

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4088346号  
(P4088346)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.

F 1

H01C 7/10 (2006.01)  
H01C 17/28 (2006.01)H01C 7/10  
H01C 17/28

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-500726
(86) (22) 出願日	平成9年5月30日(1997.5.30)
(65) 公表番号	特表2000-512078 (P2000-512078A)
(43) 公表日	平成12年9月12日(2000.9.12)
(86) 國際出願番号	PCT/US1997/009385
(87) 國際公開番号	W01997/047018
(87) 國際公開日	平成9年12月11日(1997.12.11)
審査請求日	平成16年5月28日(2004.5.28)
(31) 優先権主張番号	08/657,142
(32) 優先日	平成8年6月3日(1996.6.3)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	レイケム・コーポレイション アメリカ合衆国94025-1164カリ フォルニア州 メンロ・パーク、コンステ ィューション・ドライブ 300番
(74) 代理人	弁理士 青山 葉
(74) 代理人	弁理士 柴田 康夫
(72) 発明者	ズバロウ, パウエル アメリカ合衆国94025カリフォルニア 州 パロ・アルト、ウィロー・ロード・ナ ンバー12、565番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】基材上に電極を製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セラミックまたはガラス基材上での金属電極の製造方法であって、

- (a) (i) 電極が形成される表面を有するセラミックまたはガラス基材および
- (ii) 金属源および還元炭素源の組合せを、基材および組合せの少なくとも一方がマイクロ波放射の吸收体であることを条件に準備する工程
- (b) 組合せによって、電極が形成される表面を被覆する工程
- (c) 金属への金属源の炭素熱還元を行うのに充分なマイクロ波放射を被覆基材に照射し、基材表面上に金属電極を形成する工程

を含んでなる方法。

## 【請求項 2】

基材が、主金属酸化物として酸化亜鉛を含有するバリスターである請求項1に記載の方法。  
。

## 【請求項 3】

基材が強誘電性材料である請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

基材が圧電性セラミック、正の温度係数セラミック、負の温度係数セラミックまたはガスの周囲濃度によって変化する抵抗率を有するセラミックである請求項1に記載の方法。

## 【請求項 5】

基材がチタン酸バリウムセラミックである請求項1に記載の方法。

10

20

## 【請求項 6】

照射工程より前に、付加的な基材を金属源および還元炭素源の組合せに対して接触させ、組合せの少なくともいくらかが 2 つの基材の間に配置され、その結果、照射後に 2 つの基材を一体に結合している金属電極が形成される請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

2 つの基材が主金属酸化物として酸化亜鉛を含有するバリスターである請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

2 つの基材がチタン酸バリウムセラミックである請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 9】

2 つの基材が圧電性セラミックである請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 10】

1 つの基材が主金属酸化物として酸化亜鉛を含有するバリスターであり、もう 1 つの基材が圧電性セラミックである請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 11】

1 つの基材が主金属酸化物として酸化亜鉛を含有するバリスターであり、もう 1 つの基材が正の温度係数を有するセラミックである請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 12】

金属源は、亜鉛、銅、マンガン、クロム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、錫、鉛、銀、金、白金およびそれらの組合せからなる群から選択される金属の酸化物、水酸化物、カルボキシレート、ホルメート、ナイトレート、ナイトライト、アミン錯体、カーボネートまたはミネラルである請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 13】

金属源は、酸化亜鉛、酸化銅、酸化錫または酸化ビスマスである請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 14】

還元炭素源が、炭水化物、グラファイト、カーボンブラック、フルフリルアルコールおよびそれらの誘導体、炭化水素オリゴマーおよびポリマー、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテル、ステアリン酸誘導体およびそれらの組合せからなる群から選択される請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 15】

還元炭素源はモノ-、オリゴ- またはポリサッカライドである請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 16】

金属源がさらにその中に分散した元素状金属を含んでなる請求項 1 ~ 15 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 17】

金属源および還元炭素源の組合せがマイクロ波放射の吸収体である請求項 1 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 18】

基材がマイクロ波放射の吸収体でない請求項 17 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の技術分野

本発明は、基材上に電極を形成する方法に関する。

## 発明の背景

金属電極が、しばしば基材上に適用される。バリスターを電気的サージ保護のために使用する場合、電気的に接触する表面に、接触を改良し、確実に均一な電流分布するように電極が適用されうる。例えば、Thompson et al.、米国特許第 5,039,452 号 (1991 年) ; Levinson、米国特許第 4,364,021 号 (1982 年) ; および Martzlof

10

20

30

40

50

f、米国特許第4,212,045号(1980年)参照。セラミックが、キャパシターの中の誘電体である場合、その反対側の面は、適用される電極を有してよい。例えば、Iwaya et al.,米国特許第5,091,820号(1992年)および米国特許第4,987,515号(1991年)参照。さらに、金属層が、セラミックと他の材料、例えばはんだの間のタイ層として適用されてよい。ここでの「電極」は、タイ層として使用される金属層を含む(しかし、必ずしもそのような目的のためのみではない)。

