

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7567912号  
(P7567912)

(45)発行日 令和6年10月16日(2024.10.16)

(24)登録日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 C 7/04 (2006.01) H 0 1 C 7/04

請求項の数 9 (全24頁)

|                   |                             |          |  |
|-------------------|-----------------------------|----------|--|
| (21)出願番号          | 特願2022-532285(P2022-532285) | (73)特許権者 | 000006231<br>株式会社村田製作所<br>京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 |
| (86)(22)出願日       | 令和3年2月17日(2021.2.17)        | (74)代理人  | 100145403<br>弁理士 山尾 憲人                       |
| (86)国際出願番号        | PCT/JP2021/005925           | (74)代理人  | 100132252<br>弁理士 吉田 環                        |
| (87)国際公開番号        | WO2021/261006               | (72)発明者  | 福谷 達矢<br>京都府長岡京市東神足1丁目10番1号<br>株式会社村田製作所内    |
| (87)国際公開日         | 令和3年12月30日(2021.12.30)      | (72)発明者  | 井手 宏明<br>京都府長岡京市東神足1丁目10番1号<br>株式会社村田製作所内    |
| 審査請求日             | 令和4年12月22日(2022.12.22)      | (72)発明者  | 舟橋 修一<br>京都府長岡京市東神足1丁目10番1号<br>株式会社村田製作所内    |
| (31)優先権主張番号       | 特願2020-110348(P2020-110348) |          |  |
| (32)優先日           | 令和2年6月26日(2020.6.26)        |          |  |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                     |          |  |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 サーミスタ

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層上に配置されたサーミスタであって、

前記ベース層が樹脂成分を含み、

前記サーミスタ層が、

少なくとも1つの第1金属元素を含む金属酸化物から成る複数の粒子と、

該複数の粒子間に存在し、かつ、該第1金属元素と同じ金属元素を含むアモルファス相とを含む複合体であり、該第1金属元素が、MnおよびNiの少なくとも一方を含み、

前記2つの電極が、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも

1つの第2金属元素から成る母材と、該母材の表面に形成され、かつ、Ni、Au、Ag

、Pt、Pd、Zn、W、Mo、CuおよびTiからなる群より選択される少なくとも1

つの第3金属元素から成る被覆層とを含み、

第3金属元素は、第2金属元素と異なる金属元素である、サーミスタ。

## 【請求項2】

サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層上に配置されたサーミスタであって、

前記ベース層が樹脂成分を含み、

前記サーミスタ層が、

少なくとも1つの第1金属元素を含む金属酸化物から成る複数の粒子と、

10

20

該複数の粒子間に存在し、かつ、該第1金属元素と同じ金属元素を含むアモルファス相とを含む複合体であり、該第1金属元素が、MnおよびNiの少なくとも一方を含み、

前記2つの電極は、断面視において、  
前記ベース層上に形成され、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも1つの第2金属元素から成る母材と、

該母材の上面および側面に形成され、かつ、Ni、Au、Ag、Pt、Pd、Zn、Cr、W、Mo、CuおよびTiからなる群より選択される少なくとも1つの第3金属元素から成る被覆層を含み、

第3金属元素は、第2金属元素と異なる金属元素である、サーミスタ。

【請求項3】

サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層上に配置されたサーミスタであって、

前記ベース層が樹脂成分を含み、

前記サーミスタ層が、

少なくとも1つの第1金属元素を含む金属酸化物から成る複数の粒子と、

該複数の粒子間に存在し、かつ、該第1金属元素と同じ金属元素を含むアモルファス相とを含む複合体であり、該第1金属元素が、MnおよびNiの少なくとも一方を含み、

前記2つの電極が、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも1つの第2金属元素から成る母材と、該母材の表面に形成され、かつ、Ni、Au、Ag、Pt、Pd、Zn、Cr、W、Mo、CuおよびTiからなる群より選択される少なくとも1つの第3金属元素から成る被覆層とを含み、前記母材と前記サーミスタ層とは、前記被覆層によって分離されており、

第3金属元素は、第2金属元素と異なる金属元素であり、かつ前記第2金属元素に比べて前記複合体に拡散しにくい、サーミスタ。

【請求項4】

前記2つの電極は、断面視において

前記母材が、前記ベース層上に形成され、

前記被覆層が、該母材の上面および側面に形成されて、これにより、前記母材と前記サーミスタ層とは、前記被覆層によって分離されており、

第3金属元素は、前記第2金属元素に比べて前記複合体に拡散しにくい、請求項1に記載のサーミスタ。

【請求項5】

前記2つの電極と前記サーミスタ層との間において、前記第3金属元素および前記樹脂成分が前記複合体に拡散した接合層が存在する、請求項1～4のいずれかに記載のサーミスタ。

【請求項6】

前記構造体が、互いに対向する2つの表面を有し、前記2つの表面が、前記2つの電極の厚さより小さい凹凸を有するか平坦である、請求項1～5のいずれかに記載のサーミスタ。

【請求項7】

前記2つの電極が、互いに離間して前記ベース層上に配置され、前記サーミスタ層が、前記2つの電極および前記ベース層上に配置されている、請求項1～6のいずれかに記載のサーミスタ。

【請求項8】

前記第1金属元素が、Fe、Al、CoおよびCuからなる群より選択される少なくとも1つを更に含む、請求項1～7のいずれかに記載のサーミスタ。

【請求項9】

前記樹脂成分が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、エポキシ樹脂および液晶ポリマーからなる群より選択される少なくとも1つを含む、請求項1～8のいずれかに記載のサーミスタ。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、サーミスタ、より詳細には、サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層上に配置されたサーミスタに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層（基材）上に配置された種々のサーミスタ、いわゆる薄膜サーミスタが知られている（例えば特許文献1～4参照）。

10

## 【0003】

より詳細には、特許文献1には、金属基材と、該金属基材上に形成された金属酸化物から成るサーミスタ層と、該サーミスタ層上に形成された一对の分割電極とを備えたサーミスタが開示されている。特許文献2～4には、金属窒化物から成るサーミスタ層および歯状の一对の対向電極が、この順または逆の順に、樹脂フィルムである絶縁性基材上に形成されたサーミスタが開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【文献】国際公開第2011/024724号

20

【文献】特開2019-138798号公報

【文献】特開2019-96805号公報

【文献】特開2018-169248号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

サーミスタ層の材料として、金属窒化物は、スパッタリングにより常温で形成可能である（特許文献2～4参照）が、スパッタ形成されたサーミスタ層（金属窒化物）と電極との間の接合強度は必ずしも十分ではない。これに対して、金属酸化物は、従来一般的な形成方法では900以上の高温での焼結を要し（特許文献1参照）、サーミスタ層（金属酸化物）と電極との熱膨張率の差に起因して、これら間で高い接合強度を得ることは困難である。

30

## 【0006】

本発明の目的は、金属酸化物から成る複数の粒子を含む複合体であって、金属酸化物における金属元素がMnおよびNiの少なくとも一方を含む複合体をサーミスタ層とし、かつサーミスタ層と電極との間で高い接合強度が得られるサーミスタを実現することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の第1の要旨によれば、サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層上に配置されたサーミスタであって、

40

前記ベース層が樹脂成分を含み、

前記サーミスタ層が、

少なくとも1つの第1金属元素を含む金属酸化物から成る複数の粒子と、

該複数の粒子間に存在し、かつ、該第1金属元素と同じ金属元素を含むアモルファス相とを含む複合体であり、該第1金属元素が、MnおよびNiの少なくとも一方を含み、

前記2つの電極が、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも1つの第2金属元素から成り、

前記2つの電極と前記サーミスタ層との間において、前記第2金属元素および前記樹脂成分が前記複合体に拡散した接合層が存在する、サーミスタが提供される。

## 【0008】

50

本発明の第2の要旨によれば、サーミスタ層および2つの電極を含む構造体がベース層上に配置されたサーミスタであって、

前記ベース層が樹脂成分を含み、

前記サーミスタ層が、

少なくとも1つの第1金属元素を含む金属酸化物から成る複数の粒子と、

該複数の粒子間に存在し、かつ、該第1金属元素と同じ金属元素を含むアモルファス相とを含む複合体であり、該第1金属元素が、MnおよびNiの少なくとも一方を含み、

前記2つの電極が、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも1つの第2金属元素から成る母材と、該母材の表面に形成され、かつ、Ni、Au、Ag、Pt、Pd、Zn、Cr、W、Mo、CuおよびTiからなる群より選択される少なくとも1つの第3金属元素から成る被覆層とを含む、サーミスタが提供される。

10

【0009】

本発明の第2の要旨の1つの態様によれば、前記2つの電極と前記サーミスタ層との間において、前記第3金属元素および前記樹脂成分が前記複合体に拡散した接合層が存在する。

【0010】

本発明の第2の要旨のもう1つの態様によれば、前記2つの電極と前記サーミスタ層との間において、前記第2金属元素、前記第3金属元素および前記樹脂成分が前記複合体に拡散した接合層が存在する。

【0011】

本発明の第1および第2の要旨において、前記構造体は、互いに対向する2つの表面を有し、前記2つの表面が、前記2つの電極の厚さより小さい凹凸を有するか平坦であり得る。

20

【0012】

本発明の第1および第2の要旨において、前記2つの電極は、互いに離間して前記ベース層上に配置され得、前記サーミスタ層は、前記2つの電極および前記ベース層上に配置され得る。

【0013】

本発明の第1および第2の要旨において、前記第1金属元素は、Fe、Al、CoおよびCuからなる群より選択される少なくとも1つを更に含み得る。

30

【0014】

本発明の第1および第2の要旨において、前記樹脂成分は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、エポキシ樹脂および液晶ポリマーからなる群より選択される少なくとも1つを含み得る。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、金属酸化物から成る複数の粒子を含む複合体（金属酸化物における金属元素がMnおよびNiの少なくとも一方を含む）をサーミスタ層とし、かつサーミスタ層と電極との間で高い接合強度が得られるサーミスタが実現される。

