(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5713112号
(P5713112)

(45)発行日　平成27年5月7日(2015.5.7)　(24)登録日　平成27年3月20日(2015.3.20)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| H01T 4/10 | (2006.01) | H01T | 4/10 | D |
| H01T 2/02 | (2006.01) | H01T | 2/02 | F |
| H01T 4/12 | (2006.01) | H01T | 4/12 | F |
| H01T 21/00 | (2006.01) | H01T | 21/00 | |

請求項の数 6　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2013-533593 (P2013-533593)
(86)(22)出願日　平成24年8月26日 (2012.8.26)
(86)国際出願番号　PCT/JP2012/071518
(87)国際公開番号　WO2013/038892
(87)国際公開日　平成25年3月21日 (2013.3.21)
審査請求日　平成26年1月19日 (2014.1.19)
(31)優先権主張番号　特願2011-200089 (P2011-200089)
(32)優先日　平成23年9月14日 (2011.9.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000006231
株式会社村田製作所
京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号
(74)代理人　100085143
弁理士　小柴　雅昭
(72)発明者　鷲見　高弘
日本国京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号　株式会社村田製作所内
(72)発明者　足立　淳
日本国京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号　株式会社村田製作所内
(72)発明者　築澤　孝之
日本国京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号　株式会社村田製作所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＥＳＤ保護デバイスおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【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、炭化ケイ素からなる半導体膜によって覆われた複数の金属粒子の集合体から構成されている、
ＥＳＤ保護デバイス。
【請求項２】
前記半導体膜の表面に$SiO_2$が存在する、請求項１に記載のＥＳＤ保護デバイス。
【請求項３】
前記金属粒子は、銅または銅を主成分とした銅系合金である、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および第２の放電電極ならびに前記放電補助電極は、前記絶縁体基材の内部に配置され、前記絶縁体基材は、前記第１および第２の放電電極間のギャップを配置する空洞を有し、前記絶縁体基材の表面上に形成されかつ前記第１および第２の放電電極にそれぞれ電気的に接続される、第１および第２の外部端子電極をさらに備える、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】
炭化ケイ素からなる半導体粉末が金属粒子表面に固着された半導体複合化金属粉末を用意する工程と、
絶縁体基材を用意する工程と、
前記半導体複合化金属粉末を含む未焼成の放電補助電極を前記絶縁体基材の表面または内部に形成する工程と、
前記放電補助電極上において互いに対向するように配置される第１および第２の放電電極を前記絶縁体基材の表面または内部に形成する工程と、
前記未焼成の放電補助電極を焼成する工程と
を備え、
前記半導体複合化金属粉末における前記半導体粉末のコート量Ｑ［重量％］と前記金属粉末の比表面積Ｓ［$m^2$／ｇ］との関係が、Ｑ／Ｓ≧８である、
ＥＳＤ保護デバイスの製造方法。
【請求項６】
前記絶縁体基材を用意する工程は、第１および第２のセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを用意する工程を含み、
前記未焼成の放電補助電極を形成する工程ならびに前記第１および第２の放電電極を形成する工程は、前記第１のセラミックグリーンシート上において実施され、
前記第１および第２の放電電極間のギャップを覆うように焼失層を形成する工程と、
前記第１のセラミックグリーンシート上に、前記未焼成の放電補助電極、前記第１および第２の放電電極ならびに前記焼失層を覆うように前記第２のセラミックグリーンシートを積層し、未焼成の前記絶縁体基材を得る工程と、
前記絶縁体基材の表面上に、前記第１および第２の放電電極にそれぞれ電気的に接続される、第１および第２の外部端子電極を形成する工程と
をさらに備え、
前記焼成する工程は、前記セラミックグリーンシートを焼結させて前記絶縁体基材を得る工程および前記焼失層を焼失させる工程を含む、
請求項５に記載のＥＳＤ保護デバイスの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、ＥＳＤ（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、ＥＳＤ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過電圧保護素子が、たとえば特開２００８－８５２８４号公報（特許文献１）に記載されている。
【０００３】
特許文献１には、放電を促進するために設けられる放電補助電極となるべき過電圧保護素子材料として、非導体粉末（たとえば、炭化ケイ素：粒径１～５０μｍ）と、金属導体粉末（たとえば、銅：粒径０.０１～５μｍ）と、粘着剤（たとえば、ガラス粉末）とを含むものが記載されている。
【０００４】
また、特許文献１には、過電圧保護素子の製造方法として、所定の割合で非導体粉末と金属導体粉末と粘着剤とを均一に混合させて、材料ペーストを形成する工程と、基板上にその材料ペーストを印刷する工程と、その基板に焼成処理（温度：３００～１２００℃）を施す工程とを含むものが記載されている。
【０００５】
しかしながら、特許文献１に記載の技術では、粘着剤としてのガラスが粉末として添加