電極を形成するための従来技術としては、(a)アルミニウムのような金属の熱的またはアーク噴霧；(b)金属ガラス溶融材料のスクリーン印刷、次いでの燃焼；(c)スパッタリング；(d)物理的蒸着；(e)化学的蒸着；(f)銀系エポキシインクのような導電性エポキシによる被覆；および(g)無電解メッキが挙げられる。

それぞれの従来技術は、1種またはその他に限界を有する。真空で作業し、高価な装置を必要とする場合がある。他には、基材との乏しい付着性であったり、低い電流取扱容量および不均一な電流分布を有する電極を生み出す。さらに他には、環境に害を与えるかなりの量の廃棄物を生み出したり、低い生成速度を導く長い炉滞在時間を要求しうる。本発明は、無機基材、例えばガラスまたはセラミック上に電極を形成するために改良された方法を提供する。

#### 発明の要旨

本発明は、セラミックまたはガラス基材上の金属電極の製造方法であって、

(a)(i)電極が形成される表面を有するセラミックまたはガラス基材および  
(ii)金属源および還元炭素源の組合せを、基材および組合せの少なくとも1つがマイクロ波放射の吸収体であることを条件で供給する工程

(b)組合せによって、電極が形成される表面を被覆する工程

(c)金属への金属源の炭素熱還元(カーボサーミック還元(carbothermic reduction)、カーボサーマル還元(carbothermal reduction)とも呼ばれる)を行う十分なマイクロ波放射を被覆基材に照射し、基材表面上に金属電極を形成する工程  
を含んでなる方法を提供する。

本発明の態様において、第2基材を第1基材上に組合せに接触させて配置する。炭素熱還元法によって形成される金属電極は、両方の基材に結合し、基材を互いに連結する。

本発明の利点は、最小の再酸化性金属の廃棄物で早いおよび局部的な金属付着にある。得られた電極は、基材に良好に付着し、より高い電流密度取扱容量とともに、デバイスの操作の間、均一な電流分布を確実にする。電極付着方法は、高価な真空の装置に必要としないで、周囲圧で行える。本発明は、高い加熱速度を有する効果的なマイクロ波開始還元のために高い製造処理量を確実にする。

#### 簡単な図面の説明

図1は、本発明の方法を概略的に示す。図2は、本発明の他の態様を示す。図3は、炭素熱還元が進行する時に、銅金属へ酸化銅が転化する証拠となるX線回折パターンデータを示す。

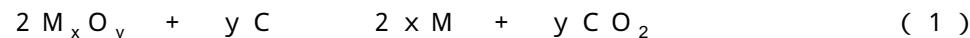
#### 好みらしい態様の説明

本発明を図1に例示する。金属源および還元炭素源を含んでなる組合せ2を、基材1、例えばセラミックまたはガラスの表面に被覆する。簡素化のために、単一の連続表面だけが被覆されるように示されているが、被覆された表面は、複数の分離した表面を含みうることも考えられる。金属源および還元炭素源を、完全な混合物として同時に、または加熱が起こる時に完全な混合が起こるように十分に薄い層にその後に、適用してよい。次いで、被覆された基材1を十分な量のマイクロ波放射に付して、基材1と組合せ2を熱した(組合せ2は、マイクロ波放射の吸収体ではない)。炭素熱還元が組合せ2で起こり、還元炭素源から発生する熱分解中間体によっておよび/または熱分解中間体中の炭素によって、金属源を金属に還元し、炭素は、COまたはCO<sub>2</sub>へ転化される。結果として、金属電極3が、基材1上に形成される。

本発明の他の態様は、可能であり、例えば1つとしては、基材1および組合せ2の両方がマイクロ波吸収性であり、同時に熱せられる。他には、基材1がマイクロ波吸収性でなく

、組合せ 2 がマイクロ波吸収性である場合、マイクロ波放射は組合せ 2 を熱する。

炭素熱還元は、既知の最も古い反応の 1 つである。それは、金属源、例えば金属酸化物と炭素の間の反応を必要とし、そこでは、式 (1) に示されるように、炭素は、二酸化炭素 (または一酸化炭素) に酸化され、金属源は、元素状金属に還元される。



電気産業においてより望ましい電極の 1 つは、銅である。銅電極は、低い電気化学的イオノ移動挙動、良好なはんだ付け適性および低い材料コストを有する。サージ導体として、例えば Pd - Ag と比較してより高い銅の導電率によって、電極は、サージの間に電流密集および離層を受けにくくなる。しかしながら、従来の銅電極は、約 10 ppm 未満の酸素含量を有する大気での燃焼を要求する。そのような還元条件が、強誘電性セラミック中またはバリスターセラミック中に存在するドーパント中で金属の原子価状態において変化を与える、所望の電気特性の損失を引き起こす。バリスターに適用される、例えば、Iwaya et al.、米国特許第 5,091,820 号 (1992 年) および第 4,987,515 (1991 年) によって開示されている還元雰囲気において電極を形成する方法では、非直線性の電気特性に欠けるセラミックを得る。しかしながら、本発明における瞬時の局部的な還元 (例えば、CuO) は、基材セラミックの電気特性に作用しない。