【図面の簡単な説明】

40

【0016】

【図1】本発明の1つの実施形態におけるサーミスタを説明する図であって、(a)はサーミスタの概略断面図を示し、(b)は(a)中にて一点鎖線で囲んだ領域Zを拡大した概略断面図を示す。

【図2】本発明の1つの実施形態におけるサーミスタを説明する図であって、サーミスタ層を構成する複合体の構造を示す部分模式図である。

【図3】本発明の1つの実施形態におけるサーミスタの1つの例を説明する図であって、(a)は、(b)中のX-X線から見た概略断面図を示し、(b)は概略上面図を示す。

【図4】本発明のもう1つの実施形態におけるサーミスタを説明する図であって、(a)はサーミスタの概略断面図を示し、(b)は(a)中にて一点鎖線で囲んだ領域Zを拡大

50

した概略断面図を示す。

【図5】実施例1～3および比較例2で作製したサーミスタ試料を説明する図であって、(a)は、一对の電極および取り出し電極を説明する上面図であり、(b)は、サーミスタ層(図中、斜線にて示す)を説明する上面図である。

【図6】(a)は、実施例1で作製したサーミスタ試料の断面の電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察像であり、(b)は、比較例2で作製したサーミスタの断面の電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察像である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の2つの実施形態におけるサーミスタについて、以下、図面を参照しながら説明する。図中、同様の部材には同様の番号を付して示し、特に断りのない限り、同様の説明が当て嵌まる。

【0018】

(実施形態1)

本実施形態は、2つの電極が第2金属元素から成る、サーミスタに関する。

【0019】

図1(a)および(b)に示すように、本実施形態におけるサーミスタ30では、サーミスタ層11および2つの電極13a、13b(符号「13」にて総称する)を含む構造体20が、ベース層27上に配置されている。

【0020】

ベース層27は、樹脂成分を含むものであればよい。樹脂成分は、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、エポキシ樹脂および液晶ポリマー(LCP: Liquid Crystal Polymer)からなる群より選択される少なくとも1つを含み得る。なかでも、ポリイミド、ポリアミドイミドが、耐熱性と密着性の観点から好ましい。ベース層27は、例えば、かかる樹脂成分から成る樹脂基材(樹脂フィルム)であり得る。本実施形態において、ベース層27は、絶縁性基材である。

【0021】

サーミスタ層11は、図1(b)および図2に示すように、

少なくとも1つの第1金属元素を含む金属酸化物から成る複数の粒子(以下、単に「金属酸化物粒子」とも言う)1と、

該複数の粒子1間に存在し、かつ、該第1金属元素と同じ金属元素を含むアモルファス相(以下、「第1アモルファス相」とも言う)2と

を含む複合体(以下、「金属酸化物含有複合体」とも言う)10である。

【0022】

金属酸化物粒子1を構成する金属酸化物は、第1金属元素として、MnおよびNiの少なくとも一方を含み、更に、Fe、Al、CoおよびCuからなる群より選択される少なくとも1つを含んでいてよい。Mnおよび/またはNiは、金属酸化物における必須金属元素である。また、Fe、Al、CoおよびCuからなる群より選択される少なくとも1つは、金属酸化物における任意添加金属元素である。任意添加金属元素は、好ましくはFe、AlおよびCoからなる群より選択される少なくとも1つである。かかる金属酸化物はいずれも金属酸化物半導体であり得、特にスピネル型構造を有し得るが、これに限定されない。

【0023】

複数の金属酸化物粒子1を構成する金属酸化物全体における金属元素の割合は特に限定されず、所望の電気特性等に応じて適宜選択され得る。必須金属元素に関して、MnおよびNiの双方が存在する場合、Mn: Niの割合(原子比)は、例えば1~100:1であり得る。任意添加金属元素が存在する場合、任意添加金属元素(複数存在する場合はそれらの合計)は、必須金属元素(MnおよびNiの双方が存在する場合はそれらの合計)より少なければよいが、必須金属元素: 任意添加金属元素の割合(原子比)は、例えば1

10

20

30

40

50

～ 100 : 1 であり得る。

【 0024 】

金属酸化物粒子 1 の平均粒径は、例えば 0.01  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下であり得、特に 0.02  $\mu\text{m}$  以上 1  $\mu\text{m}$  以下であり得る。金属酸化物粒子 1 の平均粒径が 0.01  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下の範囲にあることにより、本実施形態にて後述する製造方法において、金属アセチルアセトネートに由来する液体媒体および/または流体（好ましくは溶媒）によって、金属酸化物粒子が他の金属酸化物粒子同士の間隙に運ばれやすくなり、これにより得られる複合体の高密度化をより効果的に達成できる。本明細書において平均粒径とは、体積基準で粒度分布を求め、全体積を 100% とした累積曲線において、累積値が 50% となる点の粒径（D50）である。かかる平均粒径は、レーザー回折・散乱式 粒子径・粒度分布測定装置または電子走査顕微鏡を用いて測定することができる。

10

【 0025 】

金属酸化物粒子 1 は、金属酸化物組成および/または平均粒径の異なる 2 種類以上の金属酸化物粒子の混合物であってよい。

【 0026 】

第 1 アモルファス相 2 は、金属酸化物粒子 1 間に存在し、金属酸化物粒子 1 同士を接着させ得る。従って、複合体 10 は、それ自体が高い強度を有する。本実施形態を限定するものではないが、第 1 アモルファス相 2 の連続相中に複数の金属酸化物粒子 1 が分散した構造を形成することができる。また、複合体 10 は、第 1 アモルファス相 2 により金属酸化物粒子 1 を高密度で含有することができる（高密度で分散した金属酸化物粒子 1 による導電パスを形成することができる）。更に、第 1 アモルファス相 2 は、結晶構造を有する金属酸化物（半導体）粒子 1 に近い電気特性を示し得る。これにより、金属酸化物粒子を従来一般的な方法により高温で焼結させた焼結体と同様の電気特性を得ることができる。

20

【 0027 】

第 1 アモルファス相 2 は、金属酸化物粒子 1 に含まれる第 1 金属元素と同じ金属元素を含む。これにより、金属酸化物粒子 1 と第 1 アモルファス相 2 との間の相互拡散が生じた場合であっても、複合体 10 の電気特性が劣化することを効果的に防止できる。

【 0028 】

本明細書において、アモルファス相とは、実質的に結晶性を有しない、または結晶度が比較的低い相を意味し、これは当業者に公知な手法である電子線回折像に基づいて、結晶構造を有する粒子と区別して判別可能である。

30

【 0029 】

本実施形態において、第 1 アモルファス相 2 が、金属酸化物粒子 1 間に存在するとは、複数の金属酸化物粒子 1 間の空間を第 1 アモルファス相 2 が充填していることを意味し得る。これにより、複合体 10 に含まれるおそれがある空孔を、第 1 アモルファス相 2 の充填により無くすることができるので、空孔起因によると考えられる高温高湿環境下に放置する前後での抵抗値変化を小さくすることができる。全ての金属酸化物粒子 1 のうち互いに隣接する任意の 2 つの金属酸化物粒子 1 に着目した場合、これら 2 つの金属酸化物粒子 1 は、それらの間に第 1 アモルファス相 2 が存在していても、それらの間に第 1 アモルファス相 2 が実質的に存在せず互いに接触（好ましくは結合）していてもよい。前者の場合、第 1 アモルファス相 2 は、100  $\mu\text{m}$  以下の厚さで存在し得る。第 1 アモルファス相 2 の厚さは、電気特性および/または強度の観点からは小さいほうが好ましい。上述の後者の場合、第 1 アモルファス相 2 が実質的に存在しない部分が、複合体 10 に存在していてもよい。

40

【 0030 】

なお、複合体 10（特に、第 1 アモルファス相 2）は、SiO<sub>2</sub> ガラス等の珪素酸化物を実質的に含まないことに留意されたい。珪素酸化物は、電気特性の著しい低下を招くため好ましくない。複合体 10 における珪素酸化物の含有量（金属酸化物粒子の全質量に対して）は、例えば 0.1 質量% 以下であり、0.01 質量% 以下であることが好ましく、実質的にゼロ質量% であることがより好ましい。

50

## 【0031】

かかる複合体10は、後述するように、その前駆体である原料混合物（金属酸化物粒子1と金属アセチルアセトネートとを含む混合物）を加圧下にて600以下の温度で加熱（焼成とも称され、金属酸化物粒子に着目した場合には「焼結」とも称され得る）することにより得られる。換言すれば、複合体10は低温焼成により製造可能である。

## 【0032】

2つの電極13a、13bは、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも1つの第2金属元素から成る。電極13が、2つ以上の第2金属元素から成る場合、合金であり得る。第2金属元素は、好ましくはNi、CuおよびAgのいずれかまたは2つ以上である。かかる第2金属元素は、特許文献1に記載されるようなAg-Pd（Ag粒子とPd粒子を混合して焼結したもの）に比較して安価で、容易に入手し得る。本実施形態によれば、高価で資源の乏しい金属種を使用しないことが可能となる。例えば600以下の熱処理（サーミスタ層との共焼結および実施される場合にはアニール）に付される場合はAg、Niなどを、500以下の熱処理に付される場合は、Cu、Al、Ag、Niなどを用いることができる。なお、本明細書において用語「共焼結」とは、サーミスタ層の前駆体（原料混合物）を焼結させるための加熱処理（焼成）に同時に付すことを意味し、本実施形態においては、ベース層および電極がサーミスタ層と共焼結される。

10

## 【0033】

本実施形態では、図1(a)および(b)に示すように、2つの電極13a、13bとサーミスタ層11（複合体10）との間において接合層15a、15b（符号「15」にて総称する）が存在する。接合層15は、第2金属元素および樹脂成分が複合体10に拡散して成る。実際には、複合体10と接合層15との境界は必ずしも明瞭でなくてよい（添付の図面においては、仮想的な境界を点線にて示す）。場合によっては、複合体10と接合層15とをまとめて、金属酸化物含有複合体層またはサーミスタ層として理解することもあり得る。電極13a、13bの間にある複合体10は、接合層15a、15bとともに、温度に依存して抵抗が変化し得る（より詳細には負の温度係数を有する）サーミスタ層として機能できる。