されるため、ガラス粉末の分散状態によっては、ガラス成分が不均一に存在することがあり、その結果、金属導体粉末と非導体粉末とが十分に結合されないおそれがある。そのため、特に高電圧のＥＳＤが生じた際、ショート不良が発生しやすいという課題がある。

【０００６】

上記のような課題を解決し得るものとして、たとえば国際公開第２００９／０９８９４４号パンフレット（特許文献２）に記載されたものがある。

【０００７】

特許文献２には、放電補助電極として、無機材料（$Al_2O_3$等）によりコートされた導電材料（Ｃｕ粉末等）を分散させたものを用いることが記載されている。特許文献２に記載の技術によれば、特許文献１に記載の技術に比べて、導電材料の露出が少ないため、絶縁信頼性を高くすることができる。また、導電材料の含有量を増やしても、導電材料同士の短絡が生じにくいため、導電材料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ことができる。

【０００８】

しかしながら、特許文献２に記載の技術についても、以下のような解決すべき課題がある。

【０００９】

特許文献２に記載の技術における、「無機材料によりコートされた導電材料」は、特許文献２の段落［００３４］および［００９４］ならびに図４に記載されているように、無機材料からなる微粒子を導電材料の表面にコートしたものにすぎない。したがって、導電材料の表面を完全に無機材料で覆うのは比較的困難であり、導電材料が露出してしまう可能性がある。そのため、絶縁信頼性に関しては、一層の改善が求められるところである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００８－８５２８４号公報
【特許文献２】国際公開第２００９／０９８９４４号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

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ことである。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

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、炭化ケイ素からなる半導体膜によって覆われた複数の金属粒子の集合体から構成されていることを特徴としている。

【００１３】

このように、放電補助電極を構成する金属粒子を炭化ケイ素からなる半導体膜によって覆うことにより、放電時の絶縁信頼性を高くすることができる。

【００１４】

炭化ケイ素に由来する$SiO_2$が半導体膜の表面に存在すると、この$SiO_2$がガラス状物質の網目形成成分として機能し、金属粒子同士を強固に結合させることができ、よって、ＥＳＤ保護デバイスの信頼性を高めることができる。

【００１５】

金属粒子は、銅または銅を主成分とした銅系合金であることが好ましい。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。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。融点が低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。

【００１６】

この発明に係るＥＳＤ保護デバイスにおいて、好ましくは、第１および第２の放電電極ならびに放電補助電極は、絶縁体基材の内部に配置され、絶縁体基材は、第１および第２の放電電極間のギャップを配置する空洞を有し、絶縁体基材の表面上に形成されかつ第１および第２の放電電極にそれぞれ電気的に接続される、第１および第２の外部端子電極をさらに備える。これによって、ＥＳＤ保護デバイスの耐湿性を向上させることができる。

【００１７】

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。

【００１８】

この発明に係るＥＳＤ保護デバイスの製造方法は、炭化ケイ素からなる半導体粉末が金属粒子表面に固着された半導体複合化金属粉末を用意する工程と、絶縁体基材を用意する工程と、上記半導体複合化金属粉末を含む未焼成の放電補助電極を絶縁体基材の表面または内部に形成する工程と、放電補助電極上において互いに対向するように配置される第１および第２の放電電極を絶縁体基材の表面または内部に形成する工程と、未焼成の放電補助電極を焼成する工程とを備え、半導体複合化金属粉末における半導体粉末の被覆量Ｑ［重量％］と金属粉末の比表面積Ｓ［$m^2$／ｇ］との関係が、Ｑ／Ｓ≧８であることを特徴としている。

【００１９】

上述の放電補助電極を形成する工程と第１および第２の放電電極を形成する工程とは、いずれが先に実施されてもよい。

【００２０】

この発明に係るＥＳＤ保護デバイスの製造方法の好ましい実施形態において、絶縁体基材を用意する工程は、第１および第２のセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを用意する工程を含む。この場合、未焼成の放電補助電極を形成する工程ならびに第１および第２の放電電極を形成する工程は、第１のセラミックグリーンシート上において実施される。また、この好ましい実施形態では、第１および第２の放電電極間のギャップを覆うように焼失層を形成する工程と、第１のセラミックグリーンシート上に、未焼成の放電補助電極、第１および第２の放電電極ならびに焼失層を覆うように第２のセラミックグリーンシートを積層し、未焼成の絶縁体基材を得る工程と、絶縁体基材の表面上に、第１および第２の放電電極にそれぞれ電気的に接続される、第１および第２の外部端子電極を形成する工程とがさらに実施される。そして、焼成する工程において、セラミックグリーンシートを焼結させて絶縁体基材を得るとともに、焼失層を焼失させることが行なわれる。

