタ素体の特性が安定したサーミスタを製造するサーミスタの製造方法、及び、このサーミスタの製造方法により製造され、特性の安定したサーミスタを提供可能であることが確認された。

符号の説明

- [0063] 10 サーミスタ
11 サーミスタ素体
15 保護膜
20 電極部
21 下地電極層
22 カバー電極層

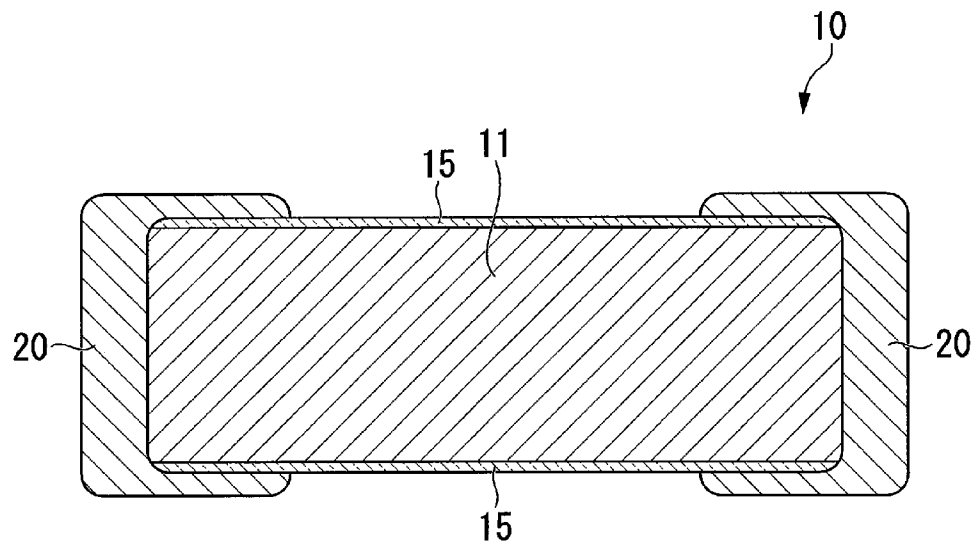
請求の範囲

- [請求項1] サーミスタ素体と、前記サーミスタ素体の端面に形成された電極部と、を備えたサーミスタを製造するサーミスタの製造方法であって、
 前記サーミスタ素体の端面に導電性ペーストを塗布して焼成し、下地電極層を形成する下地電極層形成工程と、
 前記下地電極層の表面に酸化物層を形成する酸化物層形成工程と、
 前記酸化物層の表面に導電性ペーストを塗布して焼成し、カバー電極層を形成するカバー電極層形成工程と、
 前記下地電極層と前記カバー電極層とが電氣的に導通するように熱処理を行う導通熱処理工程と、
 を有し、前記下地電極層と前記カバー電極層とを有する前記電極部を形成するとともに、
 前記導通熱処理工程後に、前記カバー電極層の表面に金属めっき層を形成するめっき工程を備えていることを特徴とするサーミスタの製造方法。
- [請求項2] 前記下地電極層形成工程は、金属粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストを塗布して焼成することにより、前記下地電極層を形成することを特徴とする請求項1に記載のサーミスタの製造方法。
- [請求項3] 前記カバー電極層形成工程は、金属粉とガラス粉とを含有するガラス入り金属ペーストを塗布して焼成することにより、前記カバー電極層を形成することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のサーミスタの製造方法。
- [請求項4] 前記酸化物層は、シリコン酸化物で構成されていることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載のサーミスタの製造方法。
- [請求項5] サーミスタ素体と、前記サーミスタ素体の端面に形成された電極部と、を備えたサーミスタであって、
 前記電極部は、前記サーミスタ素体の端面に形成された下地電極層

