

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034435 A1

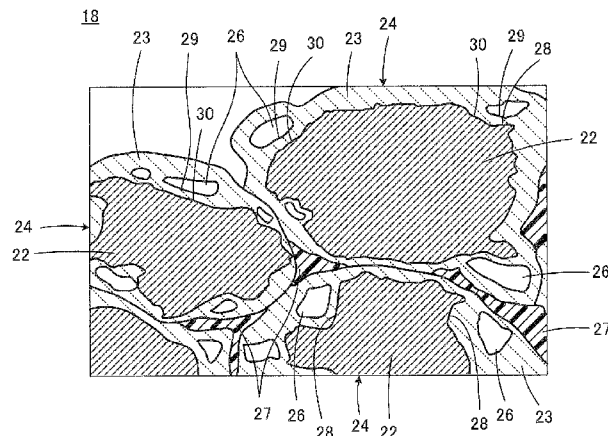
- (51) 国際特許分類:
H01T 4/10 (2006.01) *H01T 2/02* (2006.01)
H01T 1/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071948
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 15 日(15.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-185964 2012 年 8 月 26 日(26.08.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 鷲見 高弘(SUMI, Takahiro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 足立 淳(ADACHI, Jun); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 築澤 孝之(TSUKIZAWA, Takayuki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 石川 久美子(ISHIKAWA, Kumiko); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 小柴 雅昭(KOSHIBA, Masaaki); 〒6310024 奈良県奈良市百楽園三丁目 1 3 番 8 号 小柴特許事務所 Nara (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, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ESD PROTECTION DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ESD保護デバイスおよびその製造方法

図2



(57) Abstract: Provided is an ESD protection device that has high insulation reliability and excellent discharge properties. An ESD protection device that includes first and second discharge electrodes that are arranged so as to face each other, a discharge auxiliary electrode (18) that is formed so as to bridge over the first and the second discharge electrodes, and an insulating substrate that holds the first and second discharge electrodes and the discharge auxiliary electrode (18), wherein the discharge auxiliary electrode (18) is formed with an aggregate of a plurality of metal particles (24) each of which has a core-shell structure composed of a core part (22) containing a first metal as a principal component and a shell part (23) containing a metal oxide containing a second metal as a principal component, and the aggregate of the metal particles (24) further contains insulating resin (27) that bonds the metal particles (24) with one another.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/034435 A1



(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

絶縁信頼性が高く、良好な放電特性を有する、ESD保護デバイスを提供する。互いに対向するように配置された第1および第2の放電電極と、第1および第2の放電電極間に跨るように形成された放電補助電極(18)と、第1および第2の放電電極ならびに放電補助電極(18)を保持する絶縁体基材とを備える、ESD保護デバイスにおいて、放電補助電極(18)が、第1の金属を主成分とするコア部(22)と第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部(23)とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子(24)の集合体から構成され、複数の金属粒子(24)の集合体は、複数の金属粒子(24)間を結合する絶縁性樹脂(27)をさらに含む。

明 細 書

発明の名称： E S D保護デバイスおよびその製造方法

技術分野

[0001] この発明は、E S D (Electrostatic Discharge; 静電気放電) 保護デバイスおよびその製造方法に関するもので、特に、E S D保護デバイスにおいて静電気放電を促進するために設けられる放電補助電極についての改良に関するものである。

背景技術

[0002] この発明にとって興味ある技術として、たとえば特開 2 0 0 7 - 2 6 5 7 1 3 号公報 (特許文献 1) に記載されているものがある。

[0003] 特許文献 1 には、セラミック基材上に対向するように設けられた少なくとも 2 つの引出電極と、これら引出電極の一部と引出電極間を覆うように設けられた静電気保護材料層とを備え、静電気保護材料層を、少なくとも表面に不動態層を形成した金属粒子と樹脂を含み、かつこれらを混練して構成した静電気保護材料ペーストで形成した、静電気対策部品が記載されている。

[0004] 上述した静電気保護材料層は、静電気の抑制効果を高めるためのもの、言い換えると、静電気放電を促進するためのものである。しかし、特許文献 1 に記載の静電気対策部品には、放電開始電圧およびピーク電圧を低くすることが容易ではないという課題がある。また、静電気を繰り返し印加すると、放電開始電圧およびピーク電圧が高くなる、といった特性劣化を招くという課題もある。すなわち、放電開始電圧およびピーク電圧の制御が容易ではないといった課題がある。なぜなら、静電気保護材料層に含まれる金属粒子の表面に形成された不動態層が比較的薄いため、静電気を繰り返し印加すると、不動態層が破壊されやすく、その結果、ショート不良が発生するためである。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-265713号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、すなわち、絶縁信頼性が高く、また、良好な放電特性を有する、ESD保護デバイスおよびその製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0007] この発明は、互いに対向するように配置された第1および第2の放電電極と、第1および第2の放電電極間に跨るように形成された放電補助電極と、第1および第2の放電電極ならびに放電補助電極を保持する絶縁体基材とを備える、ESD保護デバイスにまず向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、放電補助電極が、第1の金属を主成分とするコア部と第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子の集合体をもって構成されており、複数の金属粒子の集合体が、複数の金属粒子間を結合する絶縁性樹脂をさらに含むことを特徴としている。

[0008] このように、放電補助電極を構成する金属粒子は、金属酸化物を主成分とするシェル部で完全にまたはほぼ完全に覆われた状態であるので、放電時の絶縁信頼性を高くすることができる。

[0009] 上記シェル部の厚みは50～1500nmであることが好ましい。これによって、高い絶縁信頼性だけでなく、良好な放電特性、特に、より低いピーク電圧を実現することができる。

[0010] 好ましくは、第2の金属は、第1の金属よりも酸化されやすいものである。これによって、後述する製造方法を適用して、第1の金属を主成分とするコア部と第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子を容易に得ることができる。

[0011] また、好ましくは、第1の金属は、銅または銅を主成分とした銅系合金である。これによって、比較的安価にESD保護デバイスを提供することができる。

きる。また、銅は比較的高融点であるので、放電時の絶縁信頼性をより向上させることができる。融点が高いと放電時の熱で金属粒子が溶融して焼結し、ショートするおそれがあるからである。

[0012] また、好ましくは、第2の金属を含む金属酸化物は、酸化アルミニウムである。酸化アルミニウムは、絶縁性が高いため、放電時の絶縁信頼性をより向上させることができる。

[0013] なお、コア部は、第1の金属だけでなく、副成分として第2の金属を含むこともある。コア部に第2の金属を含むと、何らかの理由でシェル部が破れた際に、放電時の熱によってシェル部を修復することができる。

[0014] シェル部には、空孔が存在していてもよい。この場合、空孔周辺においてシェル部が薄くなり、比較的低いESD印加電圧で放電を開始することができる。

[0015] この発明は、また、ESD保護デバイスの製造方法にも向けられる。

[0016] この発明に係るESD保護デバイスの製造方法は、絶縁体基材を用意する工程と、放電ギャップを隔てて配置される第1および第2の放電電極を絶縁体基材に形成する工程と、第1の金属を主成分とするコア部と第1の金属よりも酸化されやすい第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子を用意する工程と、絶縁性樹脂を用意する工程と、複数の金属粒子と絶縁性樹脂とを混合して、放電補助電極用ペーストを作製する工程と、放電ギャップを覆いかつ第1および第2の放電電極を互いに接続する状態で、放電補助電極用ペーストを絶縁体基材に塗布する工程と、放電補助電極用ペーストを硬化させ、それによって、放電補助電極を得る工程とを備える。

[0017] そして、上述したコア-シェル構造を有する複数の金属粒子を用意する工程は、

(1) 第1の金属および第2の金属を含む合金からなる合金粉末を用意する工程と、

(2) 上記合金粉末を、第1の金属が酸化されず、第2の金属が酸化さ

れる酸素濃度を有する雰囲気下で熱処理し、それによって、合金粉末を構成する各金属粒子において、第2の金属を当該合金粒子の表面に向かって移動させ、表面に達した時点で酸化させて、第2の金属を含む金属酸化物とし、当該金属酸化物を主成分としてシェル部を形成するとともに、第2の金属の合金粒子の表面に向かっての移動の結果、残された第1の金属を主成分としてコア部を形成する、コア-シェル構造形成工程と、

(3) 次いで、各金属粒子において、第1の金属を主成分とするコア部と第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とを接合させるように熱処理する、コア-シェル接合工程とを含むことを特徴としている。