20

## 【0034】

より詳細には、接合層15は、電極13に由来する第2金属元素および基材27に由来する樹脂成分が、複合体10（金属酸化物粒子1および第1アモルファス相2を含む）に拡散して成る。第2金属元素は、電極13から複合体10へと熱および溶解（より詳細には、原料混合物（金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートとを含む混合物）の適用および熱処理の際に起こり得る、金属アセチルアセトネートへの金属元素の溶解）により拡散して接合層15を構成し得る。樹脂成分は、基材27から複合体10へと熱および溶解（より詳細には、原料混合物の適用および熱処理の際に起こり得る、金属アセチルアセトネートへの樹脂成分の溶解）により拡散して接合層15を構成し得る。第2金属元素および樹脂成分は、金属酸化物粒子1および第1アモルファス相2のうちいずれに拡散していてもよいが、大半の場合は、第1アモルファス相2により多く拡散し得る。上述のように第1アモルファス相2は第1金属元素と同じ金属元素を含むことから、接合層15において、第2アモルファス相12が、第1金属元素と同じ金属元素、第2金属元素と同じ金属元素、および樹脂成分と同じ元素（樹脂成分が炭素を含有する場合には炭素元素）を含むものと理解することもできる。接合層15は、第2金属元素と同じ金属元素が分布し、かつ、樹脂成分と同じ元素（代表的には炭素元素）が分布している領域として理解され得る。なお、サーミスタ層および接合層に含まれる元素（特に金属元素および炭素元素）は、走査型透過電子顕微鏡（STEM）および/またはエネルギー分散型X線分析（EDX）を用いて確認できる。

30

40

## 【0035】

本実施形態のサーミスタ30によれば、低温焼成により製造可能な複合体10をサーミスタ層11に用いているので、複合体10を得るための原料混合物を、ベース層27およ

50

び電極 13 a、13 b と一緒に加熱することで、ベース層 27 および電極 13 a、13 b をサーミスタ層 11 と共焼結することができ、この結果、電極 13 a、13 b とサーミスタ層 11 との間において、第 2 金属元素および樹脂成分が複合体に拡散した接合層 15 a、15 b が形成される。かかる接合層 15 a、15 b により、サーミスタ層 11 (複合体 10) と電極 13 a、13 b との間で高い接合強度を得ることができる。

#### 【0036】

本実施形態のサーミスタ 30 において、接合層 15 (より詳細には第 2 アモルファス相 12) は、第 1 金属元素および第 2 金属元素と同じ金属元素を含む。接合層 15 は、結晶構造を有する金属酸化物 (半導体) 粒子 1 に近い電気特性を示し得る。更に、接合層 15 が第 1 金属元素および第 2 金属元素と同じ金属元素を含むことにより、複合体 10 と接合層 15 と電極 13 との間の電気抵抗 (概略的には、金属酸化物 (半導体) 粒子 1 と電極 13 との間のショットキーバリア、より詳細には、金属酸化物粒子 1 と第 2 アモルファス相 12 との間および第 2 アモルファス相 12 と電極 13 との間の界面抵抗) を低減することができ、サーミスタ 30 の電気特性を向上させることができる。

10

#### 【0037】

本実施形態のサーミスタ 30 においては、複合体 10 が、第 1 アモルファス相 2 により金属酸化物粒子 1 を高密度で含有することができ、第 1 アモルファス相 2 および第 2 アモルファス相 12 が金属酸化物 (半導体) 粒子 1 に近い電気特性を示し得るので、金属酸化物粒子を従来一般的な方法により高温で焼結させた焼結体と同様の電気特性を得ることができ、所望の電気特性 (例えばサーミスタ特性、より詳細には、室温抵抗率、B 定数等) を達成し得る。また、本実施形態のサーミスタ 30 においては、複合体 10 が接合層 15 a、15 b を介して電極 13 a、13 b に強固に接合され、高い接合強度を達成し得る。加えて、高い接合強度により、サーミスタ 30 の抵抗値のばらつきが小さく、高い信頼性を達成し得る。要するに、サーミスタ 30 の初期特性を安定化させ、更に、環境変化に対するサーミスタ 30 の信頼性を確保できる。

20

#### 【0038】

他方、従来公知のサーミスタ (例えば特許文献 1 参照) において、単純な熱処理により電極から金属元素が拡散し得るが、この場合、電極の酸化が起こってサーミスタ特性を低下させ得、また、電極とサーミスタ層との熱膨張率の差から高い接合強度を得ることは困難である。これに対して本実施形態のサーミスタ 30 は、サーミスタ特性を損ねず、かつ、高い接合強度を得ることができる。

30

#### 【0039】

本実施形態のサーミスタ 30 において、ベース層 27 上に配置された構造体 20 (サーミスタ層 11 および電極 13 a、13 b を含む) の厚さは、例えば 100  $\mu\text{m}$  以下であり得、より詳細には 1  $\mu\text{m}$  以上 30  $\mu\text{m}$  以下であり得る。かかるサーミスタ 30 は、薄膜サーミスタとも称される。ベース層 27 の厚さは特に限定されないが、薄膜サーミスタの場合には、例えば 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  であり得る。

#### 【0040】

サーミスタ 30 は、上記のように薄いことにより、僅かな空間にも容易に設置することができる。更に、サーミスタ 30 およびこれが取り付けられる対象物の双方への取り付け時および動作時の加圧による物理損傷を低減することができる。また更に、かかるサーミスタ 30 は熱容量が小さいため、高い温度応答性を示す。また、複合体 10 (および接合層 15 a、15 b) が薄く、柔軟性を有するため、変形に対しても破壊され難い。特に、ベース層 27 としてフレキシブル基材 (例えば樹脂フィルム) を使用した場合には、全体としてフレキシブルなサーミスタ 30 を得ることができる。

40

#### 【0041】

本実施形態において、構造体 20 は、互いに対向する 2 つの表面 A、B (これら表面はベース層 27 の主面にも対向し得る) を有し、これら 2 つの表面 A、B が、2 つの電極 13 a、13 b の厚さより小さい凹凸を有するか、好ましくは平坦である (図 1 (a) は、これら表面 A、B が平坦である場合を示す)。樹脂成分を含むベース層 27 に対して、金

50

属酸化物含有複合体であるサーミスタ層 1 1 および金属である電極 1 3 を含む構造体 2 0 は、高度や応力変形などの材料特性において大きく異なり、比較的高い硬度を有する。構造体 2 0 の表面 A、B が小さい凹凸を有するか、より好ましくは平坦であることにより、扁平な対向面を有する 2 つの物体間に挟み込まれて圧力 F がサーミスタ 3 0 の厚さ方向に印加されると、圧力が構造体 2 0 およびベース層 2 7 に均等に加わり、サーミスタ特性が損なわれず、また、サーミスタ 3 0 が温度センサとして使用される場合には、温度測定対象物（上記 2 つの物体のいずれかであり得る）の破壊を招き難く、高い耐圧性が得られる。構造体 2 0 の表面 A、B のいずれか一方は、温度測定対象物に接触させられるが、小さい凹凸を有するか、より好ましくは平坦であることにより、大きい接触面積が得られ、熱応答性に優れる。高い耐圧性および熱応答性の双方を構造体 2 0 のみで（電極の厚さより大きい凹凸を有する場合に、凹凸を低減するために樹脂層を形成せずに）実現できる。

10

## 【0042】

電極 1 3 a、1 3 b の厚さは、電極の断線を効果的に回避するには  $1 \mu\text{m}$  より大きいことが好ましい。電極の厚さが最小の場合、上述した効果も最小となり得るが、例えばサーミスタ層が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  程度である場合、2 つの表面 A、B に存在し得る凹凸が  $1 \mu\text{m}$  以下であることにより、耐圧性および熱応答性において十分な効果を得ることができる。

## 【0043】

他方、従来公知のサーミスタ（例えば特許文献 1、3、4 参照）においては、電極およびサーミスタ層で構成される構造体の表面に比較的大きな凹凸が存在する。扁平な対向面を有する 2 つの物体間に挟み込まれて圧力 F が、かかるサーミスタの厚さ方向に印加されると、硬度が高く弾性変形の少ない電極および/またはサーミスタ層に荷重が集中し、サーミスタ特性が損なわれ得、また、サーミスタが温度センサとして使用される場合には、温度測定対象物を破壊する恐れがある。更に、構造体の表面に比較的大きな凹凸が存在すると空気層が形成され、温度測定対象物との接触面積が小さくなり、熱応答性が劣り得る。かかる比較的大きな凹凸を樹脂で埋める対策が考えられるが、樹脂は一般に熱抵抗となり、熱応答性を損なうことが危惧される。これに対して本実施形態のサーミスタ 3 0 は、高い耐圧性および熱応答性を得ることができる。

20

## 【0044】

本実施形態のサーミスタ 3 0 において、サーミスタ層 1 1 および 2 つの電極 1 3 a、1 3 b の配置は特に限定されないが、図 1 (a) に示すように、2 つの電極 1 3 a、1 3 b が、互いに離間してベース層 2 7 上に配置され、サーミスタ層 1 1 が、2 つの電極 1 3 a、1 3 b およびベース層 2 7 上に配置されていてよい。なお、電極は、2 つのみに限定されず、場合により 3 つまたはそれ以上存在していてもよい。