【発明の効果】

【００２１】

この発明に係るＥＳＤ保護デバイスによれば、放電補助電極が炭化ケイ素からなる半導体膜によって覆われた複数の金属粒子の集合体から構成されているので、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ことができる。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。

【００２２】

この発明に係るＥＳＤ保護デバイスの製造方法によれば、放電補助電極を形成するため、炭化ケイ素からなる半導体粉末が所定の被覆量をもって金属粒子表面に固着された半導体複合化金属粉末を用いるだけで、焼成後の放電補助電極を、上述したような作用効果を奏し得る、炭化ケイ素からなる半導体膜によって覆われた複数の金属粒子の集合体から構

成することが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【００２３】
【図１】この発明の第１の実施形態による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を構成する金属粒子２４を模式的に示す断面図である。
【図３】この発明の第２の実施形態によるＥＳＤ保護デバイス１１ａを示す断面図である。
【図４】実験例において作製したＥＳＤ保護デバイス４２の製造工程を説明するためのもので、第１のセラミックグリーンシート３１上に、未焼成の放電補助電極３２を形成した状態を示す平面図である。
【図５】実験例において作製したＥＳＤ保護デバイス４２の製造工程を説明するためのもので、図４に示した工程の後、未焼成の第１および第２の放電電極３３および３４を形成した状態を示す平面図である。
【図６】実験例において作製したＥＳＤ保護デバイス４２の製造工程を説明するためのもので、図５に示した工程の後、未焼成の焼失層３５を形成した状態を示す平面図である。
【図７】実験例において作製したＥＳＤ保護デバイス４２の製造工程を説明するためのもので、図６に示した工程の後、第２のセラミックグリーンシート３６を積層した状態を示す断面図である。
【図８】実験例において作製したＥＳＤ保護デバイス４２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、未焼成の外部端子電極３８および３９を形成した状態を示す断面図である。
【図９】実験例において、図８に示した工程の後、焼成工程を実施し、完成したＥＳＤ保護デバイス４２を示す断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
図１を参照して、この発明の第１の実施形態によるＥＳＤ保護デバイス１１について説明する。
【００２５】
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。絶縁体基材１２は、少なくとも上層部１３と下層部１４とを含む積層構造を有している。
【００２６】
絶縁体基材１２の内部であって、上層部１３と下層部１４との間には、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とが設けられている。絶縁体基材１２における上記ギャップＧが位置する部分は、空洞１９とされる。
【００２７】
絶縁体基材１２の外表面上には、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に電気的に接続される。
【００２８】
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、炭化ケイ素からなる半導体膜２３によってそれぞれ覆われた複数の金属粒子２４の集合体から構成されている。このように、放電補助電極１８を構成する金属粒子２４が、炭化ケイ素からなる半導体膜２３によって覆われていると、放電時の絶縁信頼性を高くすることができる。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、半導体膜