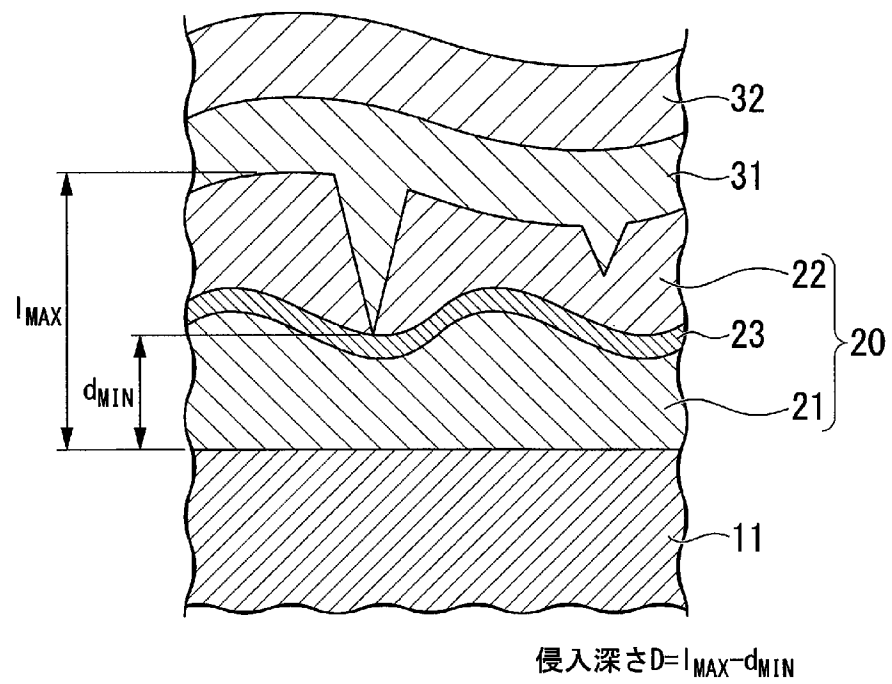
と、前記下地電極層に積層するカバー電極層と、を備えており、前記電極部の表面に金属めっき層が形成されており、

前記金属めっき層を構成するめっき金属の前記電極部への侵入深さが、前記電極部の厚さ未満とされていることを特徴とするサーミスタ
。

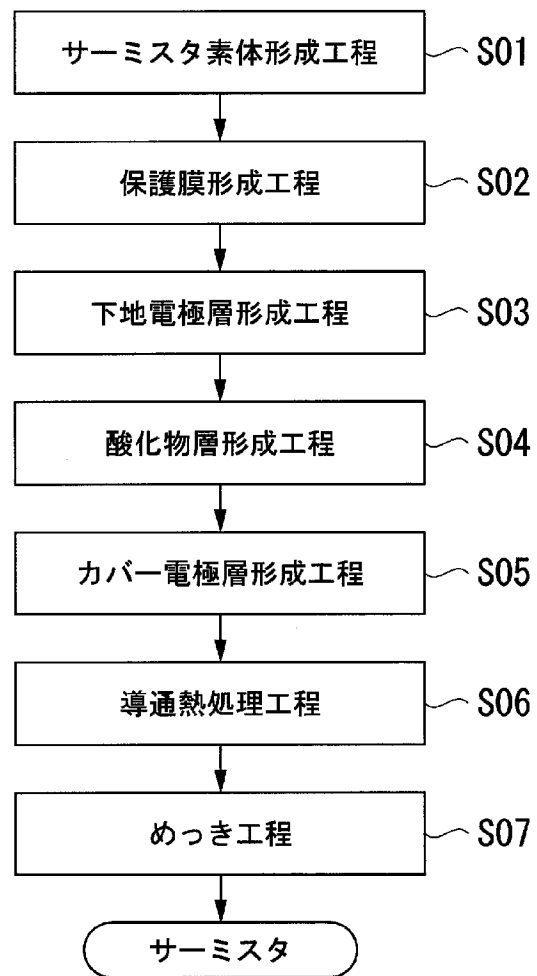
[図1]



[図2]