基材および / または金属源および還元炭素源の組合せに関して使用される用語「マイクロ波放射の吸収体」または「マイクロ波吸収性」は、マイクロ波放射を受けたときそのような材料がマイクロ波放射を吸収して熱くなることをいう。好ましくは、マイクロ波放射の吸収体は、3 GHz で 20 を超える誘電率 ( )、好ましくは 3 GHz で 100 を超える誘電率 ( )、さらに好ましくは 3 GHz で 600 を超える誘電率 ( ) を有する。例としてのマイクロ波吸収性基材は、限定されないが、金属酸化物バリスターおよび強誘電性材料を含む。強誘電性材料には、正の温度係数 (PTC) セラミック (温度とともに増大する抵抗率を有するセラミック)、チタン酸バリウムセラミックおよび圧電性セラミックがある。

図 2 は、本発明の他の態様を示す。組合せ 2 を基材 1 の表面に適用した後、第 2 基材 1' を組合せ 2 の曝露部分に配置し、基材 1 と 1' の間に組合せ 2 の少なくとも一部分を挟む。炭素熱還元の後、得られた電極 3 は、両方の基材 1 および 1' に結合し、互いに連結する。基材 1 および 1' は、同じ材料または寸法もしくは形状であってよいが、そうである必要はない。基材 1 および 1' としての異なる材料の好ましい対としては、バリスター - PTC セラミックおよびバリスター - 圧電性セラミックである。

好ましい金属酸化物バリスターは、主金属酸化物として酸化亜鉛 (ZnO) またはチタン酸ストロンチウム (SrTiO<sub>3</sub>)、および少量の他の金属酸化物 (添加金属酸化物として)、例えば Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>O、MgO、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO<sub>2</sub>、NiO、PbO、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO、SnO<sub>2</sub>、SrO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、またはそれらの組合せを有する多結晶質焼結セラミックである。金属酸化物バリスターは、非直線性の電流 - 電圧の関係を示すので非直線性抵抗体とも呼ばれる。印加された電圧が特定の電圧 (スイッチングまたはクランプ電圧) より低い場合、バリスターは本質的に絶縁体で、ほんの少量の漏れ電流のみがその間に流れる。印加された電圧がスイッチング電圧より大きい場合、バリスター抵抗が低下し、その間を流れる電流が増加する。つまり、スイッチング電圧未満でバリスターは高い抵抗性があり、実質的に導電性である。バリスターの電圧 - 電流の関係は、式 (2) :

$$I = (V / C) \quad (2)$$

[式中、I はバリスターを通る電流であり、V は、バリスターにかかる電圧であり、C はバリスターの寸法、組成および加工方法の関数からの定数であり、(アルファ) は、バリスターの非直線性の指標である定数である。]

によって示される。大きな程度の非線形性を示す大きな の値が、好ましい。

本発明において使用されるバリスターの好ましい製造方法において、添加金属酸化物の溶解性塩前駆体を、酸化亜鉛粉末の存在下で、沈殿剤、一般的に水酸化アンモニウムによっ

10

20

30

40

50

て、それぞれの酸化物および水酸化物に転化する。添加金属酸化物またはそれらの前駆体を酸化亜鉛と組み合わせて、次いで沈殿剤を混合物に添加することが好ましいが、逆の混合順序を使用してもよい。添加金属酸化物が、酸化亜鉛の上またはまわりに沈殿し、酸化亜鉛と添加金属酸化物の充分な混合物である前駆体粉末を形成する。前駆体粉末を集め、乾燥し、所望の形態（グリーンボディ）に形成し、高温（典型的には1000～1400

）で焼結し、バリスター特性の原因となる多結晶質微少構造を得る。焼結の間、水酸化物は、対応する酸化物に転化される。Eda et al.、日本国特許出願公開昭和56年第101711（1981年）およびThompson et al.、米国特許第5,039,452号（1991年）は適した沈殿方法を開示している。

使用されてよいバリスター材料に関する他の明細書としては、Matsuoka et al.、米国特許第3,496,512号（1970年）；Eda et al.、米国特許第4,551,268号（1985年）およびLevinson、米国特許第4,184,984号（1980年）がある。さらに、酸化亜鉛以外の他の材料からなるバリスター材料も使用されよく、例えば酸化チタン、酸化ストロンチウムまたはチタン酸ストロンニウムバリスターが挙げられる。適した基材の他の群は、強誘電性材料であり、強誘電性材料は、結晶構造において、正の電荷の中心が負の電荷の中心に一致しないので、自発電気的双極性モーメントを有する。最も一般的な強誘電性結晶構造は、ペロブスキー石、チタン鉄鉱およびパイロクロアイトである。一般的には、全ての強誘電性材料は、高い誘電定数を有し、マイクロ波放射をよく吸収する。