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。
【００２９】
金属粒子２４を構成する金属として、好ましくは、銅または銅を主成分とした銅系合金が用いられるが、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。
【００３０】
ＥＳＤ保護デバイス１１は、たとえば、次にようにして製造される。
【００３１】
まず、絶縁体基材１２となるべき複数のセラミックグリーンシートが用意される。複数のセラミックグリーンシートのうち、第１のセラミックグリーンシートは、絶縁体基材１２のたとえば下層部１４を形成するためのものであり、第２のセラミックグリーンシートは、同じく上層部１３を形成するためのものである。
【００３２】
また、放電補助電極１８を形成するため、炭化ケイ素からなる半導体粉末が金属粒子表面に固着された半導体複合化金属粉末が用意される。半導体複合化金属粉末は、たとえば、炭化ケイ素からなる半導体粉末と金属粉末とを所定の割合で調合し、メカノフュージョン法を適用することにより製造される。このとき、半導体粉末と金属粉末との調合割合は、得られた半導体複合化金属粉末における半導体粉末の被覆量Ｑ［重量％］と金属粉末の比表面積Ｓ［$m^2$／ｇ］との関係が、Ｑ／Ｓ≧８となるように選ばれる。
【００３３】
次に、第１のセラミックグリーンシート上に、上記半導体複合化金属粉末を含むペーストを用いて、放電補助電極１８となるべき未焼成のペースト膜が所定のパターンをもって形成される。
【００３４】
次に、第１のセラミックグリーンシート上であって、上記未焼成の放電補助電極１８としてのペースト膜上において所定のギャップＧを隔てて互いに対向するように、第１および第２の放電電極１６および１７が形成される。放電電極１６および１７は、たとえば、導電性ペーストを付与することによって形成される。
【００３５】
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を覆うように焼失層が形成される。焼失層は、後述する焼成工程において焼失して、前述した空洞１９を絶縁体基材１２の内部に残すためのものである。焼失層は、たとえば、樹脂ビーズを含むペーストによって形成される。
【００３６】
なお、上述した放電補助電極１８、第１および第２の放電電極１６および１７ならびに焼失層をそれぞれ形成するために用いるペーストは、直接付与対象物上に付与されても、あるいは、転写法などを用いて付与されてもよい。
【００３７】
次に、第１のセラミックグリーンシート上に、未焼成の放電補助電極１８、第１および第２の放電電極１６および１７ならびに焼失層を覆うように第２のセラミックグリーンシートが積層され、圧着される。これによって、未焼成の絶縁体基材１２が得られる。
【００３８】
次に、未焼成の絶縁体基材１２の表面上に、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。外部端子電極２０および２１は、たとえば、導電性ペーストを付与することによって形成される。
【００３９】
次に、焼成工程が実施される。焼成工程では、セラミックグリーンシートが焼結してなる絶縁体基材１２が得られるとともに、放電電極１６および１７、放電補助電極１８ならびに外部端子電極２０および２１が焼結する。
【００４０】

上述の焼成工程では、未焼成の放電補助電極１８に含まれる半導体複合化金属粉末における金属粒子表面では、炭化ケイ素からなる半導体粉末が溶融し、図２に示すように、金属粒子２４の表面を覆う炭化ケイ素からなる半導体膜２３を生成する。

【００４１】

また、この焼成過程では、金属粒子２４表面上の炭化ケイ素の一部が酸素と接触することにより、ガラス状物質の網目形成成分となり得る$SiO_2$を生成し得る。この$SiO_2$は、たとえ少量であっても、金属粒子２４同士を強固に結合するように働く。よって、ＥＳＤ保護デバイス１１の信頼性を高めることができる。

【００４２】

この焼成工程では、また、焼失層が焼失し、空洞１９が絶縁体基材１２の内部に形成される。

【００４３】

以上のようにして、ＥＳＤ保護デバイス１１が完成される。

【００４４】

なお、金属粒子２４を構成する金属として、銅または銅系合金が用いられ、放電補助電極１８が絶縁体基材１２と共焼成される場合には、絶縁体基材１２はＬＴＣＣから構成されることが好ましい。

【００４５】

図３には、この発明の第２の実施形態によるＥＳＤ保護デバイス１１ａが示されている。図３において、図１に示す要素に相当する要素には同様の参照符号を付し、重複する説明は省略する。

【００４６】

図３に示したＥＳＤ保護デバイス１１ａは、放電補助電極１８と絶縁体基材１２とが接する界面に沿って、たとえば$Al_2O_3$からなる保護層２６が形成されていることを特徴としている。この構成は、特に、絶縁体基材１２がＬＴＣＣや磁性体セラミックから構成される場合に有効である。すなわち、絶縁体基材１２がＬＴＣＣから構成される場合、保護層２６は、焼成工程において、絶縁体基材１２側からのガラス成分が放電補助電極１８内に拡散・浸透することによって、放電補助電極１８の絶縁性が劣化することを防止するように作用する。また、絶縁体基材１２が磁性体セラミックから構成される場合、保護層２６は、ＥＳＤ印加時に磁性体セラミックの材料が還元され、絶縁体基材１２の絶縁性が劣化することを防止するように作用する。

【００４７】

この発明の範囲内において、さらに、以下のような変形例も可能である。

【００４８】

図示の実施形態では、放電電極１６および１７ならびに放電補助電極１８が、絶縁体基材１２の内部に配置されたが、絶縁体基材の外表面上に配置されてもよい。

【００４９】

また、放電電極１６および１７ならびに放電補助電極１８が絶縁体基材１２の内部に配置される場合であっても、空洞１９は、必ずしも形成されていなくてもよい。

【００５０】

また、放電補助電極１８には、炭化ケイ素からなる半導体膜によって覆われた金属粒子２４の他に、炭化ケイ素などの半導体粉末やアルミナなどの絶縁体粉末を含んでいてもよい。