[0018] 上記コア-シェル構造を有する複数の金属粒子を用意する工程は、空孔形成工程をさらに含んでもよい。空孔形成工程は、好ましくは、上記コア-シェル接合工程に引き続き、当該工程での熱処理の温度から降温し、それによって、各金属粒子において、第1の金属を主成分とするコア部を、第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部よりも、より大きく収縮させて、シェル部内に空孔を形成するように実施される。このような空孔形成工程が採用されると、空孔が存在するシェル部を有する金属粒子を容易に得ることができる。

[0019] 上記合金粉末は、好ましくは、アトマイズ法を用いて製造される。アトマイズ法によれば、合金の組成の制御が容易である。本件発明者は、合金を構成する第1の金属と第2の金属との組成比を変えれば、コア-シェル構造形成工程によって、第2の金属を含む金属酸化物をもって形成されたシェル部の厚みを制御できるという知見を得ている。また、合金粉末を構成する金属粒子の粒径を変えることによっても、第2の金属を含む金属酸化物をもって形成されたシェル部の厚みを制御できることもわかっている。

発明の効果

[0020] この発明に係るESD保護デバイスによれば、放電補助電極を構成する金属粒子が、金属酸化物を主成分とするシェル部で完全にまたはほぼ完全に覆

われた状態であるので、繰り返して静電気を印加しても特性の劣化が生じにくく、放電時の絶縁信頼性を高くすることができる。また、金属粒子の含有量を増やしても、金属粒子同士の短絡が生じにくいいため、金属粒子を増やすことによって、放電しやすくすることができ、それによって、ピーク電圧を下げるることができる。

[0021] また、放電補助電極を構成する金属粒子のシェル部に空孔がある場合には、空孔周辺においてシェル部が薄くなり、比較的低いESD印加電圧で放電を開始することができる。

[0022] したがって、この発明に係るESD保護デバイスは、半導体装置などの種々の機器または装置の保護のために広く用いることができる。

[0023] この発明に係るESD保護デバイスの製造方法によれば、コア-シェル構造を有する複数の金属粒子を得るため、コア-シェル構造形成工程において、第1の金属が酸化されず、第2の金属が酸化される酸素濃度を有する雰囲気下で熱処理を実施し、この熱処理によって、合金粉末を構成する各金属粒子において、第2の金属を当該金属粒子の表面に析出させた時点で、第2の金属を酸化させ、それによって、第2の金属を含む金属酸化物を主成分としてシェル部を形成するとともに、第2の金属の金属粒子の表面に向かっての移動の結果、残された第1の金属をもってコア部を形成するようにしているので、金属酸化物を主成分とするシェル部で実質的に完全に覆われた状態となった金属粒子を容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]この発明の一実施形態によるESD保護デバイス11を示す断面図である。

[図2]図1に示した放電補助電極18の一部を拡大して示す断面図である。

[図3]図2に示した放電補助電極18に含まれる金属粒子24を得るために用意された合金粒子25において、熱処理工程で生じる第2の金属としてのAlの挙動を模式的に示す断面図である。

[図4]実験例において作製したESD保護デバイス11の製造工程を説明する

ためのもので、図2に示した金属粒子24を得るために実施した合金粉末に対する熱処理工程で採用された加熱プロファイルを示す図である。

[図5]実験例において作製したESD保護デバイス11の製造工程を説明するためのもので、図4に示した熱処理工程の結果、得られた金属粉末を構成する金属粒子24のSTEM像をトレースして作成した図である。

[図6]実験例において作製したESD保護デバイス11の製造工程を説明するためのもので、(A)用意された絶縁体基材12の平面図、および(B)カットすることにより複数の絶縁体基材12を取り出すためのマザー基板31の平面図である。

[図7]実験例において作製したESD保護デバイス11の製造工程を説明するためのもので、図6(A)に示した絶縁体基材12上に、第1および第2の放電電極16および17を形成した状態を示す平面図である。

[図8]実験例において作製したESD保護デバイス11の製造工程を説明するためのもので、図7に示した工程の後、放電補助電極18を形成した状態を示す平面図である。

[図9]実験例において作製したESD保護デバイス11の製造工程を説明するためのもので、図8に示した工程の後、保護層19を形成した状態を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 図1を参照して、この発明の一実施形態によるESD保護デバイス11について説明する。

[0026] ESD保護デバイス11は、絶縁体基材12を備えている。絶縁体基材12は、たとえば、ガラスセラミック等の低温焼結セラミック(LTCC)、窒化アルミニウム、アルミナ等の高温焼結セラミック(HTCC)、フェライト等の磁性体セラミックから構成される。

[0027] 絶縁体基材12上には、所定のギャップGを隔てて互いに対向するように配置された第1および第2の放電電極16および17と、第1および第2の放電電極16および17間に跨るように形成された放電補助電極18と、少

なくとも放電補助電極 18 を覆うように形成された保護層 19 とが設けられている。保護層 19 は、たとえばセラミック粉末をフィラーとして含有する硬化性樹脂から構成される。

[0028] 絶縁体基材 12 の両端部には、第 1 および第 2 の外部端子電極 20 および 21 が形成される。第 1 および第 2 の外部端子電極 20 および 21 は、それぞれ、前述した第 1 および第 2 の放電電極 16 および 17 に電氣的に接続される。

[0029] このような ESD 保護デバイス 11 において、放電補助電極 18 は、図 2 に示すように、第 1 の金属を主成分とするコア部 22 と第 2 の金属を含む金属酸化物を主成分とする膜状のシェル部 23 とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子 24 の集合体をもって構成されている。このように、放電補助電極 18 を構成する金属粒子 24 が、コア-シェル構造を有し、金属酸化物を主成分とするシェル部 23 で完全にまたはほぼ完全に覆われた状態とされると、放電時の絶縁信頼性を高くすることができる。

[0030] なお、金属粒子 24 には、絶縁信頼性を実質的に損なわない限り、金属酸化物を主成分とするシェル部 23 によって覆われない部分がわずかに存在していてもよい。金属粒子 24 のコア部 22 の全周囲の長さを L_1 とし、シェル部 23 で被覆されたコア部 22 の周囲の長さを L_2 としたとき、 L_2/L_1 の比率が 75% 以上のものを、この発明でいう「コア-シェル構造」が達成されたものと定義する。

[0031] シェル部 23 には、空孔 26 が形成されていてもよい。このように、シェル部 23 に空孔 26 が存在すると、空孔 26 周辺においてシェル部 23 が薄くなるため、比較的低い ESD 印加電圧で放電を開始することができる。

[0032] 好ましくは、コア部 22 には、空孔 26 の近傍に当該空孔 26 を受け入れるような形状の凹み 28 を有する箇所が多く存在している。凹み 28 の存在によって、この凹み 28 部分に電荷が集中しやすくなり、そのため、放電しやすくなって、放電特性が向上し、特に、より低いピーク電圧を実現することができる。また、多くの箇所において、空孔 26 を規定する、コア部 22

側の壁面 29 は、コア部 22 の外周を規定する壁面 30 にほぼ沿った形状を有している。このことは、空孔 26 は、金属粒子 24 間に存在する空隙とは区別されるべきものであることを意味している。

[0033] また、放電補助電極 18 における複数の金属粒子 24 の集合体は、複数の金属粒子 24 間を結合する絶縁性樹脂 27 をさらに含んでいる。絶縁性樹脂 27 は、好ましくは、熱硬化性樹脂または紫外線硬化性樹脂のような硬化性樹脂から構成される。絶縁性樹脂 27 は、複数の金属粒子 24 の集合体をもって構成される放電補助電極 18 の形態を維持するためのものである。

[0034] 上述した空孔 26 の形成方法については、後述する ESD 保護デバイス 11 の製造方法の説明において明らかにする。

[0035] 後述する実験例からわかるように、シェル部の厚みは 50 ~ 1500 nm であることが好ましい。これによって、高い絶縁信頼性だけでなく、良好な放電特性、特に、より低いピーク電圧を実現することができる。おそらく、シェル部の厚みが 50 nm 未満であると、絶縁膜が薄いため、ESD 印加時に生じる衝撃でシェル部が部分的に破壊されているか、コア部の第 1 の金属成分がシェル部に拡散することによってシェル部の絶縁性が劣化すると推察される。また、シェル部の厚みが 1500 nm を超えると、絶縁膜が厚いため、ESD 印加時の沿面放電量が低下していると推察される。