強誘電性材料において、好ましいタイプは、PTCセラミックである。PTC効果は、特定の強誘電性チタン酸塩セラミックにおいて見られる。その材料が、低い温度の強誘電性状態から高い温度の常誘電性状態への相転移を受けるので、抵抗率における変化は、結晶粒界Schottkyバリアーにおける変化とともに生じる。抵抗率が鋭く増加する温度がキューリー温度であり、BaにかわってSrまたはPbの置換によって調節される。Sr置換は、キューリー温度を減少させ、Pb置換は、キューリー温度を増大させる。ドープされていないチタン酸バリウムは、大きなエネルギーギャップ故に絶縁材料である。抵抗率は、ドナードーピングによって低下される。ドーパントは、通常Ba部位のための3価イオン（Y<sup>3+</sup>およびLa<sup>3+</sup>）およびTi部位のための5価イオン（Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>およびSb<sup>5+</sup>）である。ドーパントは、粒の成長にも影響する。焼結温度を低下させるために焼結助剤を添加する。過剰なTiO<sub>2</sub>は、1317の共晶温度を与えることができる。少量のSiO<sub>2</sub>の添加は、共晶温度を1250に低下することができる。SiO<sub>2</sub>の添加は、液相の湿潤性をも改良し、ドーパントおよび他の添加剤、例えばバリアー層変性剤をより均一に分布するのに重要である。しばしば使用される他の焼結助剤はATS（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>およびSiO<sub>2</sub>）である。

セラミックPTCデバイスは、通常、600まで遅い速度で加熱され、完全なバインダーの除去を確実にする。加熱速度は、焼結助剤を形成する液体の存在に依存して、約1250の温度まで増大させる。しばしば、粒の核形成のための非常に短い時間で、液相の初めに試料が保持される。次いで、試料は、すばやくピーク燃焼温度（1300～1400）になり、ドナーの組込み、高密度化および粒の成長が生じるように十分に長く保持される。冷却後、1250～1000の温度範囲で酸化がすばやく結晶粒界に沿って生じる。アニールが冷却の間に通常行われ、バリアー層の変性剤（逆ドーパント）の分布に重要である。適したPTC材料に関する明細書は、Fujikawa、米国特許第4,014,822号（1977年）およびMakoto、日本国特許出願公開平成4年第104,949号（1992年）である。

好ましいPTCセラミックは、少量の他の金属酸化物（添加金属酸化物）、例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはそれらの組合せによってドープされたチタン酸バリウム（BaTiO<sub>3</sub>）（主酸化物）の多結晶質焼結セラミックである。

非PTCチタン酸バリウムセラミック（すなわち、PTC特性を得るためにドープされず、キャパシターに通常見られるセラミック）も、基材として使用されうる。そのようなチタン酸バリウムは、通常、等しい価数の置換体ならびにドナーおよびアセプタードーパン

10

20

30

40

50

トによって変性される。 $Ba^{2+}$ または $Ti^{4+}$ に類似した寸法を有するイオン、例えば $Sr^{2+}$ または $Pb^{4+}$ は、バリウムまたはチタンにかわってペロスキー石構造に置換される。例えば、 $Sr^{2+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Hf^{4+}$ または $Sn^{4+}$ の組込みは、キューリー温度を減少させ、一方 $Ca^{2+}$ は、キューリー温度での誘電定数でのピークを広げる。 $BaTiO_3$  -  $BaZrO_3$ 固溶体の場合、 $Zr^{4+}$ は誘電定数のピーク値を上昇させると考えられている。アセプタードーパントは、 $4^+$ より低い電荷を有する電子アセプターとして挙動し、 $Ti$ 部位に置換するイオンである。これらのイオンの溶解性は、数十%未満である。アセプタードーパント、例えば $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ および $Zn^{2+}$ が酸素部分束の隙間を誘導し、キャパシター欠陥を導くDC電場での電子酸素イオン移動を引き起こす。それらは、 $BaTiO_3$ の交流電圧損失を減少させるが、エージング速度を増大させる。一方、ドナードーパント( $Ti$ 置換体)、例えば $Nd^{3+}$ 、 $Nb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ または $W^{6+}$ は、アセプター不純物を中和し、不純物に関係した酸素の隙間を排除する。  
 強誘電性材料の他のタイプは、圧電性セラミックであり、圧電性セラミックは圧力の適用に依存にして誘導された電気的ポテンシャルを生み出し、センサーまたは作動器において使用される。好ましい圧電性セラミックは、鉛ジルコネートチタネート(PZT)固溶体( $Pb(Zr, Ti)O_3$ )タイプであり、要すれば少量の $La_2O_3$ を含有する。適用された電場が小さい場合、誘導歪は、電場にほとんど比例する。しかしながら、電場が約0.1 kV/mmより大きく増大すると、歪カーブは、直線からはずれ、かなりのヒステリシスが極性の反転により示される。  
 適した基材の他のタイプは、負の温度係数(NTC)材料であり、負の温度係数材料は温度とともに減少する抵抗率を有する。これらは、典型的には、スピネル結晶構造を有し、化学式 $NiMn_2O_4$ に一般的に基づく酸化物から形成されている。ほとんどのNTCセミスターは、酸化物系( $Mn, Ni, Fe, Co, Cu$ )<sub>3</sub> $O_4$ の固溶体である。このタイプの材料は、電気抵抗率に依存した温度の優れた安定性を有して、高い温度係数( $B = E_a/k = 3000 \sim 4500 \text{ }^{\circ}\text{K}$ )を保持する。他のNTC材料としては、チタンドープ $Fe_2O_3$ およびリチウムドープ( $Ni, Co$ )Oが挙げられる。伝導機構は、8面体のB部位( $A^{2+}B^{3+}O_4$ )での異なる原子価のイオンの存在に基づく。NTC材料の重要な用途は、正確な温度測定およびコントロールデバイスにある。  
 水蒸気または他のガスの周囲濃度で変化する抵抗率を有するセラミックも基材として使用できる。そのような材料は、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $MgCr_2O_4$ および $ZnCr_2O_4$ を含む種々の酸化物から調製され、湿気およびガスセンサーにおいて使用される。それらの抵抗率は、結晶粒界で電気的接続によって制御される。通常、n-タイプセンサーは、 $ZnO$ に基づき、p-タイプは、 $MgCr_2O_4$ に基づく。湿気センサーは、約30モル% $TiO_2$ を有する $MgCr_2O_4$ - $TiO_2$ スピネル固溶体を含みうる。他の湿気センサーは、 $ZnCr_2O_4$ - $Li_2ZnVO_4$ 、 $SiO_2$ - $ZnO$ ならびにジルコニア系材料を含む。  
 上記のように、組合せ2がマイクロ波吸収性である場合、基材は、マイクロ波吸収体である必要はない。非マイクロ波吸収性基材の例としては、アルミナ、コーディエライト、シリカ、ガラス、ムライトおよびマグネシアが挙げられる。  
 金属源は、炭素熱還元によって、対応する酸化物、水酸化物、カルボキシレート、ホルメート、ナイトレート、ナイトライト、アミン錯体、カーボネートまたはミネラルから元素状金属を与える金属化合物である。ここでの「金属」は、それぞれの金属および2またはそれ以上の異なる金属の組合せまたは合金の両方を意味する。酸化物、水酸化物などして使用される適した金属としては、亜鉛、銅、マンガン、クロム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、ビスマス、アンチモン、錫、鉛、銀、金、白金およびそれらの組合せが挙げられるが、それらに限定されない。金属源として適している特定のミネラルとしては、クジャク石( $Cu_2CO_3(OH)_2$ )、ラン銅鉱( $Cu_3(CO_3)(OH)_2$ )、水亜鉛鉱( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ )、亜鉛孔雀石( $(Cu_3Zn_2)_2CO_3(OH)_2$ )、水亜鉛銅鉱( $(Zn_2Cu_5)_5(CO_3)_2(OH)_6$ )、黄安鉱( $Sb_3O_6(OH)$ )、水マンガン鉱( $MnO(OH)$ )、ロージーアイト( $(ZnMn)_7(CO_3)_2(OH)_{10}$ )、泡蒼鉛( $(BiO)_2CO_3$ )、水白鉛鉱( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ )、ヘテロジエナイ