【００５１】

さらに、ＥＳＤ保護デバイス１１ａは、その他の機能素子とともに基板に内蔵されていてもよい。

【００５２】

また、前述した製造方法では、放電電極１６および１７ならびに放電補助電極１８を焼結させるための焼成と同時に、絶縁体基材１２を焼結させるための焼成を実施したが、焼結したセラミックからなる絶縁体基材を予め用意し、この絶縁体基材上に、放電電極およ

び放電補助電極を形成するようにしてもよい。

【００５３】

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。

【００５４】

［実験例］

〈評価試料の作製〉

（１）セラミックグリーンシートの作製

セラミック材料として、Ｂａ、Ａｌ、およびＳｉを主たる成分とする材料を用意した。そして、各材料を所定の組成になるよう調合し、８００～１０００℃で仮焼した。得られた仮焼粉末をジルコニアボールミルで１２時間粉砕し、セラミック粉末を得た。

【００５５】

次に、このセラミック粉末に、トルエンおよびエキネンを含む有機溶剤を加え、これらを混合した後、さらに、バインダおよび可塑剤を加え、再びこれらを混合することにより、スラリーを得た。

【００５６】

次に、このスラリーをドクターブレード法により成形し、厚さ５０μｍのセラミックグリーンシートを作製した。ここで作製されたセラミックグリーンシートの１つが、図４ないし図８において、セラミックグリーンシート３１として図示され、また、他の１つが、図７および図８において、セラミックグリーンシート３６として図示されている。

【００５７】

（２）放電補助電極用ペーストの作製

素原料として、表１記載の半導体粉末、および表２記載の金属粉末を用意した。

【００５８】

【表１】

| 半導体粉末記号 | 半導体種 | 平均粒子径 (nm) | SSA ($m^2/g$) | 比重 |
|---|---|---|---|---|
| H-1 | SiC | 35 | 50 | 3.1 |
| H-2 | SiC | 500 | 15 | 3.2 |

【００５９】

【表２】

| 金属粉末記号 | 金属種 | 平均粒子径 (μm) | SSA ($m^2/g$) | 比重 |
|---|---|---|---|---|
| M-1 | Cu | 3.1 | 0.25 | 8.93 |
| M-2 | Cu | 1.9 | 0.45 | 8.93 |
| M-3 | Cu | 1.2 | 0.60 | 8.93 |

【００６０】

表１および表２において、「平均粒子径」はレーザー回折式粒度分布法にて、「ＳＳＡ」（比表面積）はＢＥＴ法にて、「比重」は気相置換法にて、それぞれ測定した。

【００６１】

次いで、表３の「半導体粉末種」の欄に示す記号で示された表１記載の半導体粉末と表３の「金属粉末種」の欄に示す記号で示された表２記載の金属粉末とを表３の「重量組成」および「体積組成」の欄に示された割合で調合し、メカノフュージョン法にて、表３記載の半導体複合化金属粉末を得た。

【００６２】

【表３】

| 半導体複合化金属粉末記号 | 金属粉末種 | 半導体粉末種 | 重量組成(重量%) | | 体積組成(重量%) | | 比重 | 半導体量(重量%)/金属粉末のSSA($m^2/g$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 金属量 | 半導体量 | 金属量 | 半導体量 | | |
| ＊ MS-1 | M-1 | H-1 | 99.5 | 0.5 | 98.57 | 1.43 | 8.847 | 2.0 |
| ＊ MS-2 | M-1 | H-1 | 99.0 | 1.0 | 97.17 | 2.83 | 8.765 | 4.0 |
| MS-3 | M-1 | H-1 | 98.0 | 2.0 | 94.45 | 5.55 | 8.606 | 8.0 |
| MS-4 | M-1 | H-1 | 97.0 | 3.0 | 91.82 | 8.18 | 8.453 | 12.0 |
| MS-5 | M-1 | H-1 | 95.0 | 5.0 | 86.83 | 13.17 | 8.162 | 20.0 |
| ＊ MS-6 | M-2 | H-1 | 99.5 | 0.5 | 98.57 | 1.43 | 8.847 | 1.1 |
| ＊ MS-7 | M-2 | H-1 | 99.0 | 1.0 | 97.17 | 2.83 | 8.765 | 2.2 |
| ＊ MS-8 | M-2 | H-1 | 98.0 | 2.0 | 94.45 | 5.55 | 8.606 | 4.4 |
| ＊ MS-9 | M-2 | H-1 | 97.0 | 3.0 | 91.82 | 8.18 | 8.453 | 6.7 |
| MS-10 | M-2 | H-1 | 95.0 | 5.0 | 86.83 | 13.17 | 8.162 | 11.1 |
| ＊ MS-11 | M-3 | H-1 | 99.5 | 0.5 | 98.57 | 1.43 | 8.847 | 0.8 |
| ＊ MS-12 | M-3 | H-1 | 99.0 | 1.0 | 97.17 | 2.83 | 8.765 | 1.7 |
| ＊ MS-13 | M-3 | H-1 | 98.0 | 2.0 | 94.45 | 5.55 | 8.606 | 3.3 |
| ＊ MS-14 | M-3 | H-1 | 97.0 | 3.0 | 91.82 | 8.18 | 8.453 | 5.0 |
| MS-15 | M-3 | H-1 | 95.0 | 5.0 | 86.83 | 13.17 | 8.162 | 8.3 |
| ＊ MS-16 | M-1 | H-2 | 95.0 | 5.0 | 87.19 | 12.81 | 8.196 | 8.3 |