30

## 【0045】

本実施形態のサーミスタ 3 0 の 1 つの例において、電極 1 3 a、1 3 b は、図 3 に示すように、ベース層 2 7 上に形成された 歯状の対向電極であってよい。なお、図 3 (b) 中、サーミスタ層 1 1 の下方に位置する電極 1 3 a、1 3 b を透視図にて示し、接合層 1 5 a、1 5 b を省略する。これにより、サーミスタ 3 0 の電気特性を制御すること（例えば抵抗値のばらつきを一層低減すること）ができ、高い温度分解能を達成できる。かかるサーミスタ 3 0 の例では、2 つの電極 1 3 a、1 3 b が、2 つの外部電極 1 4 a、1 4 b とそれぞれ電氣的に接続されていてよい。この例では、絶縁性基材であるベース層 2 7 上に、歯状の対向電極を形成することにより、これらの間の平面方向（ベース層 2 7 の主面に対して平行な方向）にギャップが形成される。なお、図 3 に示す例では、歯状の一对の対向電極 1 3 a、1 3 b の両外側（歯の長さ方向  $L_1$  における両外側）に外部電極 1 4 a、1 4 b が設けられているが、歯状の一对の対向電極 1 3 a、1 3 b の両外側に、歯の幅方向  $L_2$  に沿って延在する取り出し電極が形成されていてよい。

40

## 【0046】

上述した本実施形態のサーミスタ 3 0 は、任意の適切な方法で製造され得るが、例えば下記の方法により製造することができる。

## 【0047】

50

まず、ベース層 27 の上に第 2 金属元素から成る電極 13 a、13 b を形成する。電極 13 a、13 b は、フォトリソグラフィ、メッキ、蒸着、スパッタリング等の任意の適切な方法によりパターン形成できる。あるいは、第 2 金属元素の粒子を含むペーストを用いて、電極 13 a、13 b の前駆体を形成し、後にサーミスタ層 11 の前駆体と同時に焼成してもよい。

【0048】

次に、上記のように電極 13 a、13 b (またはその前駆体) を形成したベース層 27 の所定の領域 (複合体 10 および接合層 15 a、15 b を、換言すれば金属酸化物含有複合体層を形成すべき領域) に、金属酸化物粒子 1 と金属アセチルアセトネートとを含む混合物 (以下、本明細書において「原料混合物」とも言う) を適用し、加圧下にて、上記金属アセチルアセトネートの融点以上かつ 600 以下の温度で加熱することにより、金属酸化物粒子 1 を含む焼結体の形態で、複合体 10 および接合層 15 a、15 b (ならびに共焼成する場合には電極 13 a、13 b) が同時的かつ一体的に形成される。

10

【0049】

原料混合物は、当業者に公知の方法、例えばコーティング、ディッピング、ラミネート、またはスプレー等によって、所定の領域に適用 (例えば塗布、印刷 (スクリーン印刷等) ) できる。原料混合物を適用したベース層に対して、必要に応じて加温下での乾燥または自然乾燥等の処理を行い、その後、プレス機等の当業者に公知の手段等を用いて、加圧下にて金属アセチルアセトネートの融点以上かつ 600 以下の温度で加熱できる。

【0050】

20

本明細書において、金属アセチルアセトネートとは、金属のアセチルアセトネート塩であり、より詳細には、二座配位子のアセチルアセトネートイオン ( $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$ 、以下、略号により  $(\text{acac})^-$  と表記し得る) と、中心金属とを有するキレート錯体である。金属アセチルアセトネートに含まれる金属元素は、上記第 1 金属元素から選択される任意の 1 つまたは 2 つ以上の元素であり、金属酸化物粒子 1 に含まれる第 1 金属元素と同じ金属元素であることが好ましいが、これに限定されない。

【0051】

金属アセチルアセトネートは、1 種の金属アセチルアセトネートを用いても、2 種以上の金属アセチルアセトネートを組み合わせて用いてもよい。金属酸化物粒子 1 に含まれる第 1 金属元素が 2 つ以上存在する場合には、これら金属元素の存在比に合わせて、2 種以上の金属アセチルアセトネートを組み合わせて用いてもよいが、これに限定されない。

30

【0052】

金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートとを混合することにより原料混合物が得られる。金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートとの混合は、常温常湿の大気圧下の雰囲気で行うことができる。金属アセチルアセトネートは、金属酸化物粒子の全質量に対して、例えば 0.1 質量% 以上 50 質量% 以下の割合で混合されてよく、好ましくは 1 質量% 以上 30 質量% 以下の割合で混合され、より好ましくは 2 質量% 以上 10 質量% 以下の割合で混合される。

【0053】

混合する金属アセチルアセトネートには、任意の状態のものを用いてよい。例えば原料混合物は、金属酸化物粒子と、乾燥した粉末状の固体の金属アセチルアセトネートとを混合することによって得てよい。この場合、金属酸化物粒子と粉末状の金属アセチルアセトネートとを、例えば、大気圧下で、水、アセチルアセトン、メタノールおよび/またはエタノールを含むアルコール等からなる群より選ばれる 1 種類または 2 種類以上の溶媒中、または空気、窒素等からなる群より選ばれる 1 種類または 2 種類以上のガス中で行われる、一般的な混合方法を用いて混合することにより、原料混合物が得られる。

40

【0054】

また、原料混合物は、金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートと溶媒とを混合することによって得てもよい。溶媒には、任意の適切な溶媒を使用でき、例えば水、アセチルアセトン、メタノールおよび/またはエタノールを含むアルコール等からなる群より選択

50

される1種または2種以上の混合物であってよい。溶媒は、原料混合物を加圧下での加熱に付すのに適する程度に多すぎなければよく、特に限定されないが、金属酸化物粒子の全質量に対して、例えば50質量%以下、好ましくは30質量%以下の割合で混合され得る。混合に際して、金属アセチルアセトネートおよび溶媒は、別々に用いても、金属アセチルアセトネートが溶媒中に分散または溶解した液状物を用いてもよい。後者の場合、金属アセチルアセトネートを合成した液状物を、金属アセチルアセトネートをそこから分離することなく使用してよい。より詳細には、液体のアセチルアセトンと金属化合物（例えば金属の水酸化物、塩化物）とを混合して金属アセチルアセトネートを合成することができ、合成後の液状物をそのまま、または必要に応じて溶媒を追加して、使用することができる。

10

**【0055】**

なお、原料混合物は、金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートとに加えて、任意の適切な材料を、所望の電気特性に悪影響を与えない程度で更に含んでいてもよい。より詳細には、原料混合物は、例えば、pH調整剤、焼結助剤、圧力緩和剤等の添加物を更に含んでいてもよい。これら添加物は、金属酸化物粒子の全質量に対して、例えば0.01質量%以上10質量%以下の割合で混合されてよく、好ましくは0.01質量%以上1質量%以下の割合で混合され、より好ましくは0.01質量%以上0.1質量%以下の割合で混合される。

**【0056】**

上記のようにして得られた原料混合物を、加圧下にて、金属アセチルアセトネートの融点以上かつ600以下の温度で加熱することにより、比較的高密度の焼結体を形成することができる。この加熱工程において、金属アセチルアセトネートが液化し、液体媒体として機能し得る。加熱は流体の存在下で行われることが好ましい。本明細書において流体とは、例えば液体であり、好ましくは溶媒として用い得る液体であり、より好ましくは水である。例えば、原料混合物の加熱および加圧が行われる際に水が存在する場合、原料混合物に含まれる金属酸化物粒子の界面に水が存在するようになる。これにより、原料混合物をより低温で焼結することができるようになり、また、焼結体の強度を効果的に向上させることができる。

20

**【0057】**

本明細書において、混合物が水の存在下にある状態とは、混合物に水が積極的に添加されていなくてもよく、金属酸化物粒子の界面にわずかでも存在していればよい。金属酸化物粒子が室温中で吸湿している程度であってもよい。水の積極的な添加は、原料混合物に含ませる（混合させる）ことにより行われてもよく、原料混合物の加熱及び加圧を水蒸気雰囲気下で行うことにより行われていてもよい。特に、水が原料混合物に混合されることにより存在する場合に、各粒子の界面により効果的に水を行きわたらせることができる。水が原料混合物に混合されている場合、その量は特に限定されないが、金属酸化物粒子の全質量に対して、例えば20質量%以下であってよく、好ましくは15質量%以下であり、代表的には10質量%である。原料混合物に混合されている水が20質量%以下であることにより、原料混合物に水を混合することができ、また原料混合物の成形性の低下をより効果的に防ぐことができる。焼結体の強度の向上を効果的に達成するためには、上記範囲内でできるだけ多くの水を、具体的には10質量%以上20質量%以下の水を使用することが好ましい。また、成形をより容易に実施するためには、上記範囲内でできるだけ少ない水を、具体的には0質量%を超えて10質量%以下の水を使用することが好ましい。

30

**【0058】**

原料混合物の加圧の圧力は、例えば1MPa以上5000MPa以下であってよく、好ましくは5MPa以上1000MPa以下であり、より好ましくは10MPa以上500MPa以下である。本明細書において、原料混合物の加圧とは、例えば加圧成形器を用いるなどして、原料混合物（より詳細には原料混合物に含まれる固体成分）に押圧力（または物理的/機械的な圧力）を加えることを意味する。そのため、原料混合物が加圧された状態にあっても、原料混合物に含まれる液体成分は、周囲雰囲気の圧力（通常、大気圧）

40

50

に曝されることに留意されるべきである。

【 0 0 5 9 】

原料混合物の加熱の温度（以下、本明細書において「加熱温度」とも言う）は焼成温度のことであり、原料混合物に含まれる金属アセチルアセトネートの融点以上かつ600以下の温度であればよい。本明細書において、融点とは、室温かつ大気圧下において、JIS規格で定められた測定法で測定された温度を言う。なお、各融点は加圧時の圧力等、各種条件により変化するものである。各種金属アセチルアセトネートの融点を以下の表1に示す。2種以上の金属アセチルアセトネートを用いる場合、「金属アセチルアセトネートの融点」は、全ての金属アセチルアセトネートの融点のうち最も高い融点を言うものとする。原料混合物の加熱温度は、使用する金属酸化物の種類等にもよるが、金属アセチルアセトネートの融点より5以上高くかつ600以下の温度であってよく、例えば100以上600以下であり、好ましくは100以上400以下であり、より好ましくは100以上300以下である。