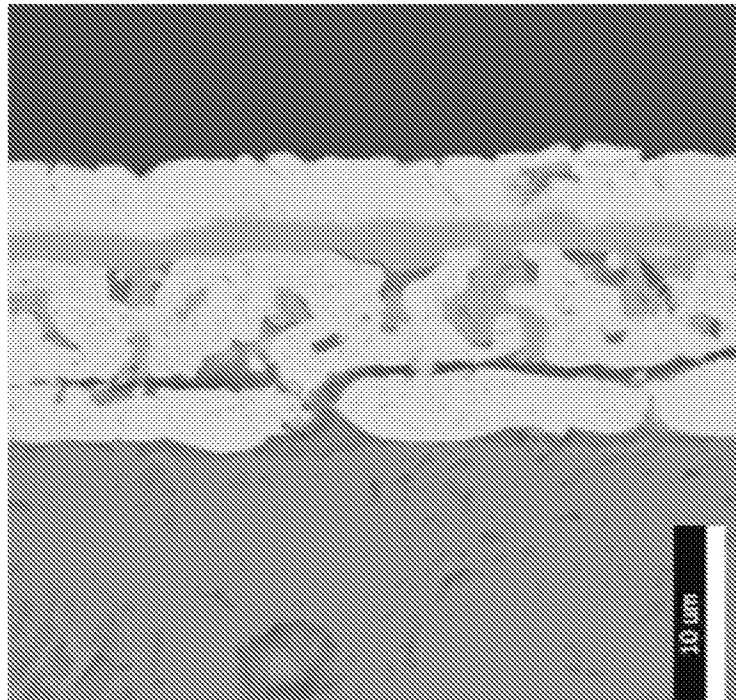


[図3]

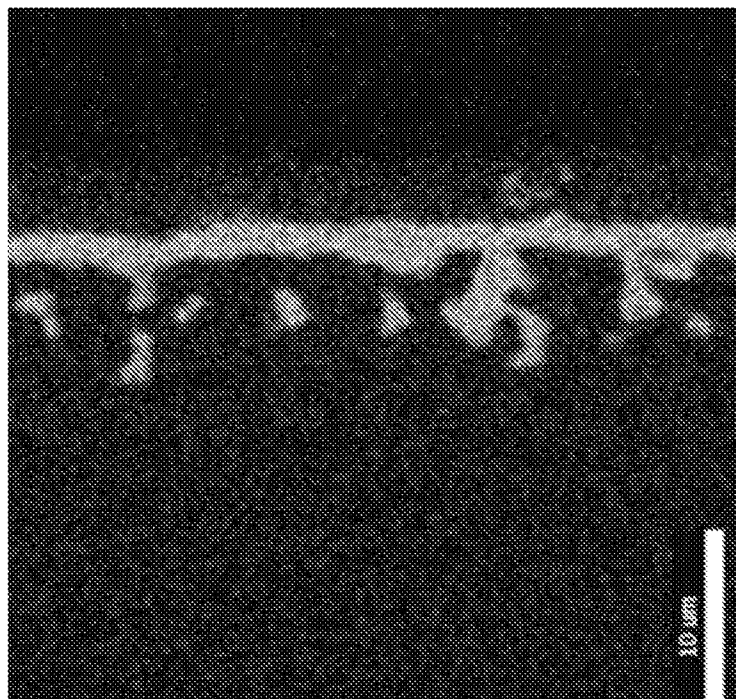


[図4]

(a)

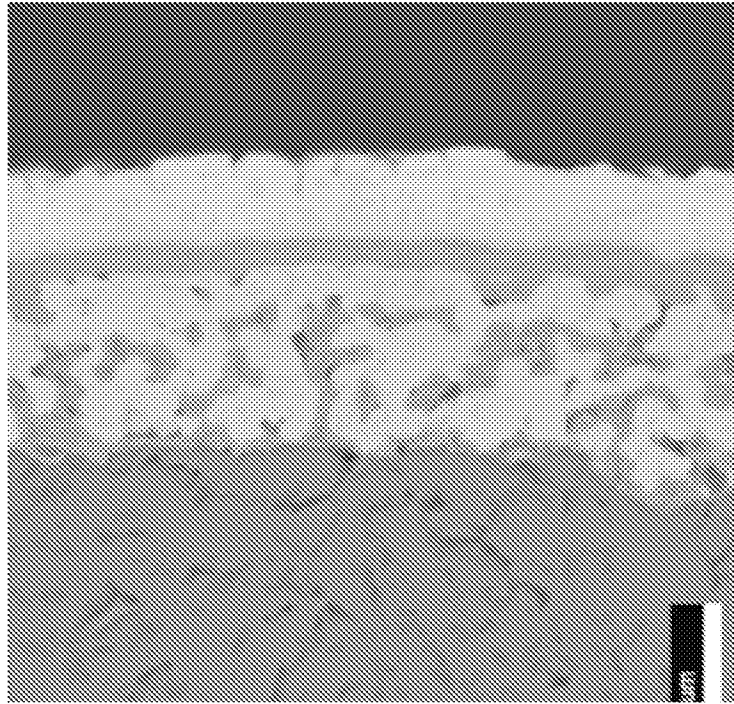


(b)