【００６３】

表３において、この発明の範囲外の試料については、その試料番号に＊を付している。

【００６４】

表３において、「比重」は気相置換法にて測定した。また、「半導体量／金属粉末のＳＳＡ」における「半導体量」は、金属粒子表面に固着された半導体粉末の被覆量を示すもので、ＩＣＰ-ＡＥＳ法（誘導結合プラズマ発光分析）にて測定し、「金属粉末のＳＳＡ」はＢＥＴ法にて測定した。

【００６５】

他方、重量平均分子量が$5\times10^4$のエトセル樹脂と重量平均分子量が$8\times10^3$のアルキッド樹脂とをターピネオールに溶解することによって、有機ビヒクルを得た。有機ビヒクル中において、エトセル樹脂の含有率を９．０重量％、アルキッド樹脂の含有率を４．５重量％、ターピネオールの含有率を８６．５重量％とした。

【００６６】

次に、表１記載の半導体粉末、表２記載の金属粉末または表３記載の半導体複合化金属粉末と、上記有機ビヒクルとを、表４に示す数値の体積％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Ｓ－１～Ｓ－２６を得た。

【００６７】

【表４】

| | 放電補助電極ペースト記号 | 半導体複合化金属粉末 | | | | | | | | | | | | | | | | 金属粉末 | 半導体粉末 | | 有機ビヒクル |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | MS-1 | MS-2 | MS-3 | MS-4 | MS-5 | MS-6 | MS-7 | MS-8 | MS-9 | MS-10 | MS-11 | MS-12 | MS-13 | MS-14 | MS-15 | MS-16 | M-1 | H-1 | H-2 | |
| * | S-1 | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-2 | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-3 | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| | S-4 | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| | S-5 | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-6 | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-7 | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-8 | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-9 | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| | S-10 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-11 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-12 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-13 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-14 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | – | 86.0 |
| | S-15 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | – | 86.0 |
| * | S-16 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 14.0 | – | – | – | 86.0 |
| * | S-17 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 13.8 | 0.2 | – | 86.0 |
| * | S-18 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 13.6 | 0.4 | – | 86.0 |
| * | S-19 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 13.2 | 0.8 | – | 86.0 |
| * | S-20 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 12.9 | 1.1 | – | 86.0 |
| * | S-21 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 12.2 | 1.8 | – | 86.0 |
| * | S-22 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 13.8 | – | 0.2 | 86.0 |
| * | S-23 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 13.6 | – | 0.4 | 86.0 |
| * | S-24 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 13.2 | – | 0.8 | 86.0 |
| * | S-25 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 12.9 | – | 1.1 | 86.0 |
| * | S-26 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 12.2 | – | 1.8 | 86.0 |

【００６８】

表４において、この発明の範囲外の試料については、その試料番号に＊を付している。

【００６９】

（３）放電電極用ペーストの作製

平均粒径１μｍのＣｕ粉末を４０重量％と、平均粒径３μｍのＣｕ粉末を４０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を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、放電電極用ペーストを作製した。

【００７０】

（４）焼失層用樹脂ビーズペーストの作製

焼成時に焼失して空洞となる焼失層を形成するために樹脂ビーズペーストを作製した。平均粒径１μｍの架橋アクリル樹脂ビーズ３８重量％と、エチルセルロースをジヒドロターピニルアセテートに溶解して作製した有機ビヒクル６２重量％とを調合し、３本ロールにより混合することにより、焼失層用樹脂ビーズペーストを作製した。