10

【 0 0 6 0 】

【表1】

| 金属アセチルアセトネート     | 融点 (°C) |
|------------------|---------|
| マンガンアセチルアセトネート   | 161     |
| ニッケルアセチルアセトネート   | 230     |
| 鉄アセチルアセトネート      | 185     |
| アルミニウムアセチルアセトネート | 193     |
| コバルトアセチルアセトネート   | 198     |
| 銅アセチルアセトネート      | 284     |

20

【 0 0 6 1 】

このように原料混合物を、加圧下にて、金属アセチルアセトネートの融点以上の温度で加熱することにより、上記のように低い温度において、比較的高密度の焼結体を形成することができる。本明細書において、比較的高密度であるとは、これにより得られる焼結体の理論密度に対する密度の割合が、原料混合物に含まれる金属酸化物粒子を単独で（金属アセチルアセトネートを存在させずに）、同様の温度および圧力条件にて加熱および加圧した場合に得られる焼結体の理論密度に対する密度の割合よりも高いことを意味する。本実施形態によって得られる焼結体は、比較的高密度であればよく、理論密度に対する密度の割合は、使用する金属酸化物粒子の組成等にもよるが、例えば70%以上、好ましくは80%以上であり得る。得られる焼結体に含まれる金属酸化物は、原料混合物に含まれる金属酸化物粒子の金属酸化物と実質的に同じであると考えて差し支えない。原料混合物の加熱および加圧を行う時間は、適宜選択され得るが、好ましくは1秒以上120分以内である。

30

【 0 0 6 2 】

以上のようにして、金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートとを含む原料混合物を用いて、電極13（13a、13b）と接触して形成された焼結体は、図1（b）および図2に模式的に示すように、金属酸化物粒子1と第1アモルファス相2とを含む複合体10、ならびに、第2アモルファス相12を含む接合層15（15a、15b）に対応する。第1アモルファス相2には、金属アセチルアセトネート由来の金属元素（第1金属元素と同じ金属元素）が含まれることとなる。接合層15（第2アモルファス相12）には、金属アセチルアセトネート由来の金属元素（第1金属元素と同じ金属元素）に加えて、電極13由来の第2金属元素ならびにベース層27由来の樹脂成分も含まれることとなる。

40

【 0 0 6 3 】

かかる接合層15を効果的に形成するためには、熱処理は、ベース層27の樹脂成分が少し溶融する条件で実施することが望ましい。例えば、ベース層27としてポリイミドフィルムを用いた場合は、加熱プレス機を用いて100MPaの加圧下にて270で30

50

分間加熱し、その後、残存し得る不要な有機物を除去するために250 で10時間アニールして実施することが好ましい。

【0064】

これにより、本実施形態のサーミスタ30が製造され得る。

【0065】

(実施形態2)

本実施形態は、2つの電極が第2金属元素から成る母材と、該母材の表面に形成され、かつ、第3金属元素から成る被覆層とを含む、サーミスタに関する。

【0066】

図4(a)および(b)に示すように、本実施形態におけるサーミスタ30'では、サーミスタ層11および2つの電極13a'、13b'(符号「13'」にて総称する)を含む構造体20'が、ベース層27上に配置されている。

【0067】

2つの電極13a'、13b'は、Cu、Al、AgおよびNiからなる群より選択される少なくとも1つの第2金属元素から成る母材3a、3b(符号「3」にて総称する)と、母材の表面に形成され、かつ、Ni、Au、Ag、Pt、Pd、Zn、Cr、W、Mo、CuおよびTiからなる群より選択される少なくとも1つの第3金属元素から成る被覆層5a、5b(符号「5」にて総称する)とを含む。母材3が、2つ以上の第2金属元素から成る場合、合金であり得る。第2金属元素は、好ましくはNi、CuおよびAgのいずれかまたは2つ以上である。被覆層5が、2つ以上の第3金属元素から成る場合、合金または積層体であり得る。第3金属元素は、第2金属元素と異なる金属元素であり、抵抗値が(母材3の金属元素、例えばCuやAgと同程度に)低いこと、表面状態が変化し難いこと、母材3の金属元素より拡散量が少ないこと、母材3の金属元素の拡散をある程度防止できることが好ましい。第3金属元素は、好ましくはNi、Au、Ag、Pt、Pd、Zn、Cr、W、Mo、Cu、Tiのいずれかまたは2つ以上であり、より好ましくはAuである。かかる第2金属元素および第3金属元素は、特許文献1に記載されるようなAg-Pd(Ag粒子とPd粒子を混合して焼結したもの)に比較して安価で、容易に入手し得る。本実施形態によっても、高価で資源の乏しい金属種を使用しないことが可能となる。被覆層5の厚さは、適宜選択され得るが、例えば0.1~1.0μmであり得る。

【0068】

本実施形態のサーミスタ30'によれば、サーミスタ層11(複合体10)と電極13a'、13b'との間で高い接合強度を得ることができる。とりわけ、第3金属元素としてAuを使用した場合には、実施形態1のサーミスタ30に比較して、初期の電気特性(抵抗値およびB定数)が向上し、かつ、高温高湿環境下での電気特性の劣化(抵抗値上昇およびB定数変化)を低減することができる。

【0069】

本実施形態を限定するものではないが、図4(a)および(b)に示すように、2つの電極13a'、13b'とサーミスタ層11(複合体10)との間において接合層15a'、15b'(符号「15'」にて総称する)が存在し得る。接合層15'は、第3金属元素および樹脂成分ならびに場合により第2金属元素が複合体10に拡散して成り得る。実際には、複合体10と接合層15'との境界は必ずしも明瞭でなくてよい(添付の図面においては、仮想的な境界を点線にて示す)。場合によっては、複合体10と接合層15とをまとめて、金属酸化物含有複合体層またはサーミスタ層として理解することもあり得る。電極13a'、13b'の間にある複合体10は、接合層15a'、15b'とともに、温度に依存して抵抗が変化し得る(より詳細には負の温度係数を有する)サーミスタ層として機能できる。

【0070】

より詳細には、接合層15'は、被覆層5に由来する第3金属元素および基材27に由来する樹脂成分(ならびに場合により母材3に由来する第2金属元素)が、複合体10(金属酸化物粒子1および第1アモルファス相2を含む)に拡散して成る。第3金属元素(お

10

20

30

40

50

よび存在する場合には第2金属元素)は、電極13'から複合体10へと熱および溶解(より詳細には、原料混合物(金属酸化物粒子と金属アセチルアセトネートとを含む混合物)の適用および熱処理の際に起こり得る、金属アセチルアセトネートへの金属元素の溶解)により拡散して接合層15'を構成し得る。樹脂成分は、基材27から複合体10へと熱および溶解(より詳細には、原料混合物の適用および熱処理の際に起こり得る、金属アセチルアセトネートへの樹脂成分の溶解)により拡散して接合層15'を構成し得る。第3金属元素(および存在する場合には第2金属元素)ならびに樹脂成分は、金属酸化物粒子1および第1アモルファス相2のうちいずれに拡散していてもよいが、大半の場合は、第1アモルファス相2により多く拡散し得る。上述のように第1アモルファス相2は第1金属元素と同じ金属元素を含むことから、接合層15'において、第2アモルファス相12'が、第1金属元素と同じ金属元素、第3金属元素と同じ金属元素(および存在する場合には第2金属元素と同じ金属元素)、ならびに樹脂成分と同じ元素(樹脂成分が炭素を含有する場合には炭素元素)を含むものと理解することもできる。接合層15'は、第3金属元素と同じ金属元素が分布し、かつ、樹脂成分と同じ元素(代表的には炭素元素)が分布している領域として理解され得る。

10

#### 【0071】

かかる接合層15a'、15b'により、サーミスタ層11(複合体10)と電極13a'、13b'との間で高い接合強度を得ることができると考えられる。とりわけ、第3金属元素としてAuを使用した場合には、かかる接合層15a'、15b'に被覆層5由来の第3金属元素が存在することにより、導通安定性が確保されて、初期の電気特性(抵抗値およびB定数)が向上し、かつ、高温高湿環境下での電気特性の劣化(抵抗値上昇およびB定数変化)を低減することができると考えられる。

20

#### 【0072】

本実施形態のサーミスタ30において、接合層15'(より詳細には第2アモルファス相12')は、第1金属元素および第3金属元素(および存在する場合には第2金属元素)と同じ金属元素を含む。接合層15'は、結晶構造を有する金属酸化物(半導体)粒子1に近い電気特性を示し得る。更に、接合層15'が第1金属元素および第3金属元素(および存在する場合には第2金属元素)と同じ金属元素を含むことにより、複合体10と接合層15'と電極13'との間の電気抵抗(概略的には、金属酸化物(半導体)粒子1と電極13'との間のショットキーバリア、より詳細には、金属酸化物粒子1と第2アモルファス相12'の間および第2アモルファス相12'と電極13'との間の界面抵抗)を低減することができ、サーミスタ30'の電気特性を向上させることができる。

30

#### 【0073】

その他については、実施形態1と同様の説明が本実施形態にも当て嵌まり得る。

#### 【0074】

上述した本実施形態のサーミスタ30'は、任意の適切な方法で製造され得るが、例えば、下記の方法により製造することができる。

#### 【0075】

まず、ベース層27の上に第2金属元素から成る母材3a、3bを形成する。母材3a、3bは、フォトリソグラフィ、メッキ、蒸着、スパッタリング等の任意の適切な方法によりパターン形成できる。そして、母材3、3bの表面に、第3金属元素から成る被覆層5a、5bを形成する。被覆層5a、5bは、メッキ等の任意の適切な方法により形成できる。これにより、電極13a'、13b'が形成される。

