(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-539680
(P2010-539680A)
(43)公表日　平成22年12月16日(2010.12.16)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01G	***4/30***	***(2006.01)***	H01G	4/30	311D	5E001
H01C	***7/04***	***(2006.01)***	H01C	7/04		5E034
H01G	***4/12***	***(2006.01)***	H01G	4/12	364	5E082
H01C	***7/10***	***(2006.01)***	H01G	4/30	311E	
			H01C	7/10		

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 11 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-523534 (P2010-523534)
(86)(22)出願日　平成20年9月9日 (2008.9.9)
(85)翻訳文提出日　平成22年4月30日 (2010.4.30)
(86)国際出願番号　PCT/EP2008/061940
(87)国際公開番号　WO2009/034082
(87)国際公開日　平成21年3月19日 (2009.3.19)
(31)優先権主張番号　102007043098.3
(32)優先日　平成19年9月10日 (2007.9.10)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

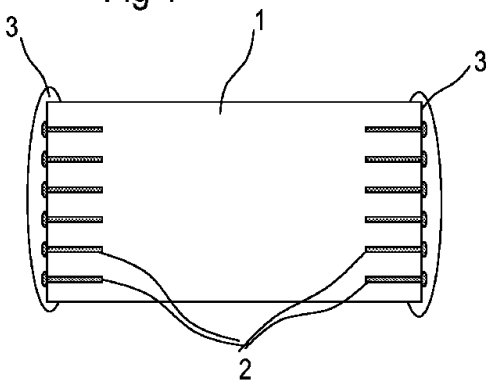
(71)出願人　300002160
エプコス　アクチエンゲゼルシャフト
ＥＰＣＯＳ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国　ミュンヘン　ザンクト－マルティン－シュトラーセ　５３
Ｓｔ．－Ｍａｒｔｉｎ－Ｓｔｒａｓｓｅ　５３，　Ｄ－８１６６９　Ｍｕｅｎｃｈｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100095407
弁理士　木村　満
(74)代理人　100109449
弁理士　毛受　隆典
(74)代理人　100132883
弁理士　森川　泰司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多層素子の製造方法

(57)【要約】
酸化パラジウムを含む内部電極２が付されたグリーンホイル積層体が焼結される、多層素子１の製造方法が記載される。焼結された積層体は、さらなる加熱段階で焼結積層体へと焼成される、外部電極３のための銀ペーストを２面以上に付されて提供される。
【選択図】図１

Fig 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
内部電極（２）を有するグリーンホイル積層体を提供し、前記電極はその上に付された酸化パラジウムを含む、プロセス段階、
前記積層体を焼結するプロセス段階、
前記焼結された積層体の２つ以上の面に、外部電極（３）用に銀ペーストを付すプロセス段階、ならびに、
前記銀ペーストを、焼結されたグリーン積層体中に、さらなる加熱段階において焼成するプロセス段階、に基づく、多層素子の製造方法。
【請求項２】
前記焼結プロセスの間に酸化パラジウムがパラジウムへと転換される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記銀ペーストがガラス含有物を含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記銀ペーストがポリマー含有物を含む、前記請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記銀ペーストの焼成の間に、銀が前記外部電極（３）より内部電極（２）へと拡散する、前記請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記銀ペーストの焼成の間に、パラジウムが前記内部電極（２）より外部電極（３）へと拡散する、前記請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記多層素子（１）の前記内部電極（２）が、焼結後の重量で２０％のパラジウム含有物を含む、前記請求項のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は多層素子の製造方法に関する。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００２】
本発明で達成しようとする目的は、製造時における多層素子の内部の張力が回避され、または最小化される、多層素子の提供および多層素子の製造方法に存する。
【課題を解決するための手段】
【０００３】
第１のプロセス段階において、酸化パラジウム製の内部電極がグリーンホイルに付される、多層素子の製造方法が開示される。この酸化パラジウムは、ペースト手段によってグリーンホイルに付される。ペーストは、３０％から８０％の間の固形分を有する。固形分は酸化パラジウム１００％からなることが望ましいが、しかし、酸化パラジウムの含有量はまた低くてもよい。複数のグリーンホイルは積層され、そして個別のグリーン積層体へと分割される。
【０００４】
グリーンホイル積層体は酸化パラジウム製内部電極を当該積層体上に有し、続いて焼結される。焼結された積層体は、２面以上に外部電極のための銀ペーストを付して提供され、さらなる加熱段階で焼結積層体へと焼成される。
【０００５】
焼結段階の間に、グリーンホイル上に印刷された酸化パラジウムがパラジウムに転換する。焼結プロセスの間、約８００℃より高温で金属パラジウムの再生成が起こり、その結果酸化パラジウムが金属パラジウムに転換する。焼結プロセスに起因して、酸化パラジウ