10

20

30

40

50

ト (  $\text{CoO(OH)}$  ) 、ゲルハルドタイト (  $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$  ) およびそれらの組合せが挙げられる。金属源は、炭素源との反応によってカーバイドを形成せず、さらに生成金属は、存在しうる過剰の炭素とカーバイドを形成しない。好ましい金属は、金、白金および銀である。亜鉛、クロム、鉄、カドミウム、マンガン、およびコバルトがさらに好ましい。錫、銅、鉛、アンチモン、ビスマス、およびヒ素が最も好ましい。好ましい金属源は、酸化亜鉛、酸化錫、酸化錫、酸化ビスマスおよび酸化銅である。金属源は、要すれば少量の非カーバイド形成元素状金属、例えば銅または亜鉛を含有しうる。炭素熱還元は、金属源および還元炭素源の両方がかなり近くに存在する場合にだけ生じる局在化還元である。したがって、金属源として使用される酸化亜鉛は、還元されて亜鉛金属となり、一方、基材の塊中で酸化金属（酸化亜鉛バリスターとして）は、実質的に還元されない。ミネラルは、マイクロ波吸収性であり、組合せ 2 がマイクロ波吸収性である態様に使用することができる。10

還元炭素源は、要すれば水素、酸素または窒素を含有する炭素含有有機または無機物質である。その沸点は、0.01 ~ 2000 ppmHg の圧力下での分解温度よりかなり高い。好ましい還元炭素源としては、炭水化物、例えばモノ-、オリゴ-（特に、スクロースおよびデキストロース）およびポリサッカライド、グラファイト、カーボンブラック、フルシリアルコールおよびその誘導体、炭化水素オリゴマーおよびポリマー、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ステアリン酸誘導体およびそれらの組合せがある。還元炭素源は、炭素 1 ~ 3 当量（金属源の酸素に対して）の量で使用される。還元炭素源は、還元体としておよびバインダーとして 2 つの役割がある。炭水化物、カーボンブラックおよびグラファイトは、マイクロ波吸収性であり、組合せ 2 がマイクロ波吸収性である態様で使用されうる。20