40

#### 【0076】

その後、実施形態1にて述べた方法と同様の手順を実施し得る。なお、本実施形態では、接合層15'は必須ではないが、接合層15'(第2アモルファス相12')には、金属アセチルアセトネート由来の金属元素(第1金属元素と同じ金属元素)に加えて、電極13'由来の第3金属元素(および存在する場合には第2金属元素)ならびにベース層27由来の樹脂成分も含まれることとなる。

#### 【0077】

50

これにより、本実施形態のサーミスタ 30' が製造され得る。

【0078】

あるいは、本実施形態を限定するものではないが、サーミスタ層 11 の厚さが薄い場合には、接合層 15a'、15b' とサーミスタ層 11 とが区別できないことがあり得る。この場合、サーミスタ層 11 は、第 3 金属元素および樹脂成分ならびに場合により第 2 金属元素が複合体 10 に拡散して成り得る。

【実施例】

【0079】

(実施例 1)

実施例 1 は、実施形態 1 にて上述した態様において、Cu から成る 歯状の一对の対向電極を設けたサーミスタに関する。

10

【0080】

Mn : Ni : Co を 3 : 1 : 2 (原子比) の割合で含む、平均粒径約 0.2 μm の金属酸化物粒子に、マンガンアセチルアセトネートを 10 質量% (金属酸化物粒子の全質量に対して) の割合で添加し、エタノールを溶媒として添加し、16 時間混合して、スラリーの形態の原料混合物を得た。厚さ 10 μm のポリイミドフィルムであるベース層上に、厚さ 10 μm の Cu 層をフォトリソグラフィによりパターン形成して、歯状の一对の対向電極を取り出し電極と共に作製した。歯状の一对の対向電極を上から見た全体の面積寸法は 1.5 mm (歯の長さ方向に沿った方向の寸法) × 3.0 mm (歯の幅方向に沿った方向の寸法) とし、取出電極は、歯状の一对の対向電極の両外側にそれぞれ 0.5 mm (歯の長さ方向に沿った方向の寸法) × 4.5 mm (歯の幅方向に沿った方向の寸法) で形成した (図 5 (a) 参照)。これら電極およびベース層の露出面上に、上記で得られた原料混合物をドクターブレード法により厚さ 15 μm のシートの形態で供給して、前駆積層体を得た (図 5 (b) 参照)。この前駆積層体を 100 °C で 10 時間乾燥させた後、加熱プレス機を用いて 100 MPa の加圧下にて 270 °C で 30 分間加熱し、その後、残存し得る不要な有機物を除去するために 250 °C で 10 時間アニールして、積層体を得た (これにより、金属酸化物含有複合体が接合層と共に形成されたと考えられる)。得られた積層体をダイシングソーでカットして、図 5 (a) ~ (b) に示すように上面から見た寸法が 3.0 mm × 4.5 mm で合計厚さが 30 μm のサーミスタ試料を得た。

20

【0081】

これにより得られた実施例 1 のサーミスタ試料を樹脂で包埋して、歯状電極の歯の幅方向を通して 2 分割するようにカットし、断面を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察で観察した。結果を図 6 (a) に示す。図 6 (a) から、最下層がポリイミドのベース層であり、その上の左右に 2 つの Cu 電極があり、ポリイミドベース層および 2 つの Cu 電極の上に、金属酸化物含有複合体のサーミスタ層が形成されていることが確認された (サーミスタ層の上の層は、試料の包埋に使用した樹脂である)。

30

【0082】

(比較例 1)

比較例 1 は、Cu または Ni から成るベース層 (金属基材) 上に、サーミスタ層の前駆体を配置して共焼結させた例であって、その上に分割電極を形成してサーミスタを作製しようとした例に関する。なお、特許文献 1 のサーミスタでは、金属基材と歯状の対向電極との間の垂直方向 (基材の主面に対して垂直な方向) にギャップが形成される点に留意されたい。

40

【0083】

Mn : Ni : Co を 3 : 1 : 2 (原子比) の割合で含む、平均粒径約 0.2 μm の金属酸化物粒子に、有機バインダを 10 質量% (金属酸化物粒子の全質量に対して) の割合で添加し、エタノールを溶媒として添加し、16 時間混合して、スラリーの形態の原料混合物を得た。厚さ 20 μm の Cu 箔または Ni 箔であるベース層上に、上記で得られた原料混合物をドクターブレード法により厚さ 15 μm のシートの形態で供給して、前駆積層体を得た。この前駆積層体をジルコニア製ボックスに収容し、窒素雰囲気中、300 °C で 1

50

00時間加熱することにより有機バインダを除去した後、上記ボックス内で、還元雰囲気中、800～1300 で60分間焼成して、焼結体を得た。

【0084】

しかしながら、比較例1では、焼結体を得た時点で、Cu箔またはNi箔（ベース層）のCuまたはNiが酸化され/熔融して、剥落したため、焼結体（サーミスタ層）の上に分割電極を形成することなく、サーミスタ試料の試料を中止した。

【0085】

（比較例2）

比較例2は、サーミスタ層として機能し得る金属酸化物含有複合体を作製した後に、樹脂成分を含むベース層を形成し、次いで、Cuから成る 歯状の一对の対向電極を設けたサーミスタに関する。

10

【0086】

Mn：Ni：Coを3：1：2（原子比）の割合で含む、平均粒径約0.2μmの金属酸化物粒子に、マンガンアセチルアセトネートを20質量%（金属酸化物粒子の全質量に対して）の割合で添加し、エタノールを溶媒として添加し、16時間混合して、スラリーの形態の原料混合物を得た。厚さ10μmのCu箔上に、上記で得られた原料混合物をドクターブレード法により厚さ15μmのシートの形態で供給して、前駆積層体を得た。この前駆積層体を100 で10時間乾燥させた後、加熱プレス機を用いて100MPaの加圧下にて270 で30分間加熱し、その後、残存し得る不要な有機物を除去するために250 で10時間アニールして、積層体を得た（これにより、金属酸化物含有複合体が形成されたと考えられる）。その後、得られた積層体のうち上記シートに由来する膜（サーミスタ層として機能し得る金属酸化物含有複合体）の上にポリアミドイミドの前駆体液を15μmの厚さで塗布して、250 で1時間加熱して、ポリアミドイミドを熱硬化させて樹脂基材を形成した。その後、樹脂基材と反対側のCu箔をフォトリソグラフィにより（より詳細には、銅箔の表面にフォトレジストを塗布し、所定のパターンで露光し、現像し、Cu箔の所定部分をエッチング除去し、残存しているレジストを除去して）パターン形成して、 歯状の一对の対向電極を取り出し電極と共に、実施例1と同様にして設けた。得られた積層体をダイシングソーでカットして、実施例1と同様に上面から見た寸法が3.0mm×4.5mmで合計厚さが30μmのサーミスタ試料を得た。

20

【0087】

これにより得られた比較例2のサーミスタ試料を、実施例1と同様にして、断面を電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）観察で観察した。結果を図6（b）に示す。図6（b）から、最下層がポリアミドイミドのベース層であり、その上に金属酸化物含有複合体のサーミスタ層が形成され、その上の左右に2つのCu電極が形成されていることが確認された（2つのCu電極およびサーミスタ層の上の層は、試料の包埋に使用した樹脂である）。

30

【0088】

（実施例2）

実施例2は、実施形態2にて上述した態様において、Cuから成る母材がNiから成る被覆層で被覆された、 歯状の一对の対向電極を設けたサーミスタに関する。

40

【0089】

Mn：Ni：Coを3：1：2（原子比）の割合で含む、平均粒径約0.2μmの金属酸化物粒子に、マンガンアセチルアセトネートを10質量%（金属酸化物粒子の全質量に対して）の割合で添加し、エタノールを溶媒として添加し、16時間混合して、スラリーの形態の原料混合物を得た。厚さ10μmのポリアミドフィルムであるベース層上に、厚さ10μmのCu層をフォトリソグラフィによりパターン形成して母材とし、更にこの母材の表面に、厚さ1～5μmのNi層をメッキ処理により形成して、 歯状の一对の対向電極を取り出し電極と共に、実施例1と同様の寸法で作製した。これら電極およびベース層の露出面上に、上記で得られた原料混合物をドクターブレード法により厚さ15μmのシートの形態で供給して、前駆積層体を得た。この前駆積層体を100 で10時間乾燥

50

させた後、加熱プレス機を用いて100MPaの加圧下にて270 で30分間加熱し、その後、残存し得る不要な有機物を除去するために250 で10時間アニールして、積層体を得た（これにより、金属酸化物含有複合体が、好ましくは接合層と共に形成されたと考えられる）。得られた積層体をダイシングソーでカットして、上面から見た寸法および合計厚さが実施例1と同様であるサーミスタ試料を得た。

【0090】

（実施例3）

実施例3は、実施例2の改変例であって、Cuから成る母材がAuから成る被覆層で被覆された、歯状の一对の対向電極を設けたサーミスタに関する。

【0091】

Mn：Ni：Coを3：1：2（原子比）の割合で含む、平均粒径約0.2μmの金属酸化物粒子に、マンガンアセチルアセトネートを10質量%（金属酸化物粒子の全質量に対して）の割合で添加し、エタノールを溶媒として添加し、16時間混合して、スラリーの形態の原料混合物を得た。厚さ10μmのポリイミドフィルムであるベース層上に、厚さ10μmのCu層をフォトリソグラフィによりパターン形成して母材とし、更にこの母材の表面に、厚さ0.1～0.5μmのAu層をメッキ処理により形成して、歯状の一对の対向電極を取り出し電極と共に、実施例1と同様の寸法で作製した。これら電極およびベース層の露出面上に、上記で得られた原料混合物をドクターブレード法により厚さ15μmのシートの形態で供給して、前駆積層体を得た。この前駆積層体を100 で10時間乾燥させた後、加熱プレス機を用いて100MPaの加圧下にて270 で30分間加熱し、その後、残存し得る不要な有機物を除去するために250 で10時間アニールして、積層体を得た（これにより、金属酸化物含有複合体が、好ましくは接合層と共に形成されたと考えられる）。得られた積層体をダイシングソーでカットして、上面から見た寸法および合計厚さが実施例1と同様であるサーミスタ試料を得た。