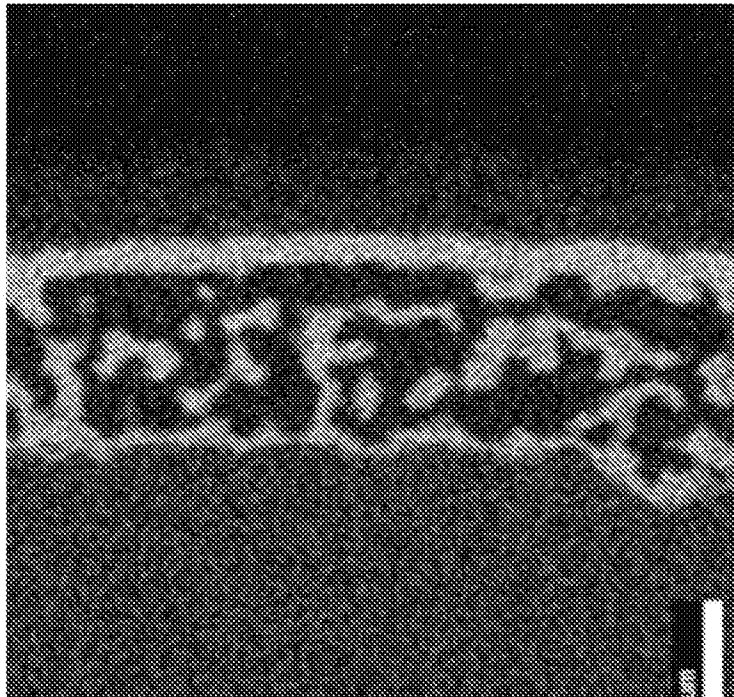


[図5]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C 1/148(2006.01)i; H01C 7/04(2006.01)i; H01C 17/28(2006.01)i
FI: H01C7/04; H01C1 7/28; H01C1/148 Z

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)

H01C1/148; H01C7/04; H01C17/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 6-295803 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.)	1, 3-5
Y	21.10.1994 (1994-10-21) paragraphs [0003]-[0020], fig. 1-6	2
Y	JP 2017-199797 A (TDK CORPORATION) 02.11.2017 (2017-11-02) paragraphs [0004]-[0005], [0013]- [0040], fig. 1-6	2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"I" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 April 2020 (08.04.2020)

Date of mailing of the international search report
21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004213

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 6-295803 A	21 Oct. 1994	US 5339068 A column 1, line 34 to column 8, line 36, fig. 1-6	
JP 2017-199797 A	02 Nov. 2017	US 2017/0309389 A1 paragraphs [0025]- [0054], fig. 1-5, 14 CN 107331508 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01C 1/148(2006.01)i; H01C 7/04(2006.01)i; H01C 17/28(2006.01)i FI: H01C7/04; H01C17/28; H01C1/148 Z														
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）） H01C1/148; H01C7/04; H01C17/28														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 請求項の番号												
X	JP 6-295803 A（三菱マテリアル株式会社）21.10.1994（1994 - 10 - 21） 段落 [0003] - [0020], 図1-6	1, 3-5												
Y		2												
Y	JP 2017-199797 A（TDK株式会社）02.11.2017（2017 - 11 - 02） 段落 [0004] - [0005], [0013] - [0040], 図1-6	2												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 08.04.2020	国際調査報告の発送日 21.04.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 上谷 奈那 5D 6298 電話番号 03-3581-1101 内線 3551													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/004213

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6-295803 A	21.10.1994	US 5339068 A 第1欄第34行 - 第8欄第36 行, 図1-6	
JP 2017-199797 A	02.11.2017	US 2017/0309389 A1 段落 [0025] - [0054], 図 1-5, 14	
		CN 107331508 A	