[0036] 第 2 の金属として、第 1 の金属よりも酸化されやすいものが用いられると、後述する製造方法を適用して、第 1 の金属を主成分とするコア部 22 と第 2 の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部 23 とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子 24 を容易に得ることができる。

[0037] たとえば、第 1 の金属として、銅または銅を主成分とした銅系合金が用いられる。第 1 の金属として、銅または銅系合金が用いられると、第 2 の金属としては、たとえば、アルミニウム、ニッケル、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、インジウム、マグネシウム、リン、ケイ素、錫などを用いることができる。

[0038] 第 1 の金属として、その他、銀、アルミニウム、モリブデン、タングステ

ン等を用いることもできる。いずれの場合にしても、第2の金属としては、第1の金属よりも酸化されやすいものを選べばよい。

[0039] 上記のように、第2の金属として、第1の金属よりも酸化されやすいもの
が選ばれるが、第2の金属を含む金属酸化物は、特に、酸化アルミニウムで
あることが好ましい。この酸化物は、絶縁性が高いため、放電時の絶縁信頼
性をより向上させることができるからである。

[0040] ESD保護デバイス11は、たとえば、次のようにして製造される。

[0041] まず、前述したように、たとえば、LTCC、HTCCまたは磁性体セラ
ミックから構成された、絶縁体基材12が用意される。

[0042] 他方、放電補助電極18に含まれる金属粒子24を得るため、第1の金属
および第1の金属よりも酸化されやすい第2の金属を含む合金からなる合金
粉末が用意される。この合金粉末は、好ましくは、アトマイズ法を用いて製
造される。アトマイズ法によれば、合金の組成の制御が容易である。

[0043] 次に、上記合金粉末に対して、熱処理が施される。この熱処理工程に際し
て、合金粉末を構成する各合金粒子において生じる現象について注目すると
、（1）コアシェル構造形成工程、（2）コア部とシェル部との接合工程
、（3）シェル部での空孔形成工程、の3段階の工程に分類される。以下、
各工程について詳細に説明する。なお、この説明にあたって、後述する実験
例において採用された焼成プロファイルを示す図4を必要に応じて参照する
。

[0044] （1）コアシェル構造形成工程

この工程は、合金粉末を構成する第1の金属が酸化されず、第2の金属が
酸化される酸素濃度を有する雰囲気下で実施される。この工程は、図4の〔
A〕の昇温過程に相当するもので、合金粉末を構成する各合金粒子において
、第2の金属を当該合金粒子の表面に向かって移動させて第1の金属を主成
分とするコア部22と、第2の金属を表面に達した時点で酸化させて、第2
の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部23とを形成させることが
目的である。

- [0045] 合金を構成する第1の金属がCuであり、第2の金属がAlであるとして、図3を参照しながらより具体的に説明する。図3には、合金粉末を構成する1個の合金粒子25が示されている。
- [0046] 熱処理工程を進めると、図4の[A]の昇温過程において、CuおよびAlからなる合金粒子25において、Alは、矢印で示すように、当該合金粒子25の表面に向かって移動し、表面に達した時点で酸化され、 Al_2O_3 となる。したがって、合金粒子25のシェル部が、 Al_2O_3 によって形成される。このような現象からわかるように、合金粒子25のコア部には、第2の金属としてのAlが残ることもある。
- [0047] 上記合金粉末がアトマイズ法を用いて製造されると、合金の組成の制御が容易であることは、前述したとおりであるが、合金を構成する第1の金属と第2の金属との組成比を変えれば、上記熱処理工程によって、第2の金属を含む金属酸化物をもって形成されたシェル部の厚みを制御できるということがわかっている。したがって、前述した50～1500nmといったシェル部の好ましい厚みを得るため、たとえば、第1の金属と第2の金属との組成比を制御することが行なわれる。また、合金粒子25の粒径を変えることによって、第2の金属を含む金属酸化物をもって形成されたシェル部の厚みを制御することもわかっている。
- [0048] この工程における温度は特に限定されないが、500℃～900℃の範囲で行なうことが好ましい。500℃未満の温度では合金粒子表面への第2の金属成分の移動が緩慢となり、十分な厚みと均一性を有するシェル部が形成できない場合がある。他方、900℃を超える温度では、合金粒子表面への第2の金属成分の移動が不均一化し、十分な厚みと均一性を有するシェルが形成できない場合がある。
- [0049] この工程における酸素濃度は、合金粒子を構成する第1の金属成分が酸化せず、第2の金属成分が酸化する酸素濃度に設定する。この条件を満たす酸素濃度であれば、特に限定されない。酸素濃度は、たとえば $H_2/H_2O/N_2$ の混合によって調整すればよい。

[0050] なお、第1の金属成分が酸化する酸素濃度に設定すると、第1の金属成分自体が酸化して第2の金属成分の合金粒子表面への移動が阻害され、十分な厚みと均一性を有するシェルが形成できない場合がある。他方、第1の金属成分および第2の金属成分がともに酸化しない酸素濃度に設定すると、十分な厚みと均一性を有するシェルが形成できない場合がある。

[0051] この工程における保持時間は、少なくとも、500℃～900℃の範囲で30分～800分に設定することが好ましい。30分未満の場合、合金粒子表面への第2の金属成分の移動が不十分となり、十分な厚みと均一性を有するシェルが形成できない場合がある。800分を超える場合、生産性が著しく低下する。

[0052] (2) コア部とシェル部との接合工程

この工程は、図4の[B]のトップ温度キープ過程に相当するもので、第1の金属を主成分とするコア部と第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とを接合させることが目的である。

[0053] この工程における温度は特に限定されないが、第1の金属成分の融点未満で行なう必要がある。第1の金属成分の融点以上に設定した場合、コア部が溶融することでコア-シェル構造が破壊され、ESD保護特性が確保できなくなる。

[0054] この工程における酸素濃度は、第2の金属成分が還元されない酸素濃度とすることが好ましい。より好ましくは、第1の金属成分が酸化せず、第2の金属成分が酸化する酸素濃度に設定する方が良い。第2の金属成分が還元する酸素濃度に設定すると、シェル部が破壊され、ESD保護特性が劣化する。第1の金属成分が酸化せず、第2の金属成分が還元しない酸素濃度に設定すると、コア部とシェル部が接合し、かつ、シェル部内の酸化物同士の焼結も適度な焼結となり、続くシェル部の空孔形成工程において空孔を有するシェルが形成されやすくなる。なお、酸素濃度は、たとえば $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ の混合によって調整すればよい。

[0055] この工程における保持時間は、10分～300分に設定することが好まし

い。１０分未満の場合、コア部とシェル部との接合が確保できなくなる場合がある。３００分を超える場合、シェル部内の金属酸化物同士が過剰に焼結し、続くシェル部の空孔形成工程において空孔を有するシェルが形成され難くなる。

[0056] (３) シェル部での空孔形成工程

この工程は、図４の〔Ｃ〕の降温過程に相当するもので、空孔を有するシェル部を形成することが目的である。一般に、金属の方が酸化物よりも熱膨張係数が大きいことを利用して、この工程では、酸化物が主成分のシェル部よりも金属が主成分のコア部の方をより大きく収縮させる。その際に、シェル部におけるコア部に接合した部分のみがコア部に接合した状態で収縮するため、シェル部内で構造破壊が起き、その結果、シェル部内で空孔が生み出される。

[0057] この工程における温度は、上記（２）コア部とシェル部との接合工程よりも低温であれば、特に限定されるものではない。好ましくは、上記（２）コア部とシェル部との接合工程での温度よりも、１００℃以上温度を低くすることが好ましい。温度差が１００℃未満の場合、コア部の収縮量が小さく、十分な大きさの空孔を形成できない場合がある。

[0058] この工程における酸素濃度は、第２の金属成分が還元されない酸素濃度に設定されることが好ましい。より好ましくは、第１の金属成分が酸化せず、第２の金属成分が酸化する酸素濃度に設定する方が良い。第２の金属成分が還元する酸素濃度で設定すると、シェル部が破壊され、ＥＳＤ保護特性が劣化する。なお、第１の金属成分および第２の金属成分が酸化する酸素濃度にとすると、酸素分子がシェル部を通過して第１の金属成分を酸化させ、その第１の金属成分の酸化膨張によってシェル部が破損する場合がある。第１の金属成分が酸化せず、第２の金属成分が還元しない酸素濃度に設定すると、空孔を有するシェルが形成されやすくなる。なお、酸素濃度は、たとえば $\text{H}_2 / \text{H}_2\text{O} / \text{N}_2$ の混合によって調整すればよい。