【0092】

（評価）

実施例1～3および比較例2で作製したサーミスタ試料を下記のようにして評価した。

【0093】

・接合強度（付着性）

実施例1～3および比較例2につきそれぞれ2個のサーミスタ試料を作製して、接合強度（付着性）を評価した。この評価は、JIS K5600-5-6に定められたクロスカット法に準拠して行った。評価結果は下記の通り分類される。

0：カットの縁が完全に滑らかで、どの格子の目にもはがれがない。

1：カットの交差点における塗膜の小さなはがれ。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に5%を上回ることはない。

2：塗膜がカットの縁に沿って、及び/又は交差点においてはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは明確に5%を超えるが15%を上回ることはない。

3：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は目のいろいろな部分が、部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に15%を超えるが35%を上回ることはない。

4：塗膜がカットの縁に沿って、部分的又は全面的に大はがれを生じており、及び/又は数か所の目が部分的又は全面的にはがれている。クロスカット部分で影響を受けるのは、明確に65%を上回ることはない。

5：分類4でも分類できないはがれ程度のいずれか。

【0094】

実施例1～3のサーミスタ試料の接合強度（付着性）の評価結果は、全て分類0であった。具体的には、2つの電極と金属酸化物含有複合体層との間において剥離は観察されなかった。他方、比較例2では分類1であった。具体的には、2つの電極と金属酸化物含有複合体層との間にごくわずかに剥離が観察されたのみであった。

【0095】

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 3 のサーミスタ試料では、サーミスタ層の前駆体（原料混合物）をポリイミドのベース層および Cu 電極と一緒に 270 °C での加熱およびその後の 250 °C でのアニールに付している（共焼結している）ため、ベース層の樹脂成分（C 元素として検出される）が熱および溶解（金属アセチルアセトネートへの溶解）により金属酸化物含有複合体に拡散し、かつ、電極の Cu が熱および溶解（金属アセチルアセトネートへの溶解）により金属酸化物含有複合体に拡散し、これにより電極とサーミスタ層との間に形成される接合層は、ベース層由来の樹脂成分および電極由来の Cu が金属酸化物含有複合体に拡散したものとなる。なお、実施例 1 ~ 3 のサーミスタ試料において検出される C 元素は、樹脂成分に由来するものと考えて差し支えない。残存し得る不要な有機物を除去するための 250 °C でのアニールは、金属アセチルアセトネートの分解温度以上の温度であるので、金属アセチルアセトネート由来の C 元素は、実質的に存在しないか、存在してもごくわずかである。加えて、実施例 1 ~ 3 のサーミスタ試料において検出される C 元素が、ベース層に近い接合層において多く分布していることから、ベース層の樹脂成分に由来するものと推察可能である。金属アセチルアセトネート由来の C 元素であれば、サーミスタ層に均等に分布したものとなるはずだからである。他方、比較例 2 のサーミスタ試料では、サーミスタ層の前駆体（原料混合物）を Cu 箔（最終的に Cu 電極になる）と一緒に 270 °C での加熱およびその後の 250 °C でのアニールに付している（共焼結している）ため、Cu 箔の Cu が熱および溶解（金属アセチルアセトネートへの溶解）により金属酸化物含有複合体に拡散し、これにより電極とサーミスタ層との間に形成される接合層は、Cu が金属酸化物含有複合体に拡散したものとなると想定される。しかしながら、その後にベース層を熱硬化により形成しているため、ベース層の樹脂成分は溶解（金属アセチルアセトネートへの溶解）できず、サーミスタ層と Cu 電極との間に存在し得る接合層にはベース層の樹脂成分は含まれないと考えられる。このような差に起因して、実施例 1 ~ 3 のサーミスタ試料のほうが、比較例 2 のサーミスタ試料より、高い接合強度（付着性）が得られたものと考えられる。

#### 【0096】

サーミスタ試料における金属元素および樹脂成分の拡散を下記のようにして確認した。

実施例 1 ~ 3 および比較例 2 のサーミスタ試料を、歯状電極の歯の幅方向を通して 2 分割するようにカットし、断面片を集束イオンビーム（FIB）で削り出し、走査型透過電子顕微鏡（STEM、JEOL JEM-F200）観察で観察した。観察箇所をエネルギー分散型 X 線分析（EDX、Noran system 7）で各印加電圧での強度から存在する元素を同定した。例えば、0.2 eV 付近のピークから C 元素を、1.0 eV 付近のピークから Cu 元素を同定でき、各元素の拡散を確認できた。

#### 【0097】

##### ・強度試験（耐圧性）

実施例 1 および比較例 2 のサーミスタ試料に対して強度試験（耐圧性）を実施した。より詳細には、直径 50 mm、厚さ 25 mm の円盤状の鉄製治具の間にサーミスタ試料を挟み、0.5 トンでの加圧を 5 回繰り返して、測定される抵抗値の変化を確認した。抵抗値測定の間、サーミスタ試料の基材と反対側の表面と、鉄製治具との間に、富士フィルムの感圧フィルム Prescale 中圧用（検出感度 10 MPa）を挟んで、荷重（圧力）を測定して、荷重分布を調べた。

#### 【0098】

実施例 1 のサーミスタ試料では、加圧時の抵抗値の変化率（同温度での、加圧なしの時の抵抗値を基準とする）は 3 % 以下であった。加圧下でも、温度センサとしての誤差 1 % 以内を実現できて、抵抗値測定の間、感圧フィルムによる荷重（圧力）測定により、電極が存在する領域だけでなく、サーミスタ試料の全面に荷重が印加されていることが確認された。試料の全面積のうち電極が存在する領域が占めるのは 30 % 程度であることを考慮すると、荷重が全面積に均一に分散されることにより、電極に印加される荷重が約 1/3 に低減され、これにより、抵抗値の変化率を小さくできたと考えられる。

#### 【0099】

10

20

30

40

50

比較例 2 のサーミスタ試料では、加圧 1 回目の抵抗値測定における抵抗値の変化率は 5 % 以上となり、その後、回数を経るにつれて、抵抗値の変化率は大きくなっていった。また、感圧フィルムによる荷重（圧力）測定により、サーミスタ試料の電極が存在する領域のみに荷重が集中していること、特に、電極の角部に対応する領域に荷重が偏っていることが確認された。更に、測定後のサーミスタ試料を観察すると、電極がサーミスタ層に埋まっており、サーミスタ層にクラックが入っていることが確認された。

【 0 1 0 0 】

・初期の電気特性（抵抗値および B 定数）

実施例 1 ~ 3 につきそれぞれ 10 個のサーミスタ試料を作製して、初期の電気特性（抵抗値および B 定数）を評価した。より詳細には、抵抗値については、1 つのサーミスタ試料につき 25 回にて 2 回測定した抵抗値（ ）の平均値をそのサーミスタ試料の抵抗値とし、各実施例につき 10 個のサーミスタ試料の抵抗値（ ）の平均値、標準偏差、最大値、最小値を算出した。結果を表 2 に示す。B 定数については、1 つのサーミスタ試料につき 25 回および 35 回にて測定した抵抗値（ ）を使用してそのサーミスタ試料の B 定数（ - ）を算出し、各実施例につき 10 個のサーミスタ試料の B 定数の平均値、標準偏差、最大値、最小値を算出した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

|      | 抵抗値 (Ω) |         |        |
|------|---------|---------|--------|
|      | 実施例 1   | 実施例 2   | 実施例 3  |
| 平均値  | 420848  | 3212929 | 49992  |
| 標準偏差 | 394949  | 2634100 | 28025  |
| 最大値  | 1309787 | 7249832 | 115666 |
| 最小値  | 154294  | 334317  | 27199  |

【 0 1 0 2 】

【表 3】

|      | B 定数  |       |       |
|------|-------|-------|-------|
|      | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 |
| 平均値  | 3884  | 3556  | 3771  |
| 標準偏差 | 112   | 295   | 23    |
| 最大値  | 4058  | 4056  | 3806  |
| 最小値  | 3707  | 3159  | 3729  |

【 0 1 0 3 】

表 2 に示されるように、実施例 1、2 に比べて実施例 3 で抵抗値（平均値）が小さく、ばらつき（標準偏差）も小さかった。表 3 に示されるように、実施例 1、2 に比べて実施例 3 で、粉体の B 定数（実施例と同一金属割合の金属酸化物粒子を 1000 以上の温度で焼結させた金属酸化物焼結体（単体）での B 定数を言い、具体的には、3700 である。以下も同様）に近い B 定数（平均値）が得られ、ばらつき（標準偏差）も小さかった。

【 0 1 0 4 】

実施例 1 では、加熱加圧時に Cu 電極の Cu が金属酸化物含有複合体に拡散し、形成された接合層に起因して、初期の抵抗値が、実施例 3 ほど低くならなかったものと推測される。実施例 2 では、加熱加圧時に Cu 母材の Cu および Ni および被覆層の Ni が金属酸化物含有複合体に拡散し、形成された接合層に起因して、初期の抵抗値が、実施例 3 ほど低くならなかったものと推測される。これに対して、実施例 3 では、Au 被覆層の Au は、抵抗値が十分低く、加熱加圧時に表面状態が変化し難く、かつ、Cu 母材の Cu が金属酸化物含有複合体に拡散することをおある程度防止できるので、十分に低い抵抗値が得られ

、粉体のB定数(3700)に近いB定数(平均値)が得られたものと推測される。

【0105】

・高温高湿環境下での電気特性の変化(抵抗値変化率およびB定数変化率)