ムのパラジウムへの転換とほぼ同時に、焼結段階中に体積収縮が生じるため、当初電極物質として酸化パラジウムを用いることによって焼結プロセス中の個別層の張力を低減可能である。

【０００６】

酸化パラジウムの体積は約８００℃までは安定を維持する。当初電極物質として金属非酸化パラジウムを用いる場合、パラジウムの体積は焼結プロセス中に増大し、すなわち、８００℃より低温の場合もパラジウムから酸化パラジウムへの酸化によってパラジウムの体積増加が生じ、これは焼結プロセス中に多層素子の誘電層中の張力を発生させる。

【０００７】

外部電極に用いる銀ペーストは、好適にはガラス含有分を有する。この銀ペースト中のガラス含有分は、外部電極を焼結されたグリーン積層体へ付するための接着剤としての役目をはたす。

【０００８】

好適な実施態様においては、銀ペーストは結合剤の機能をはたすポリマー含有分を有する。

【０００９】

銀ペースト焼成中に、銀が外部電極から内部電極へと拡散する。パラジウムは、好適には銀ペースト焼成中に内部電極から外部電極へと拡散する。

【００１０】

よって、濃度勾配が好適には銀含有外部電極によって形成され、これは外部電極中のパラジウム含有量を低下させる。この含有量低下によって、内部電極から銀含有外部電極へのパラジウムの拡散が促進される。これによってパラジウムは内部電極から外部電極へと移動する。外部電極中の銀含有量が多すぎると、内部電極方向への銀の濃度傾斜が生じる。この濃度傾斜は、従って、外部電極から内部電極の端部領域への銀の拡散を促進する。

【００１１】

好適な実施態様においては、多層素子の内部電極のパラジウム含有量は、焼結後の重量で２０パーセントである。

【００１２】

上述の方法は、特にＮＴＣ、バリスタ、キャパシタ、または他の多層素子に好適に用いられる。

【００１３】

上記方法を、以下の図および実施例を用い、より詳細に説明する。

【００１４】

以下に記載の図は、縮尺に忠実なものではない。むしろ各寸法は、より見やすくするために拡大、縮小、または、変形している場合がある。

【００１５】

互いに同一の構成要素、または、同じ機能を有する構成要素は、同一の参照番号で表される。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】焼結された多層素子上に外部電極が焼成された、本発明の多層素子の実施態様を示す。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

図１は、焼結された多層素子１上に外部電極３が焼成された、本発明の多層素子の実施態様を示す。多層素子１は、内部電極２を伴い提供される誘電層を有する。グリーンホイル上に付された酸化パラジウムは、焼結プロセス中にパラジウムに転換した。焼結中の多層素子中の張力は内部電極２に付された酸化パラジウムによって低減され、前記酸化パラジウムは約８００℃まで体積が安定である。約８００℃から、酸化パラジウムは金属パラジウムへと転換する。しかし、グリーンホイル積層体の体積収縮はすでに大部分が完了し

ているため、その結果、前記温度からさらに温度を上げても多層素子内にさらなる張力は生じない。外部電極３は銀を含有し、当該銀は存在する濃度勾配のために内部電極２中に拡散する。内部電極のパラジウムもまた、同様な濃度勾配のために外部電極の方に拡散する。

【００１８】

実施例中には可能性のある本発明の改良を限られた数しか記載できないが、本発明はこれらに限られるものではない。

【００１９】

本発明は、ここに示す構成要素の数に限られない。

【００２０】

本明細書に記載された物品の記載は、個別の特定の実施例に限られない。むしろ、個別の実施例の特徴は、技術的に実現可能な限り、互いに任意に組み合わせ可能である。

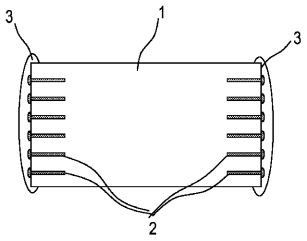
【符号の説明】

【００２１】

１　多層素子
２　内部電極
３　外部電極

【図１】

Fig 1



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/061940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01G4/30 H01G4/008 H01G4/232 H01C7/18 H01C1/148

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)
H01G H01C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 23 34 444 A1 (UNION CARBIDE CORP) 24 January 1974 (1974-01-24) page 6, line 24 - page 7, line 6; claim 1	1-7
Y	EP 0 716 054 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG [DE]; PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 12 June 1996 (1996-06-12) page 2, lines 3-53 page 6, lines 1-33	1
Y	US 5 312 581 A (AMANO KOSHI [JP] ET AL) 17 May 1994 (1994-05-17) column 3, line 28 - column 4, line 66	1-7
Y	EP 1 701 391 A (MURATA MANUFACTURING CO [JP]) 13 September 2006 (2006-09-13) paragraph [0035] - paragraph [0047]; example 1	1,3,4