前記の還元炭素源の中で、炭水化物、カーボンブラックおよびグラファイトは、マイクロ波吸収性であり、組合せ 2 がマイクロ波吸収性である本発明の態様に使用されうる。

組合せ 2 は、噴霧、スクリーン印刷、ブラッシング、塗布または射出のような技術によって基材 1 上に適用されてよい。通常、有機懸濁液または好ましくは例えば Darvan #7 のような分散剤を含有する水性懸濁液として適用される。次いで、キャリアー媒体（場合により、有機または水性媒体）は、炭素熱還元の前に蒸発される。適用される組合せ 2 のテキスチャーは、典型的に、選択された被覆技術に適したインク、ペーストまたは他の塗布性材料である。スクリーン印刷（典型的なメッシュサイズ 100 ~ 400）によって適用される場合、粘度は、市販の銀インクとほとんど同じである。図画的、言語的または数的特性などを示す電極パターンは、特にスクリーン印刷技術によって適用されうる。30

マイクロ波エネルギーは、0.50 ~ 90 GHz の周波数で適用されうる。好都合な周波数は、2.45 GHz または 0.915 GHz であり、産業的、科学的および医学的な用途に Federal Communications Commission より取り決められたものである。適用電力は、10 ~ 15000 W の範囲である。照射時間は、適用電力、試料寸法、試料幾何、試料の数および他の類似のパラメーターに依存して、10 秒 ~ 60 分である。好ましくは、炭素熱還元は、ほとんど残留炭素質材料を残さず、電極に 10 重量 % 未満、より好ましくは 5 重量 % 未満であり、金属は、好ましくは電極の 90 重量 % を超えた量、さらに好ましくは電極の 95 重量 % を超えた量である。40

本発明は、電極がセラミックまたはガラス基材上に配置されるサーディアレスター、キャパシター、PTC デバイス、NTC デバイス、圧電性デバイス、湿気センサー、ガスセンサーおよび他のデバイスを製造するために使用されうる。

本発明をさらに以下の実施例を挙げて説明するが、例示することが目的であって、本発明を限定するものでない。

#### 実施例 1

Cuo (American Chemet Corp.) (2  $\mu\text{m}$  未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの) 15.0 g およびスクロース (MC/B) 8.07 g のブレンドを 5 滴の Darvan #7 分散剤を含有する蒸留水 20 mL 中で懸濁した。回転蒸発器を使用して、懸濁液を濃縮した。得られた濃インクを ZnO バリスター基材ディスク (42 mm 直径、4.6 mm 厚さ) 上50

に、200メッシュスクリーンを使用して印刷した。被覆されたバリスターディスクを、その後、マイクロ波キャビティー（Tappan）内の窒素（15psi）でページしたガラスチャンバーに入れた。試料を回転しながら照射した（1または2分間、1.1kWで2.45GHz）。得られた電極は、良好に付着し、元素分析（Galbraith Laboratories）によれば、電極は、1分照射後5.89重量%の炭素および88.63重量%の銅、2分照射後6.48重量%の炭素および96.23重量%の銅を含んでなった。

図3は、炭素熱還元が進み、酸化銅が、金属銅に転化するときのX線回折パターンを示す。Aで標識される第1トレースが、マイクロ波照射の開始前であり、銅が最初実質的に酸化第2銅（CuO）として存在することが示される。Bで標識される第2トレースは照射の1分後であり、酸化第2銅が、いくらかの銅金属（Cu）とともに中間体酸化第1銅（Cu<sub>2</sub>O）に転化することを示す。Cで標識される第3トレースは、照射の2分後であり、銅金属への本質的に完全な転化を示す。

#### 実施例2

CuO（American Chemet Corp.）（2μm未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの）15.0gおよびスクロース（MC/B）5.38gのブレンドを6滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水20mL中で懸濁した。実施例1のように、懸濁液を濃縮し、ZnOバリスターディスク上に被覆し、被覆されたディスクにマイクロ波放射を照射した（1分間、1.1kWで2.45GHz）。最終の電極は、非常に良好に付着し、元素分析（Galbraith Laboratories）によれば、3.90重量%の炭素および93.97重量%の銅を含んでなった。

#### 実施例3

CuO（American Chemet Corp.）（2μm未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの）12.0g、Cu（Alfa）3.0gおよびスクロース（MC/B）8.07gのブレンドを6滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水20mL中で懸濁した。実施例1のように、懸濁液を濃縮し、ZnOバリスターディスク上に被覆し、被覆されたディスクにマイクロ波放射を照射した（1分間、1.1kWで2.45GHz）。最終の電極は、非常に良好に付着しており、元素分析（Galbraith Laboratories）によれば、6.85重量%の炭素および93.97重量%の銅を含んでなった。

#### 実施例4

CuO（American Chemet Corp.）（2μm未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの）15.0gおよびスクロース（MC/B）8.07gのブレンドを5滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水20mL中で懸濁した。回転蒸発器を使用して、懸濁液を濃縮した。濃インクをBaTiO<sub>3</sub>PTC基材ディスク（10mm直径、2mm厚さ）上に、325メッシュスクリーンを使用して印刷した。被覆されたPTCディスク基材ディスクを、その後、マイクロ波キャビティー（Tappan）内の窒素（15psi）でページしたガラスチャンバーに入れた。試料を回転しながら照射した（30秒間、1.1kWで2.45GHz）。最終の電極は、非常に良好に付着し、ディスクの接触抵抗は、約4M（電極なし）から約0.2k（銅電極あり）に低下した。