[0059] この工程における保持時間は、３０分以上に設定することが好ましい。３

0分未満の場合、空孔を有するシェル部が形成し難くなる傾向がある。

[0060] 以上のようにして得られた金属粒子24の典型的な形態が図5に示されている。金属粒子24は、第1の金属を主成分とするコア部22と第1の金属よりも酸化されやすい第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部23とを有し、かつシェル部23内に空孔26を形成する、コア-シェル構造を有している。

[0061] 次に、たとえば熱硬化性樹脂からなる未硬化の絶縁性樹脂27が用意され、ここに上記金属粒子24を導入して、分散処理することによって、複数の上記金属粒子24が絶縁性樹脂27中に分散した放電補助電極用ペーストが作製される。

[0062] また、放電電極16および17を形成するためのもので、導電性金属粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルと、必要に応じて、さらにセラミック粉末とを混合してなる放電電極用ペーストが用意される。

[0063] また、保護層19を形成するためのもので、たとえばセラミック粉末をフィラーとして含有する未硬化の熱硬化性樹脂からなる保護層用ペーストが用意される。

[0064] また、外部端子電極20および21を形成するためのもので、導電性金属粉末と、未硬化の熱硬化性樹脂とを混合してなる外部端子電極用ペーストが用意される。

[0065] 次に、絶縁体基材12上に、放電電極用ペーストを塗布し、次いで、焼成することによって、所定のギャップGを隔てて互いに対向する第1および第2の放電電極16および17が形成される。

[0066] 次に、第1および第2の放電電極16および17間のギャップGを覆い、かつ第1および第2の放電電極16および17を互いに接続する状態に、放電補助電極用ペーストを塗布し、次いで、放電補助電極用ペーストを加熱硬化させることによって、放電補助電極18が形成される。ここで、放電補助電極18は、図2に示すように、コア-シェル構造を有する複数の金属粒子24の集合体をもって構成され、この集合体において、複数の金属粒子24

は、絶縁性樹脂 27 によって互いに結合された状態にある。

[0067] 次に、放電補助電極 18 を覆い、かつ第 1 および第 2 の放電電極 16 および 17 の各一部を覆うように、保護層用ペーストを塗布し、次いで、保護層用ペーストを加熱硬化させることによって、保護層 19 が形成される。

[0068] 次に、保護層 19 から露出する第 1 および第 2 の放電電極 16 および 17 に電氣的に接続されるように、外部端子電極用ペーストを絶縁体基材 12 の両端部に塗布し、次いで、外部端子電極用ペーストを加熱硬化させることによって、第 1 および第 2 の外部端子電極 20 および 21 が形成される。

[0069] 以上のようにして、ESD 保護デバイス 11 が完成される。

[0070] なお、上述した放電補助電極用ペースト、放電電極用ペースト、保護層用ペーストおよび外部端子電極用ペーストは、塗布するにあたって、直接付与対象物上に塗布されても、あるいは、転写法などを用いて塗布されてもよい。

[0071] また、放電補助電極用ペースト、放電電極用ペースト、保護層用ペーストおよび外部端子電極用ペーストの各々の加熱硬化工程は、2 種類以上のペーストについて同時に実施するようにしてもよい。

[0072] 次に、この発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

[0073] [実験例]

〈評価試料の作製〉

(1) 金属粒子の作製

熱処理前の合金粉末として、表 1 に示した合金粉末 S-1 ~ S-5 を用意した。これらの合金粉末はアトマイズ法で作製した。表 1 に示した「粒度分布」はレーザー回折式粒度分布法により求めた。また、表 1 に示した「組成」は ICP-AES 法（誘導結合プラズマ発光分析）により求めた。

[0074]

[表1]

合金粉末 記号	金属種	組成(モル%)		粒度分布(μm)		
		Cu	Al	D10	D50	D90
S-1	Cu-Al系合金	95	5	1.2	2.5	5.4
S-2	Cu-Al系合金	80	20	1.2	2.5	5.4
S-3	Cu-Al系合金	60	40	1.2	2.5	5.1
S-4	Cu-Al系合金	90	10	0.8	1.3	2.6
S-5	Cu-Al系合金	50	50	0.8	1.3	2.6

[0075] 次に、表1に示した合金粉末S-1～S-5の各々を、図4に示す加熱プロファイルで熱処理し、それによって、表2に示す金属粉末M-1～M-9を得た。表2の「合金粉末」の欄に、熱処理された合金粉末についての表1に示した「合金粉末記号」が記載されている。

[0076] 熱処理にあたっては、図4に示した[A] コアーシェル構造形成工程、[B] コア部とシェル部との接合工程、および[C] シェル部での空孔形成工程の各々での酸素濃度を、それぞれ、表2の「熱処理条件」における[A]、[B] および[C] の各欄に示す金属または酸化物が安定な状態である酸素濃度となるように、焼成炉の雰囲気、 $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ の比率を変えることによって制御した。

[0077] たとえば試料1について説明すると、[A] 「コアーシェル構造形成工程」では、Cuは「Cu」の状態およびAlは「 Al_2O_3 」の状態がそれぞれ安定である酸素濃度とされ、[B] 「コア部とシェル部との接合工程」では、Cuは「Cu」の状態およびAlは「 Al_2O_3 」の状態がそれぞれ安定である酸素濃度とされ、[C] 「シェル部での空孔形成工程」では、Cuは「Cu」の状態およびAlは「 Al_2O_3 」の状態がそれぞれ安定である酸素濃度とされる。

[0078] なお、金属粉末M-1～M-9において用いられた各金属が温度T (K)において酸化する酸素分圧は、以下の式により算出した。

$$\cdot \ln(\text{Cu}_{\text{pO}_2}) > \{-338904 + (-33T \log T) + 247T\} / (8.314T)$$

$$\cdot \ln(\text{Al}_{\text{pO}_2}) > \{-1117993 + (-11T \log T) + 244T\} / (8.314T)$$

[0079]

[表2]

金属粉末 記号	合金 粉末	熱処理条件				粒度分布 (μm)			コア-シェル 構造	シェル部		
		【A】 コア-シェル構造 形成工程	【B】 コア部とシェル部 との接合工程	【C】 シェル部の空孔 形成工程	D10	D50	D90	空孔		金属 酸化物種	厚み (nm)	
M-1	S-1	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	1.8	3.1	6.2	○	○	Al ₂ O ₃	50~300	
M-2	S-2	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	1.8	2.8	5.9	○	○	Al ₂ O ₃	100~1000	
M-3	S-3	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	1.6	2.7	5.5	○	○	Al ₂ O ₃	200~1500	
M-4	S-4	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	1.8	1.9	3.8	○	○	Al ₂ O ₃	20~150	
M-5	S-5	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	1.2	1.6	3.0	○	○	Al ₂ O ₃	100~1000	
M-6	S-1	Cu ₂ O Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	2.3	3.6	6.8	×	×	-	-	
M-7	S-1	Cu Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	Cu ₂ O Al ₂ O ₃	2.3	3.4	6.8	○	○	Al ₂ O ₃	50~300	
M-8	S-1	Cu Al ₂ O ₃	Cu ₂ O Al ₂ O ₃	Cu Al ₂ O ₃	2.1	3.4	6.6	○	○	Al ₂ O ₃	50~300	
M-9	S-1	Cu Al ₂ O ₃	Cu ₂ O Al ₂ O ₃	Cu ₂ O Al ₂ O ₃	2.1	3.5	6.5	○	○	Al ₂ O ₃	50~300	

[0080] 表2に示した「粒度分布」はレーザー回折式粒度分布法により求めた。

[0081] 表2に示した「コア-シェル構造」、ならびに「シェル部」における「空孔」、「金属酸化物種」および「厚み」は、以下の手法によって求めた。

[0082] 各試料に係る金属粉末を、エポキシ樹脂に埋め、硬化させた。硬化後、研磨によって、金属粉末を構成する金属粒子の断面を露出させた。次いで、研

磨によって露出した金属粒子に対して、FIB（収束イオンビーム）加工を行なった。FIB加工によってサンプリングした金属粒子に対して、STEM（走査透過型電子顕微鏡）観察および各種金属と酸素についてのEDS（エネルギー分散型X線分析装置）による分析を行なった。なお、STEM観察は加速電圧5kVで5000倍と25000倍とで行なった。