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document 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
"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
"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	Date of mailing of the international search report
2 März 2009	09/03/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Ketterl, Friedrich

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/061940

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 39 30 623 A1 (MURATA MANUFACTURING CO [JP]) 15 March 1990 (1990-03-15) column 3, line 24 - column 4, line 42 ---	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/061940

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2334444 A1	24-01-1974	CA 988177 A1	27-04-1976
		FR 2192363 A1	08-02-1974
		GB 1419706 A	31-12-1975
		JP 1072170 C	30-11-1981
		JP 50100566 A	09-08-1975
		JP 56000936 B	10-01-1981
		NL 7309670 A	15-01-1974
		US 3815187 A	11-06-1974
EP 0716054 A	12-06-1996	DE 4443365 A1	13-06-1996
		JP 8245270 A	24-09-1996
		US 5759480 A	02-06-1998
US 5312581 A	17-05-1994	JP 3121119 B2	25-12-2000
		JP 6005461 A	14-01-1994
EP 1701391 A	13-09-2006	CN 1898813 A	17-01-2007
		WO 2005064700 A1	14-07-2005
		US 2006232170 A1	19-10-2006
DE 3930623 A1	15-03-1990	GB 2224392 A	02-05-1990
		JP 2078211 A	19-03-1990
		US 4982485 A	08-01-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/061940

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01G4/30 H01G4/008 H01G4/232 H01C7/18 H01C1/148

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01G H01C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 23 34 444 A1 (UNION CARBIDE CORP) 24. Januar 1974 (1974-01-24) Seite 6, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 6; Anspruch 1	1-7
Y	EP 0 716 054 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG [DE]; PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 12. Juni 1996 (1996-06-12) Seite 2, Zeilen 3-53 Seite 6, Zeilen 1-33	1
Y	US 5 312 581 A (AMANO KOSHI [JP] ET AL) 17. Mai 1994 (1994-05-17) Spalte 3, Zeile 28 - Spalte 4, Zeile 66	1-7
Y	EP 1 701 391 A (MURATA MANUFACTURING CO [JP]) 13. September 2006 (2006-09-13) Absatz [0035] - Absatz [0047]; Beispiel 1	1,3,4

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. März 2009	09/03/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ketterl, Friedrich

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/061940

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 39 30 623 A1 (MURATA MANUFACTURING CO [JP]) 15. März 1990 (1990-03-15) Spalte 3, Zeile 24 - Spalte 4, Zeile 42	

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/061940

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2334444	A1	24-01-1974	CA	988177 A1	27-04-1976
			FR	2192363 A1	08-02-1974
			GB	1419706 A	31-12-1975
			JP	1072170 C	30-11-1981
			JP	50100566 A	09-08-1975
			JP	56000936 B	10-01-1981
			NL	7309670 A	15-01-1974
			US	3815187 A	11-06-1974
EP 0716054	A	12-06-1996	DE	4443365 A1	13-06-1996
			JP	8245270 A	24-09-1996
			US	5759480 A	02-06-1998
US 5312581	A	17-05-1994	JP	3121119 B2	25-12-2000
			JP	6005461 A	14-01-1994
EP 1701391	A	13-09-2006	CN	1898813 A	17-01-2007
			WO	2005064700 A1	14-07-2005
			US	2006232170 A1	19-10-2006
DE 3930623	A1	15-03-1990	GB	2224392 A	02-05-1990
			JP	2078211 A	19-03-1990
			US	4982485 A	08-01-1991

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI		テーマコード（参考）
	H01G 4/30	301C	
	H01G 4/12	361	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100123342
弁理士 中村 承平
(72)発明者 ビシュプリングホフ、ゲルハルト
オーストリア国、アー－８５３０ ドイチェランツベルク、ヴィーセンヴェーグ １
(72)発明者 ペシナ、アクセル
オーストリア国、アー－８５４３ ザンクト マルティン、グーテンエイカー ２１

Ｆターム(参考) 5E001 AB03 AC10 AF06 AH01 AJ01 AJ03
5E034 DA07 DC01 DC03 DC04 DC05 DC09 DE11
5E082 AA01 AB03 BC23 BC33 CC03 EE04 EE23 EE35 FF05 FG04
FG26 FG46 FG54 GG10 GG11 GG28 JJ03 JJ12 JJ15 JJ23
KK01