#### 実施例5

CuO（American Chemet Corp.）（2μm未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの）15.0gおよびスクロース（MC/B）8.07gのブレンドを5滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水20mL中で懸濁した。回転蒸発器を使用して、懸濁液を濃縮した。濃インクをZnOバリスター基材ディスク（10.3mm直径、2.3mm厚さ）上に、200メッシュスクリーンを使用して印刷した。被覆されたバリスターディスクを、それぞれの上に積み重ね（ディスクの間にインクが配置され）、マイクロ波キャビティー（Tappan）内の窒素（15psi）でページしたガラスチャンバーに入れた。試料を回転しながら照射した（1分間、1.1kWで2.45GHz）。ディスクは、非常に良好に付着した。約21ポンド（1b）の力が融合ディスクを剥離するのに要求された。

#### 実施例6

CuO（American Chemet Corp.）（2μm未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの

10

20

30

40

50

) 5.0 g、スクロース (M C / B) 2.69 g、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Baker) 2.5 g およびガラスフリット (Ferro Corp. 製の E G 2735 V E G) 1.5 g のブレンドを 6 滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水 20 mL 中で懸濁した。実施例 5 の方法に従って、懸濁液を濃縮し、ZnO バリスター ディスク上に印刷し、ディスクを、それぞれの上に積み重ね、マイクロ波放射で照射した。ディスクは、非常に良好に付着した。約 20 ポンド (1 b) の力が融合ディスクを剥離するのに要求された。

#### 実施例 7

ガラスフリットが E G 2783 S R R G (Ferro Corp. 製) であった以外は、実施例 6 の手順を繰り返した。積み重ねたディスクは、非常に良好に付着した。約 9 ポンド (1 b) の力が融合ディスクを剥離するのに要求された。

10

#### 実施例 8

CuO (American Chemet Corp.) (2 μm 未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの) 5.0 g、スクロース (M C / B) 2.69 g および Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Baker) 5.0 g のブレンドを 6 滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水 20 mL 中で懸濁した。実施例 1 のように、懸濁液を濃縮し、ZnO バリスター ディスク上に被覆し、被覆されたディスクにマイクロ波放射を照射した (1、3 または 5 分間、1.1 kW で 2.45 GHz)。最終の電極は、非常に良好に付着し、元素分析 (Sequoia Analytical) によれば、電極は、以下の元素を含んでなった：

元素	マイクロ波照射時間		
	1分	3分	5分
銅 (重量%)	36	33	41
ビスマス (重量%)	59	65	60

20

#### 実施例 9

CuO (American Chemet Corp.) (2 μm 未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの) 5.0 g、スクロース (M C / B) 0.25 g およびカーボンブラック (Raven 430 Ultra) 0.75 g のブレンドを 6 滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水 20 mL 中で懸濁した。実施例 1 のように、懸濁液を濃縮し、ZnO バリスター ディスク上に被覆し、被覆されたバリスター ディスクにマイクロ波放射を照射した (5 分間、1.1 kW で 2.45 GHz)。最終の電極は、非常に良好に付着し、元素分析 (Sequoia Analytical) によれば、76 重量% の銅を含んでなった。

30

#### 実施例 10

SnO (Baker) 5.0 g およびスクロース (M C / B) 1.06 g のブレンドを蒸留水 10 mL 中で懸濁した。回転蒸発器を使用して、懸濁液を濃縮した。得られた濃インクを、コーディエライト (マイクロ波吸収体でない) 基材ディスク (21.5 mm 直径、2.3 mm 厚さ) 上に、100 メッシュスクリーンを使用して印刷した。被覆されたコーディエライトディスクを、その後マイクロ波キャビティ (Tappan) 内の窒素 (15 psi) でページしたガラスチャンバーに入れた。試料を回転しながら照射した (2.5 分間、1.1 kW で 2.45 GHz)。得られた電極は、良好に付着し、元素分析 (Sequoia Analytical) によれば、27 重量% の錫を含んでなった。

40

#### 実施例 11

CuO (American Chemet Corp.) (2 μm 未満の平均粒子寸法にボールミルされたもの) 5.0 g、フルフリルアルコール (Aldrich) 6.17 g および 7 滴のDarvan#7分散剤のブレンド。実施例 1 のように、懸濁液を濃縮し、ZnO バリスター ディスク上に被覆し、被覆されたディスクにマイクロ波放射を照射した (3 または 5 分間、1.1 kW で 2.45 GHz)。最終の電極は、非常に良好に付着し、元素分析 (Sequoia Analytical) によれば、3 分照射後 79 重量% の銅および 5 分照射後 84 重量% の銅を含んでなった。

#### 実施例 12

クジャク石 (Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) (Zaire 製) 3.5 g およびスクロース (M C / B)

50

0.45 g のブレンドを 6 滴のDarvan#7分散剤を含有する蒸留水 10 mL 中で懸濁した。実施例 1 のように、懸濁液を濃縮し、ZnO バリスター ディスク上に被覆し、被覆されたディスクにマイクロ波放射を照射した (1、2 または 5 分間、1.1 kW で 2.45 GHz)。最終の電極は、非常に良好に付着し、元素分析 (Sequoia Analytical) によれば、1 分照射後 67 重量 % の銅、2 分後 79 重量 % の銅および 5 分後 90 重量 % の銅を含んでなった。