[0083] STEM観察において、コア部の全周囲の長さ L_1 と、金属酸化物で被覆されたコア部の周囲の長さ L_2 とを算出した。 $L_2/L_1 \geq 75\%$ であるものをコア-シェル構造であると判定し、表2の「コア-シェル構造」の欄に「○」と表示し、 $L_2/L_1 < 75\%$ であるものをコア-シェル構造ではないと判定し、同欄に「×」と表示した。

[0084] また、STEM観察視野のうち、少なくとも2個の金属粒子において、シェル部内に空孔が認められたものについては、表2の「空孔」の欄に「○」と表示し、シェル部内に空孔が認められなかったものについては、同欄に「×」と表示した。

[0085] また、STEM像からシェル部の厚みを算出し、その結果を表2の「厚み」の欄に記載した。

[0086] さらに、EDS分析において、酸素成分および金属成分からシェル部の金属酸化物種を定性し、表2の「金属酸化物種」の欄に定性した金属酸化物種を記載した。

[0087] 図5は、一例として、金属粉末M-2を構成する金属粒子24のSTEM像をトレースして作成した図である。図示しないが、金属粉末M-2を得るために熱処理されるべき合金粉末S-2を構成する合金粒子では、粒子表面に明確なシェル部は認められなかった。また、EDS分析によれば、上記合金粒子では、Cu成分およびAl成分がほぼ同じ位置に存在していた。さらに、この合金粒子をXRD（粉末X線回折）によって解析したところ、AlCu₃成分とCu成分とが検出された。

[0088] 他方、熱処理して得られた金属粉末M-2を構成する金属粒子24では、図5からわかるように、空孔26が存在するシェル部23を有するコア-シ

エル構造が認められた。また、図示しないが、EDS像から、コア部22はCu成分を主成分としており、シェル部23はAlを主成分とした酸化物であることが確認できた。さらに、コア部22をXRDによって解析したところ、Cu成分が検出されたが、 Al_2O_3 成分は確認されなかった。このことから、Al成分を主成分とするシェル部23は非晶質（ガラス質含有物質）であることが示唆された。

[0089] 同様のことが、金属粉末M-1、M-3～M-5、およびM-7～M-9についても確認された。

[0090] なお、金属粉末M-6では、コア-シェル構造が認められなかった。そのため、「シェル部」については評価しなかった。金属粉末M-6では、熱処理工程において、Cuが酸化する酸素濃度が適用されたため、コア-シェル構造が形成されなかったものと推測される。

[0091] 表2に示した金属粉末M-1～M-9とは別に、表3に示す金属粉末M-10～M-12を準備した。金属粉末M-10およびM-11はアトマイズ法にて作製した。金属粉末M-12は、湿式合成法によって作製した銅粉末を、メカノヒュージョン法でナノサイズのアルミナ粉末でコートして作製した。

[0092]

[表3]

金属粉末 記号	金属種	組成(モル%)		粒度分布(μm)				コア-シェル 構造	シェル部		
		Cu	Al	D10	D50	D90			空孔	金属酸化物種	厚み(nm)
M-10	Al	-	100	1.2	2.5	5.4		○	×	Al_2O_3	≥ 10
M-11	Cu	100	-	1.2	2.5	5.4		×	×	-	-
M-12	Al_2O_3 コア- Cu	95	5	2.3	2.8	3.9		×	×	-	-

[0093] 表3に示した金属粉末M-10～M-12についても、表2に示した金属粉末M-1～M-9の場合と同様、「コア-シェル構造」、ならびに「シェル部」における「空孔」、「金属酸化物種」および「厚み」を評価した。

[0094] (2) 放電補助電極用ペーストの作製

表2および表3に示した金属粉末M-1～M-12の各々と熱硬化性シリコン樹脂とを、体積比で40：60となるように調合し、三本ロールにて分散処理し、放電補助電極用ペーストを得た。

[0095] (3) 放電電極用ペーストの作製

平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ の銅粉末：80重量%と、転移点 620°C 、軟化点 720°C で平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ のホウケイ酸アルカリ系ガラスフリット：5重量%と、平均粒径が約 $0.02\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末：1重量%と、エチルセルロースをターピネオールに溶解して作製した有機ビヒクル：14重量%とを調合し、3本ロールにより混合することにより、放電電極用ペーストを作製した。

[0096] (4) 保護層用ペーストの作製

平均粒径が約 $0.5\ \mu\text{m}$ のムライト粉末：40重量%と、熱硬化性シリコン樹脂：60重量%とを調合し、3本ロールにより混合することにより、保護層用ペーストを作製した。

[0097] (5) 外部端子電極用ペーストの作製

平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ の銀粉末：80重量%と、熱硬化性エポキシ樹脂：20重量%とを調合し、3本ロールにより混合することにより、外部端子電極ペーストを作製した。

[0098] (6) ESD保護デバイスの作製

まず、図6(B)に示すようなアルミナからなるマザー基板31を用意した。このマザー基板31は、図6(A)に示すように、カット後の寸法が $500\ \mu\text{m} \times 1000\ \mu\text{m}$ となる複数の絶縁体基材12を与えるものである。なお、以下では、各工程がカット後の絶縁体基材12に対して実施されたものとして説明し、かつ図示するが、特に断らない限り、マザー基板31の状態で各工程が実施されたものと理解すべきである。

[0099] 次に、図7に示すように、絶縁体基材12の一方主面上に放電電極用ペーストを塗布し、次いで、この放電電極用ペーストに含まれる銅が酸化しない酸素濃度に制御されたトンネル炉を用いて 850°C で焼成することによって、 $20\ \mu\text{m}$ のギャップGを隔てて互いに対向する第1および第2の放電電極16および17を形成した。第1および第2の放電電極16および17の対向部の幅Wは $100\ \mu\text{m}$ とした。その他の部分の寸法も図7に表示されている。

[0100] 次に、図8に示すように、ギャップG（図7参照）を覆い、かつ、互いに対向する第1および第2の放電電極16および17を接続するように、放電補助電極用ペーストを塗布し、次いで、放電補助電極用ペーストを熱風乾燥機にて150℃×1時間で硬化させ、150μm×140μmの寸法の放電補助電極18を形成した。ここで、放電補助電極用ペーストとして、表2および表3に示した金属粉末M-1～M-12のいずれかであって、後掲の表4の「金属粉末」の欄に示す記号で表わされた金属粉末を含む放電補助電極用ペーストを、各試料について用いた。

[0101] 次に、図9に示すように、放電補助電極18を覆うとともに、放電電極16および17の各一部を覆うように、保護層用ペーストを塗布し、次いで、保護層用ペーストを熱風乾燥機にて150℃×1時間で硬化させ、保護層19を形成した。保護層19の寸法が図9に表示されている。

[0102] 次に、上述した工程を終えた複数の絶縁体基材12を有する、図6（B）に示したマザー基板31に対して、これを500μm×1000μmの寸法にカットし、図6（A）に示した個々の絶縁体基材12を取り出した。

[0103] 次に、絶縁体基材12の両端部に、図1に示すように、外部端子電極用ペーストを塗布し、この外部端子電極用ペーストを熱風乾燥機にて150℃×1時間で硬化させ、第1および第2の放電電極16および17とそれぞれ接続される第1および第2の外部端子電極20および21を形成した。

[0104] 以上のようにして、試料となるESD保護デバイス11を得た。

[0105] 〈特性評価〉

次に、上述のようにして作製した各試料に係るESD保護デバイスについて、以下の特性を調べた。

[0106] （1）初期ショート特性

各試料に係るESD保護デバイスの外部端子電極間に50Vの直流電圧を印加して、絶縁抵抗を測定した。10⁸Ω以上の絶縁抵抗を示したものを初期ショート特性が良好であると判定し、表4の「初期ショート」の欄に「○」と表示し、10⁸Ω未満の絶縁抵抗を示したものを初期ショート特性が不良で

あると判定し、同欄に「×」と表示した。

[0107] なお、初期ショート特性が不良と判定されたESD保護デバイスについては、実用に供し得ないと判定し、以降の特性評価（ショート耐性、ピーク電圧特性）を実施しなかった。