実施例1~3につきそれぞれ10個のサーミスタ試料を作製して、高温高湿環境試験に付して、電気特性(抵抗値およびB定数)の変化率を調べた。より詳細には、全てのサーミスタ試料を小型環境試験機にて温度60 および湿度95%の高温高湿環境下で24時間放置した後に、上記と同様の方法で抵抗値( )およびB定数( - )を算出した。それぞれのサーミスタ試料について、初期の抵抗値( )を基準とする抵抗値変化率(%)を算出し、各実施例につき10個のサーミスタ試料の抵抗値変化率の平均値、標準偏差、最大値、最小値を算出した。結果を表4に示す。また、それぞれのサーミスタ試料について、初期のB定数( - )を基準とするB定数変化率(%)を算出し、各実施例につき10個のサーミスタ試料のB定数変化率の平均値、標準偏差、最大値、最小値を算出した。結果を表5に示す。

10

【0106】

【表4】

|      | 抵抗値変化率(%) |      |      |
|------|-----------|------|------|
|      | 実施例1      | 実施例2 | 実施例3 |
| 平均値  | 43        | 31   | 5    |
| 標準偏差 | 22        | 10   | 3    |
| 最大値  | 92        | 53   | 9    |
| 最小値  | 18        | 15   | 1    |

20

【0107】

【表5】

|      | B定数変化率(%) |      |      |
|------|-----------|------|------|
|      | 実施例1      | 実施例2 | 実施例3 |
| 平均値  | 0.9       | -2.3 | -0.2 |
| 標準偏差 | 3.3       | 2.9  | 1.4  |
| 最大値  | 4         | 3    | 2    |
| 最小値  | -6        | -7   | -3   |

30

【0108】

表4を参照して、抵抗値は、全てのサーミスタ試料において高温高湿環境試験後に上昇した(最小値が正の値であった)。表5を参照して、B定数は、高温高湿環境試験後に、上昇するものもあれば、低下するものもあった(最小値が負の値であった)。実施例1、2に比べて実施例3で抵抗値変化率およびB定数変化率(平均値)が小さく、それらのばらつき(標準偏差)も小さかった。すなわち、実施例3で、高温高湿環境下に曝されても電気特性に変化の少ないサーミスタを得ることができた。

40

【0109】

実施例1では、加熱加圧時にCu電極のCuが金属酸化物含有複合体に拡散し、形成された接合層に起因して、抵抗値およびB定数の高温高湿環境での変化率が、実施例3より大きくなったものと推測される。実施例2では、加熱加圧時にCu母材のCuおよびNiおよび被覆層のNiが金属酸化物含有複合体に拡散し、形成された接合層に起因して、抵抗値およびB定数の高温高湿環境での変化率が、実施例3より大きくなったものと推測される。これに対して、実施例3では、Au被覆層のAuは、抵抗値が十分低く、加熱加圧時に表面状態が変化し難く、かつ、Cu母材のCuが金属酸化物含有複合体に拡散することをおある程度防止できるので、抵抗値およびB定数の高温高湿環境での変化率を顕著に小さくできたものと推測される。

50

## 【産業上の利用可能性】

## 【0110】

本発明のサーミスタは、温度センサ等の幅広く様々な用途に利用され得る。例えば、本発明のサーミスタを全体としてフレキシブルに構成した場合、フレキシブルな温度センサとして、例えば、高温での発火や劣化が課題となっている車載電池、スマホ用電池の温度管理のための温度測定、メディカルおよびヘルスケアの分野における体温測定など用途に利用され得る。しかしながら、本発明のサーミスタは、かかる用途に限定されるものではない。

## 【0111】

本願は、2020年6月26日付けで日本国にて出願された特願2020-110348に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

10

## 【符号の説明】

## 【0112】

- 1 粒子（金属酸化物粒子）
- 2 アモルファス相（第1アモルファス相）
- 3、3a、3b 母材
- 5、5a、5b 被覆層
- 10 複合体（金属酸化物含有複合体）
- 11 サーミスタ層
- 12、12' アモルファス相（第2アモルファス相）
- 13、13a、13b、13'、13a'、13b' 電極
- 14a、14b 外部電極
- 15、15a、15b、15'、15a'、15b' 接合層
- 20、20' 構造体
- 27 ベース層（樹脂基材）
- 30、30' サーミスタ

20

30

40

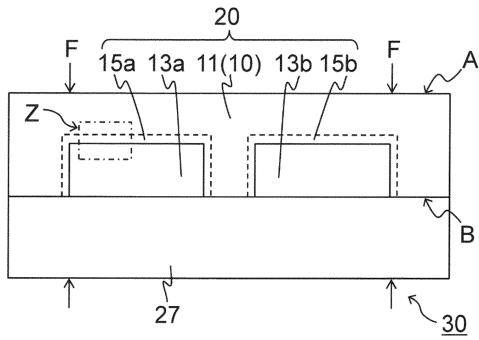
50

【図面】

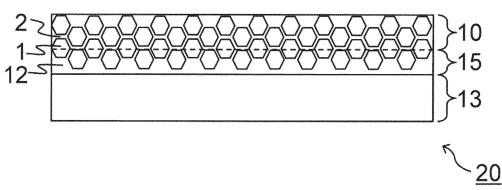
【図 1】

図 1

(a)

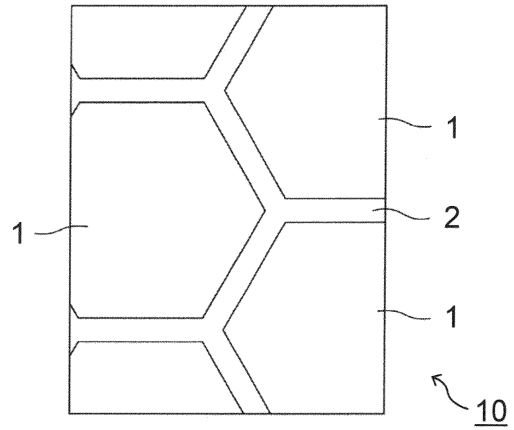


(b)



【図 2】

図 2



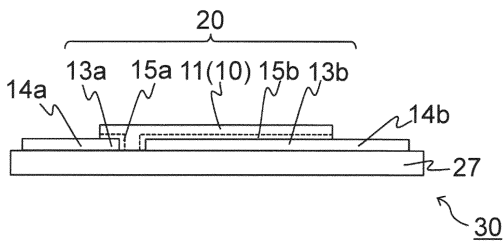
10

20

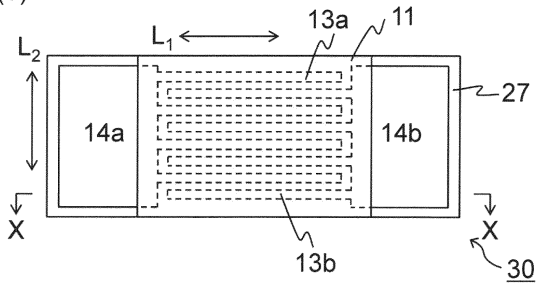
【図 3】

図 3

(a)



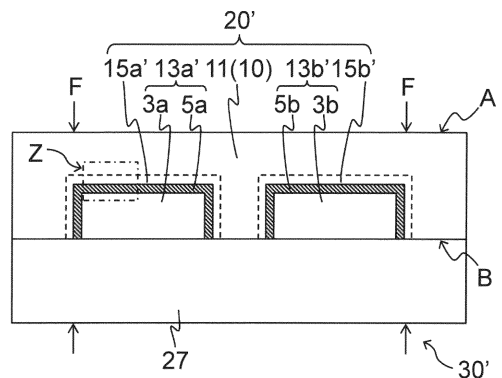
(b)



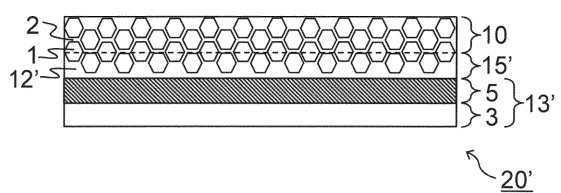
【図 4】

図 4

(a)



(b)



30

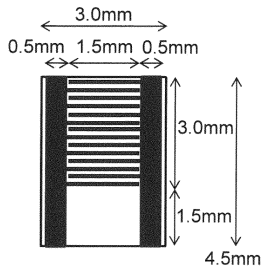
40

50

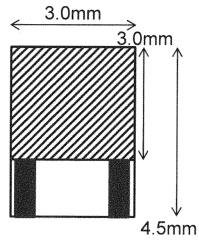
【 図 5 】

図5

(a)



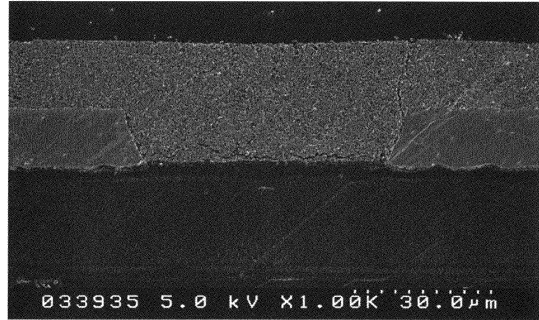
(b)



【 図 6 】

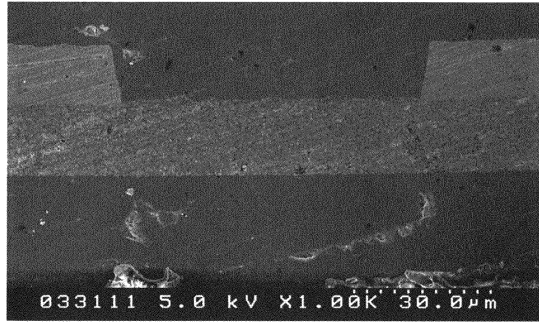
図6

(a)



10

(b)



20

30

40

50

---

フロントページの続き

株式会社村田製作所内

審査官 鈴木 駿平

- (56)参考文献 特開2018-151227(JP,A)  
国際公開第2019/009320(WO,A1)  
国際公開第2017/022373(WO,A1)  
特表2020-510200(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01C 1/00 - 1/16  
H01C 7/02 - 7/22  
G01K 1/00 - 19/00