本発明の前記開示は、主としてまたは全面的に本発明の特定の具体例または要旨に関する記載である。これは、本発明の内容を明確化および好都合化するためのものであり、特定の特徴は、該特徴を開示した内容よりも好適なことがあり、本明細書の開示には、本明細書の異なる記載部分に存在する情報を適切に組合せたもの全てが含まれると、理解すべきである。同様に、種々の図面および記載は、本発明の特定の具体例に関するものであるが、特定の特徴が特定の態様に開示されている場合、かかる特徴を、適切な範囲で、別の態様において使用でき、別の特徴と組合せて使用できるものと、理解すべきである。

10

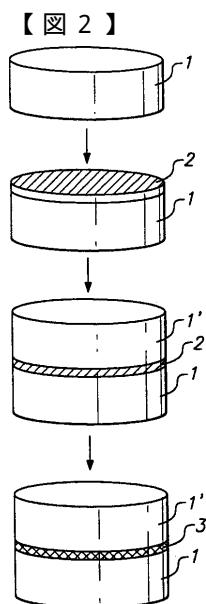
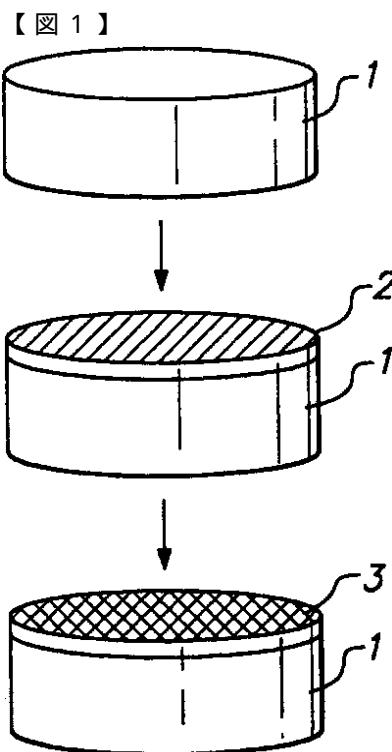


FIG. 2

FIG. 1

【図3】

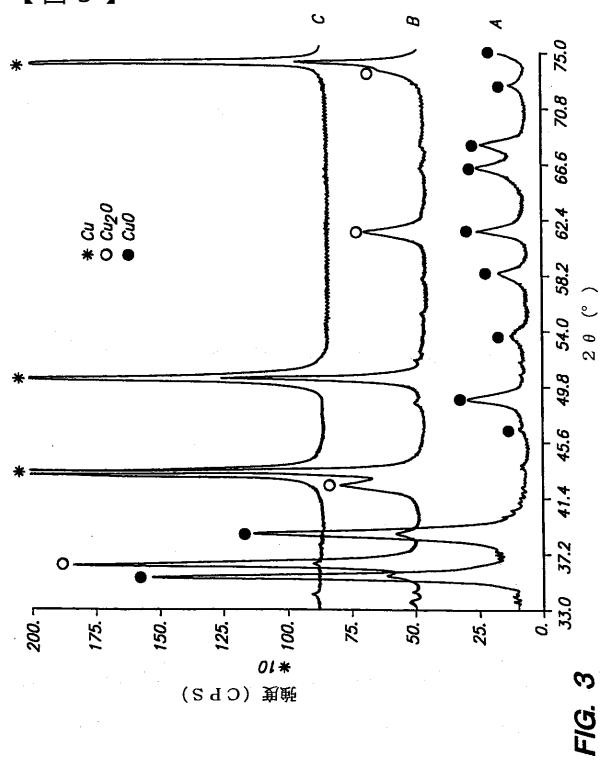


FIG. 3

---

フロントページの続き

(72)発明者 デュポン , ライアン

アメリカ合衆国 9 4 0 7 0 カリフォルニア州 サン・カルロス、ハイランド・アベニュー 2 7 9 番

(72)発明者 エバンズ , アンソニー

アメリカ合衆国 9 4 0 6 2 カリフォルニア州 ウッドサイド、プロスペクト・アベニュー 1 5 5 番

(72)発明者 ジャンソンズ , ビクターズ

アメリカ合衆国 9 5 3 0 2 カリフォルニア州 ロス・ガトス、ニュー・ヨーク・アベニュー 1 2 3

番

審査官 田中 純一

(56)参考文献 特開平 0 5 - 0 5 4 7 1 3 ( J P , A )

特開平 0 3 - 2 1 8 6 1 4 ( J P , A )

特開平 0 1 - 1 5 1 2 0 5 ( J P , A )

特開平 0 5 - 0 4 1 3 0 7 ( J P , A )

特開平 0 3 - 2 1 5 9 1 6 ( J P , A )

特開平 0 3 - 2 1 4 7 1 6 ( J P , A )

特開平 0 3 - 1 3 3 1 0 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H01C 7/02 - 7/22

H01C 17/00 - 17/22

H01C 17/24 - 17/30