[0108] （２）ショート耐性

各試料に係るESD保護デバイスに対して、8kV印加を100回繰り返した。各印加毎に各試料の絶縁抵抗を測定し、1度も $10^6\Omega$ 未満の抵抗値が測定されなかったものをショート耐性が良好であると判定し、表4の「ショート耐性」の欄に「○」と表示し、 $10^6\Omega$ 以上かつ $10^8\Omega$ 未満の抵抗値が測定されたものについては、同欄に「△」と表示し、1度でも $10^6\Omega$ 未満の抵抗値が測定されたものをショート耐性が不良であると判定し、同欄に「×」と表示した。

[0109] （３）ピーク電圧特性

静電気試験ガンを用いて、各試料に係るESD保護デバイスに8kVの静電気を印加した。その際に、オシロスコープで測定される電圧をピーク電圧と定義し、ピーク電圧が700V未満のものをピーク電圧特性が優れていると判定し、表4の「ピーク電圧」の欄に「○」と表示し、ピーク電圧が700V以上のものをピーク電圧特性が不良であると判定し、同欄に「×」と表示した。

[0110] なお、表4では、「ピーク電圧」に関して、「×」と判定されるものはなかった。

[0111] （４）総合評価

上記「初期ショート」、「ショート耐性」および「ピーク電圧」の評価において、すべてが「○」と評価された試料については、表4の「総合評価」の欄に「○」と表示し、少なくとも1つについて「×」と評価された試料については、同欄に「×」と表示した。少なくとも1つについて「△」と評価され、かつ「×」がない試料については、同欄に「△」と表示した。

[0112]

[表4]

試料 番号	金属 粉末	初期 ショート	ショート 耐性	ピーク 電圧	総合 評価
1	M-1	○	○	○	○
2	M-2	○	○	○	○
3	M-3	○	○	○	○
4	M-4	○	○	○	○
5	M-5	○	○	○	○
6	M-6	×	-	-	×
7	M-7	○	○	○	○
8	M-8	○	○	○	○
9	M-9	○	○	○	○
10	M-10	○	△	○	△
11	M-11	×	-	-	×
12	M-12	×	-	-	×

[0113] 表4において、試料6、11および12はこの発明の範囲外のものである。

[0114] この発明の範囲内の試料1～5および7～9に係るESD保護デバイスでは、放電補助電極内の金属粒子構造が空孔の存在する金属酸化物をシェル部に有するコアシェル構造であるため、優れたESD保護特性（初期ショート特性、ショート耐性、ピーク電圧特性）を有していた。また、この発明の範囲内の試料10では、試料1～5および7～9よりもショート耐性が劣るものの、他の特性は良好であった。なお、試料10に係るESD保護デバイスでは、放電補助電極内の金属粒子として、表3に示した金属粉末M-10、すなわち、コアシェル構造のアルミニウム粉末を使用した。

[0115] これらに対して、この発明の範囲外の試料6、11および12に係るESD保護デバイスでは、放電補助電極内の金属粒子がコアシェル構造でないため、銅成分の露出部が多くなり、初期ショート不良が発生したと推察される。

符号の説明

[0116] 11 ESD保護デバイス

12 絶縁体基材

- 16, 17 放電電極
- 18 放電補助電極
- 19 保護層
- 20, 21 外部端子電極
- 22 コア部
- 23 シェル部
- 24 金属粒子
- 25 合金粒子
- 26 空孔
- 27 絶縁性樹脂
- G ギャップ

請求の範囲

- [請求項1] 互いに対向するように配置された第1および第2の放電電極と、
前記第1および第2の放電電極間に跨るように形成された放電補助電極と、
前記第1および第2の放電電極ならびに前記放電補助電極を保持する絶縁体基材と
を備え、
前記放電補助電極は、第1の金属を主成分とするコア部と第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子の集合体をもって構成されており、
前記複数の金属粒子の集合体は、複数の前記金属粒子間を結合する絶縁性樹脂をさらに含む、
ESD保護デバイス。
- [請求項2] 前記シェル部の厚みが50～1500nmである、請求項1に記載のESD保護デバイス。
- [請求項3] 前記第2の金属は、前記第1の金属よりも酸化されやすい、請求項1または2に記載のESD保護デバイス。
- [請求項4] 前記第1の金属は、銅または銅を主成分とした銅系合金である、請求項1ないし3のいずれかに記載のESD保護デバイス。
- [請求項5] 前記第2の金属を含む前記金属酸化物は、酸化アルミニウムである、請求項1ないし4のいずれかに記載のESD保護デバイス。
- [請求項6] 前記コア部は、副成分として前記第2の金属を含む、請求項1ないし5のいずれかに記載のESD保護デバイス。
- [請求項7] 前記シェル部には空孔が存在している、請求項1ないし6のいずれかに記載のESD保護デバイス。
- [請求項8] 絶縁体基材を用意する工程と、
放電ギャップを隔てて配置される第1および第2の放電電極を前記絶縁体基材に形成する工程と、

第1の金属を主成分とするコア部と前記第1の金属よりも酸化されやすい第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とからなるコア-シェル構造を有する複数の金属粒子を用意する工程と、

絶縁性樹脂を用意する工程と、

前記複数の金属粒子と前記絶縁性樹脂とを混合して、放電補助電極用ペーストを作製する工程と、

前記放電ギャップを覆いかつ前記第1および第2の放電電極を互いに接続する状態で、前記放電補助電極用ペーストを前記絶縁体基材に塗布する工程と、

前記放電補助電極用ペーストを硬化させ、それによって、放電補助電極を得る工程と

を備え、

前記コア-シェル構造を有する複数の金属粒子を用意する工程は、

前記第1の金属および前記第2の金属を含む合金からなる合金粉末を用意する工程と、

前記合金粉末を、前記第1の金属が酸化されず、前記第2の金属が酸化される酸素濃度を有する雰囲気下で熱処理し、それによって、前記合金粉末を構成する各金属粒子において、前記第2の金属を当該合金粒子の表面に向かって移動させ、表面に達した時点で酸化させて、前記第2の金属を含む金属酸化物とし、当該金属酸化物を主成分としてシェル部を形成するとともに、前記第2の金属の前記合金粒子の表面に向かっての移動の結果、残された前記第1の金属を主成分としてコア部を形成する、コア-シェル構造形成工程と、

次いで、各前記金属粒子において、前記第1の金属を主成分とするコア部と前記第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部とを接合させるように熱処理する、コア-シェル接合工程とを含む、

ESD保護デバイスの製造方法。

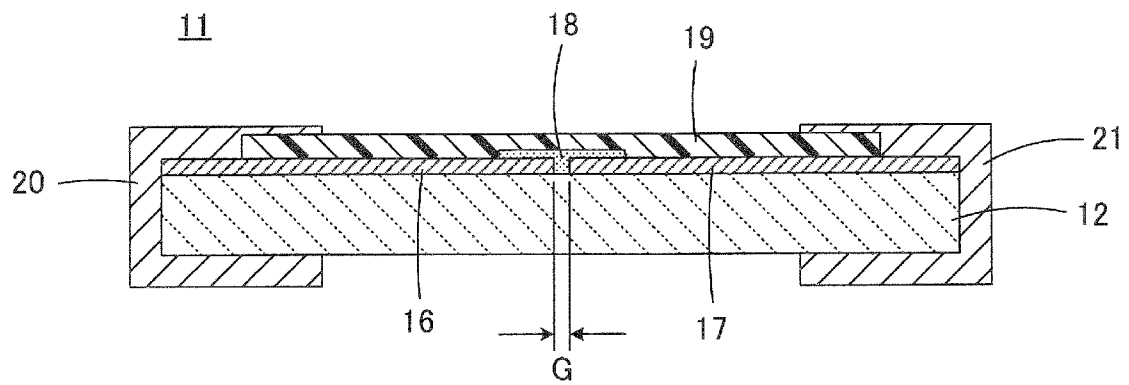
[請求項9] 前記コア－シェル構造を有する複数の金属粒子を用意する工程は、前記コア－シェル接合工程の後に実施される空孔形成工程をさらに含み、

前記空孔形成工程は、前記コア－シェル接合工程での熱処理の温度から降温し、それによって、各前記金属粒子において、前記第1の金属を主成分とするコア部を、前記第2の金属を含む金属酸化物を主成分とするシェル部よりも、より大きく収縮させて、前記シェル部内に空孔を形成するように実施される、請求項8に記載のESD保護デバイスの製造方法。