【００７１】

（５）外部端子電極用ペーストの作製

平均粒径が約１μｍのＣｕ粉末を８０重量％と、転移点６２０℃、軟化点７２０℃で平均粒径が約１μｍのホウケイ酸アルカリ系ガラスフリットを５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を１５重量％とを調合し、３本ロールにより混合することにより、外部端子電極用ペーストを作製した。

【００７２】

（６）各ペーストの印刷

まず、図４に示すように、セラミックグリーンシート３１の一方主面上に放電補助電極用ペーストを塗布することによって、１５０μｍ×１００μｍの寸法の未焼成の放電補助電極３２を形成した。ここで、放電補助電極用ペーストとして、表４に示した種々の組成の放電補助電極用ペーストＳ－１～Ｓ２６のいずれかを、表５の「放電補助電極ペースト」の欄に示すように用いた。

【００７３】

次いで、セラミックグリーンシート３１の上記主面上であって、未焼成の放電補助電極３２と一部重なるように、放電電極用ペーストを塗布することによって、図５に示すように、未焼成の第１および第２の放電電極３３および３４を形成した。未焼成の第１および第２の放電電極３３および３４は、未焼成の放電補助電極３２の上において、２０μｍのギャップＧを隔てて互いに対向するものであり、対向部の幅Ｗは１００μｍとした。図５には、その他の部分の寸法も表示されている。

【００７４】

次いで、図６に示すように、未焼成の第１および第２の放電電極３３および３４のギャップＧを覆うようにして焼失層用樹脂ビーズペーストを塗布して、１４０μｍ×１５０μｍの寸法の未焼成の焼失層３５を形成した。

【００７５】

（７）積層・圧着

上記のように、未焼成の放電補助電極層３２、未焼成の放電電極３３および３４ならびに未焼成の焼失層３５を形成した第１のセラミックグリーンシート３１の主面上に、図７に示すように、ペーストが塗布されていない第２のセラミックグリーンシート３６を複数枚、積層・圧着し、未焼成の絶縁体基材３７を得た。この絶縁体基材３７は、焼成後の厚みが０．３ｍｍになるようにした。

【００７６】

（８）カットおよび外部端子電極用ペーストの印刷

上記絶縁体基材３７を、焼成後において１．０ｍｍ×０．５ｍｍの平面寸法となるように、マイクロカッターにてカットした。なお、図５に示した寸法および図４ないし図７に示したセラミックグリーンシート３１等の外形状は、このカット工程の後の段階でのものであると理解すべきである。

【００７７】

次いで、図８に示すように、絶縁体基材３７の外表面上に外部端子電極用ペーストを塗布し、それによって、第１および第２の放電電極３３および３４とそれぞれ接続される未焼成の第１および第２の外部端子電極３８および３９を形成した。このようにして、未焼成のＥＳＤ保護デバイス４０を得た。

【００７８】

（９）焼成

上記未焼成のＥＳＤ保護デバイス４０を、$N_2$／$H_2$／$H_2O$を用いて雰囲気制御した焼成炉にて、９８０～１０００℃の範囲にある適当な最高温度で焼成し、図９に示すような空洞部４１を有するＥＳＤ保護デバイス４２を得た。なお、焼成炉の雰囲気は、終始Ｃｕが酸化しない酸素濃度に設定した。

【００７９】

〈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、以下の方法で、初期特性として初期ショート特性とピーク電圧特性、ならびに信頼性特性として繰返しピーク電圧特性と繰返しショート特性をそれぞれ評価した。

【００８０】

（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。$10^8$Ω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５の「初期ショート」の欄に「○」と表示し、$10^8$Ω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。

【００８１】

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（ピーク電圧特性、繰返しピーク電圧特性、繰返しショート特性）を実施しなかった。

【００８２】

（２）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５００Ｖ未満のものをピーク電圧特性が良好であると判定し、表５の「ピーク電圧」の欄に「○」と表示し、ピーク電圧が５００Ｖ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。

【００８３】

（３）繰返しピーク電圧特性

上記ピーク電圧特性の評価の場合と同様の装置を用い、各試料に係るＥＳＤ保護デバイスに８ｋＶの静電気を１００回印加した。１００回印加した後、再度、８ｋＶの静電気を印加してピーク電圧を測定し、ピーク電圧が５００Ｖ未満のものを繰返しピーク電圧特性が良好であると判定し、表５の「繰返しピーク電圧」の欄に「○」と表示し、ピーク電圧が５００Ｖ以上のものを繰返し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。