[請求項10] 前記合金粉末を用意する工程は、アトマイズ法を用いて前記合金粉末を製造する工程を含む、請求項8または9に記載のESD保護デバイスの製造方法。

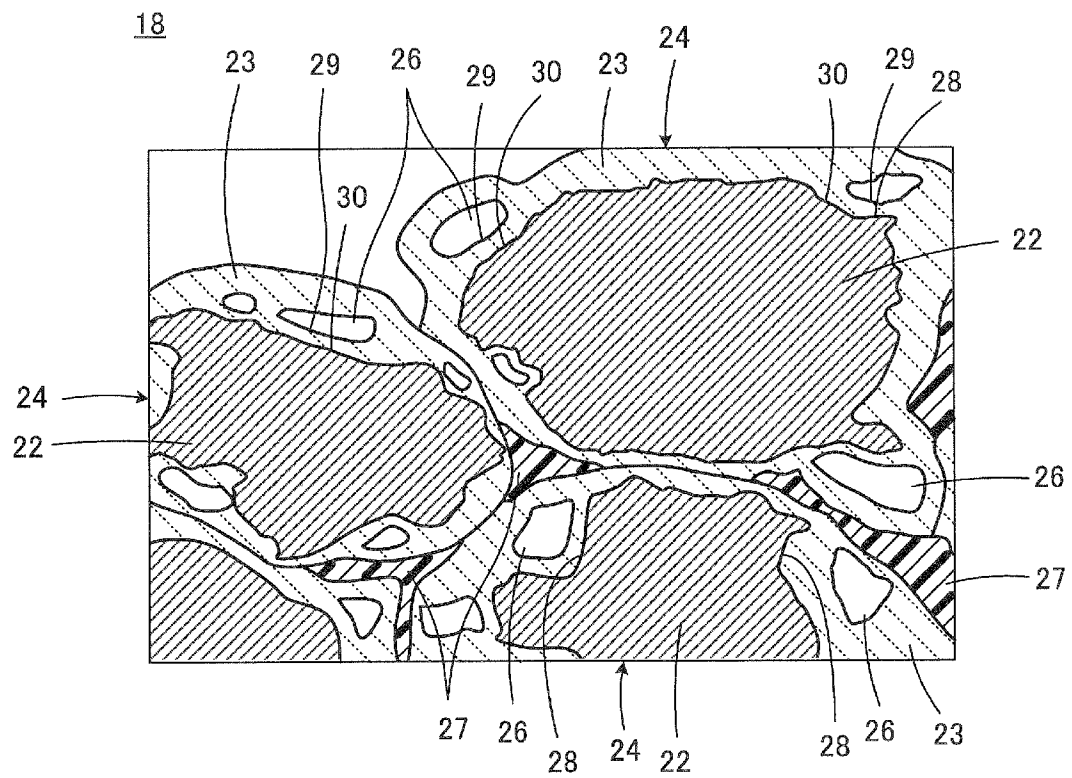
[図1]

図1



[図2]

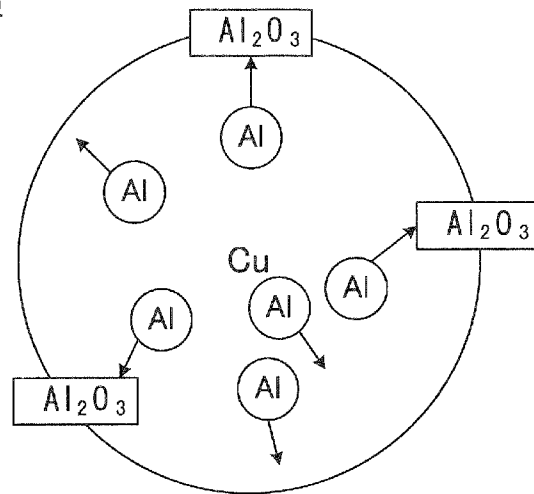
図2



[図3]

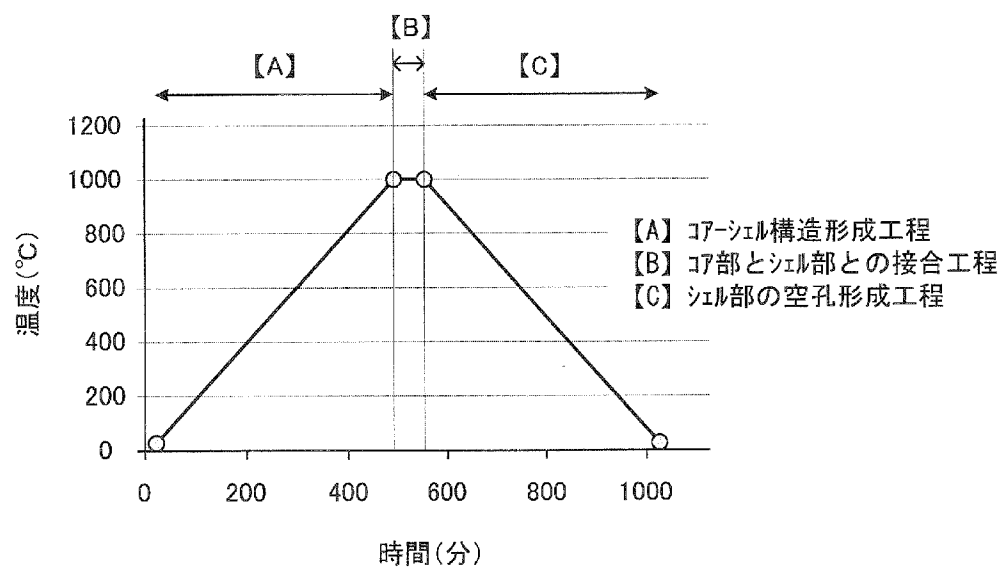
図3

25



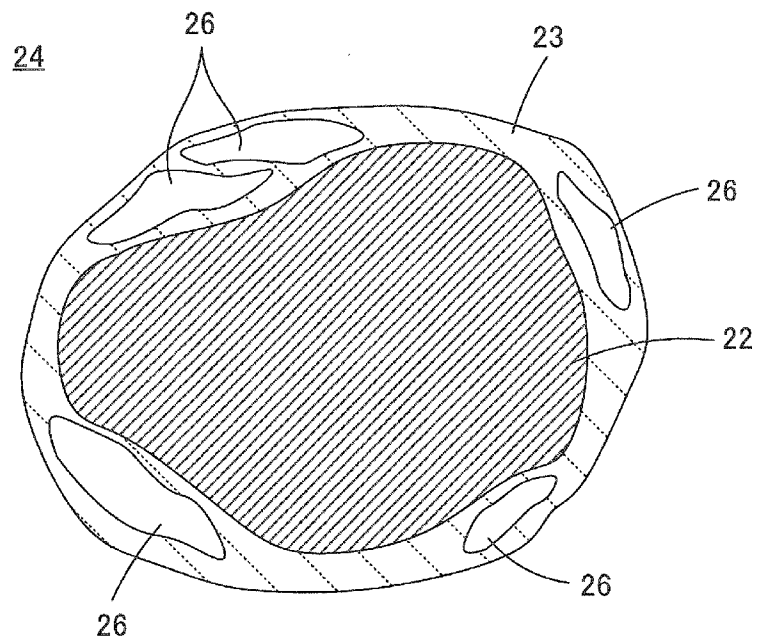
[図4]

図4



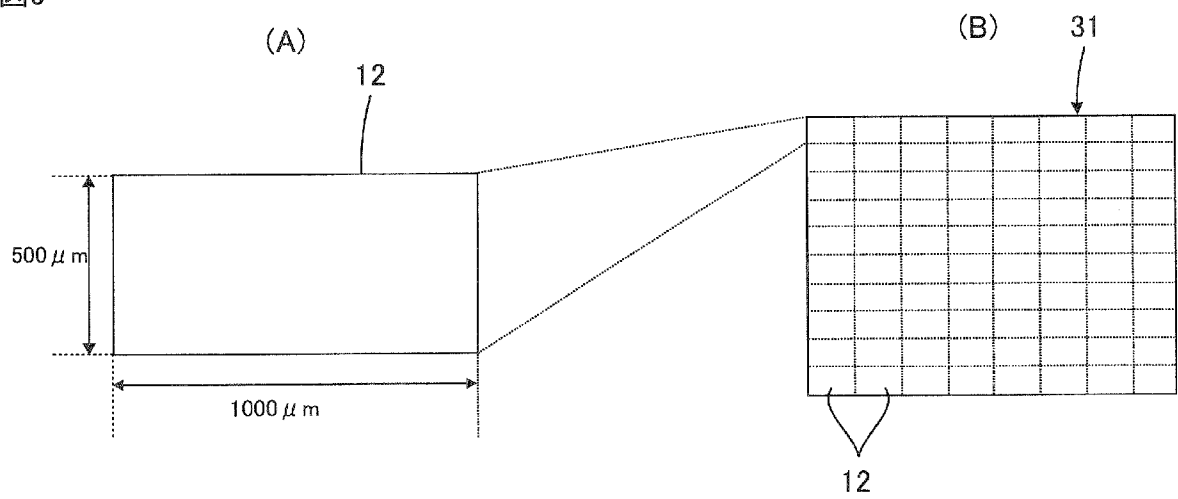
[図5]

図5



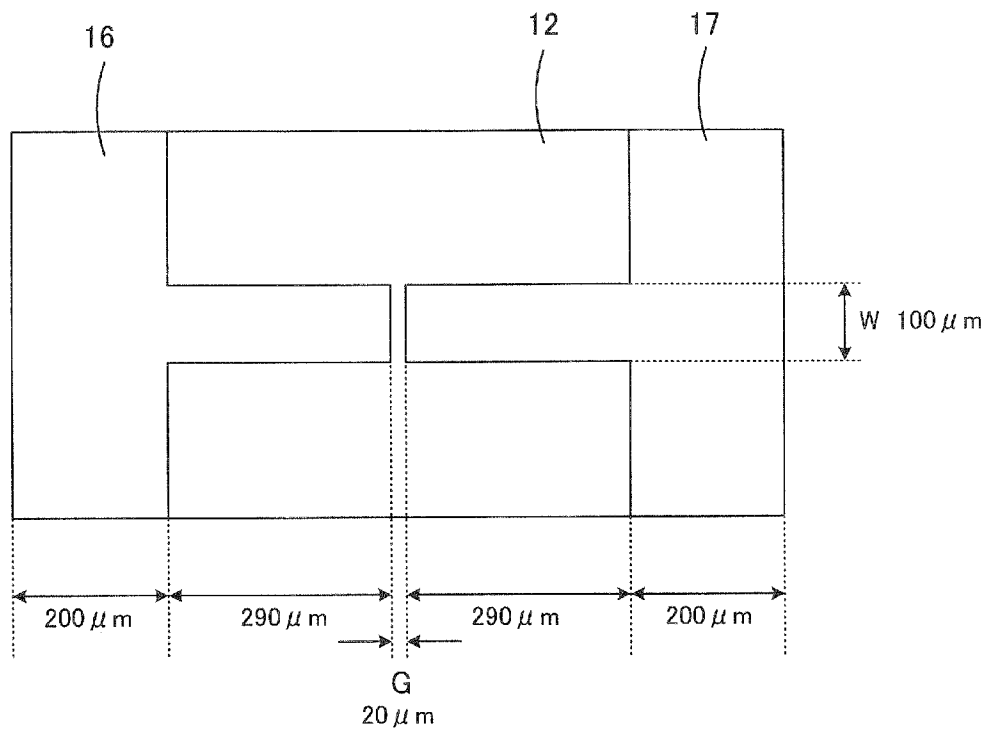
[図6]

図6



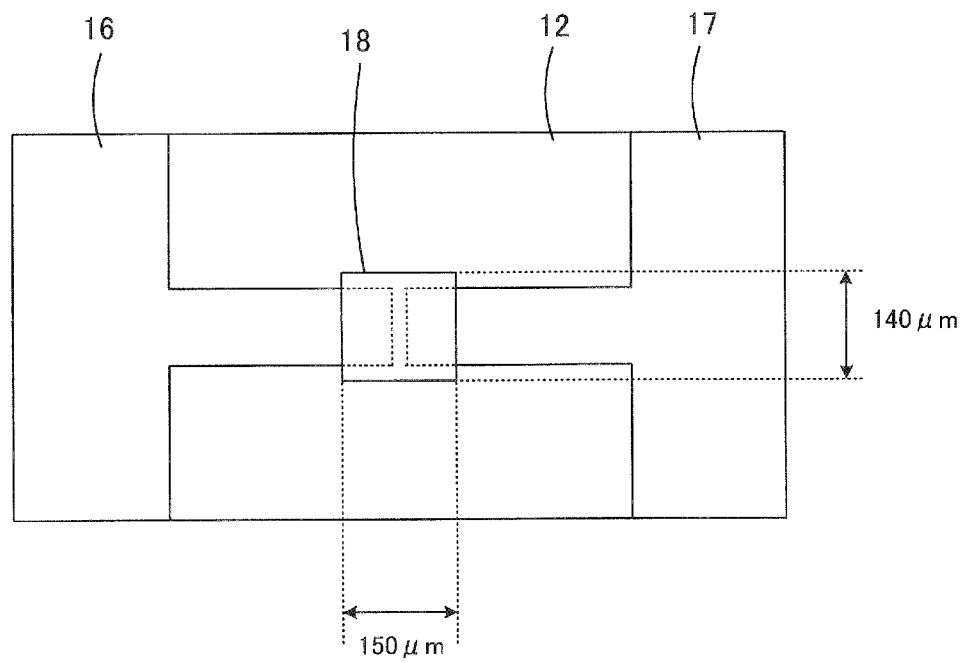
[図7]

図7



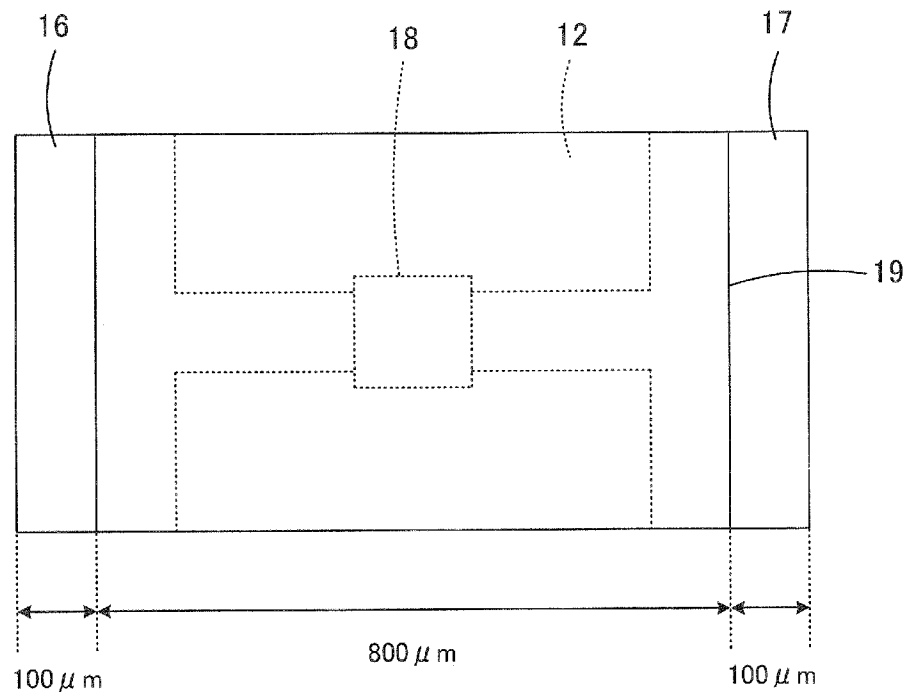
[図8]

図8



[図9]

図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01T4/10(2006.01)i, H01T1/20(2006.01)i, H01T2/02(2006.01)i

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)

H01T4/10, H01T1/20, H01T2/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y A	WO 2010/061519 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), paragraphs [0067] to [0068]; all drawings & US 2011/0222203 A1 & CN 102224648 A	1-6 7-10
Y	JP 2009-289839 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-265713 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☐ 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

"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
04 September, 2013 (04.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01T4/10(2006.01)i, H01T1/20(2006.01)i, H01T2/02(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01T4/10, H01T1/20, H01T2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y A	WO 2010/061519 A1 (株式会社村田製作所) 2010.06.03, 【0067】 - 【0068】, 全図 & US 2011/0222203 A1 & CN 102224648 A	1-6 7-10
Y	JP 2009-289839 A (太陽誘電株式会社) 2009.12.10, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-265713 A (松下電器産業株式会社) 2007.10.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

3 X

3 8 2 4

段 吉享

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 7 2