【００８４】

（４）繰返しショート特性

上記ピーク電圧特性および繰返しピーク電圧特性の評価の場合と同様の装置を用い、各試料に係るＥＳＤ保護デバイスに８ｋＶの静電気を１００回印加した。印加毎に各試料の絶縁抵抗を測定し、１度も$10^6$Ω未満の抵抗値が測定されなかったものを繰返しショート特性が良好であると判定し、表５の「繰返しショート」の欄に「○」と表示し、１度でも$10^6$Ω未満の抵抗値が測定されたものを繰返しショート特性が不良であると判定し、同欄に「×」と表示した。

【００８５】

（５）総合評価

上記初期ショート特性、ピーク電圧特性、繰返しピーク電圧特性および繰返しショート特性の各評価において、すべて良好と判定されたものを実用に供し得ると判定し、表５の「総合評価」の欄に「○」と表示し、少なくとも１つの特性（ここでは、初期ショート特性）において不良と判定されたものを実用に供し得ないと判定し、表５の「総合評価」の欄に「×」と表示した。

【００８６】

【表５】

| 試料番号 | 放電補助電極ペースト | 初期特性 | | 信頼性特性 | | 総合評価 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 初期ショート | ピーク電圧 | 繰返しピーク電圧 | 繰返しショート | |
| ＊ 1 | S-1 | × | – | – | – | × |
| ＊ 2 | S-2 | × | – | – | – | × |
| 3 | S-3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | S-4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | S-5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | S-6 | × | – | – | – | × |
| ＊ 7 | S-7 | × | – | – | – | × |
| ＊ 8 | S-8 | × | – | – | – | × |
| ＊ 9 | S-9 | × | – | – | – | × |
| 10 | S-10 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ＊ 11 | S-11 | × | – | – | – | × |
| ＊ 12 | S-12 | × | – | – | – | × |
| ＊ 13 | S-13 | × | – | – | – | × |
| ＊ 14 | S-14 | × | – | – | – | × |
| ＊ 15 | S-15 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ＊ 16 | S-16 | × | – | – | – | × |
| ＊ 17 | S-17 | × | – | – | – | × |
| ＊ 18 | S-18 | × | – | – | – | × |
| ＊ 19 | S-19 | × | – | – | – | × |
| ＊ 20 | S-20 | × | – | – | – | × |
| ＊ 21 | S-21 | × | – | – | – | × |
| ＊ 22 | S-22 | × | – | – | – | × |
| ＊ 23 | S-23 | × | – | – | – | × |
| ＊ 24 | S-24 | × | – | – | – | × |
| ＊ 25 | S-25 | × | – | – | – | × |
| ＊ 26 | S-26 | × | – | – | – | × |

【００８７】

表５において、この発明の範囲外の試料については、その試料番号に＊を付している。

【００８８】

この発明の範囲内の試料３～５、１０、および１５のＥＳＤ保護デバイスは、優れた初期特性（初期ショート特性、ピーク電圧特性）と優れた信頼性特性（繰返しピーク電圧特性、繰返しショート特性）を有していた。これら試料について、放電補助電極部のＳＥＭ観察を行なったところ、Ｃｕ粉末同士が$SiO_2$からなる薄いガラス状物質によって結合された状態であった。

【００８９】

これらに対して、この発明の範囲外の試料１、２、６～９、１１～１４、および１６のＥＳＤ保護デバイスは、初期ショート特性が不良であった。これら試料について、放電補助電極部のＳＥＭ観察を行なったところ、Ｃｕ粉末同士が粒成長した状態であった。初期ショート特性が不良になったのは、試料１、２、６～９、および１１～１４については、

表３の「半導体量／金属粉末のＳＳＡ」が８未満であり、Ｃｕ粉末の単位表面当りに被覆している炭化ケイ素粉末量が少ないために、露出しているＣｕ粉末表面が多くなり、その露出面同士が焼結したことが原因と推察される。また、試料１６については、半導体粉末として、表１に示した平均粒子径が５００ｎｍと大きい半導体粉末Ｈ－２を用いたために、露出しているＣｕ粉末表面が多くなり、その露出面同士が焼結したことが原因と推察される。

【００９０】

また、この発明の範囲外の試料１７～２６のＥＳＤ保護デバイスについても、初期ショート特性が不良であった。これら試料について、放電補助電極部のＳＥＭ観察を行なったところ、Ｃｕ粉末同士が粒成長した箇所と、ガラス状物質が偏析した箇所とが確認された。初期ショート特性が不良になったのは、炭化ケイ素粉末がＣｕ粉末表面に固着された半導体複合化金属粉末を用いず、炭化ケイ素粉末とＣｕ粉末とを複合化しない状態で用いたため、露出しているＣｕ粉末表面が多く、その露出面同士が焼結したことが原因と推察される。

【００９１】

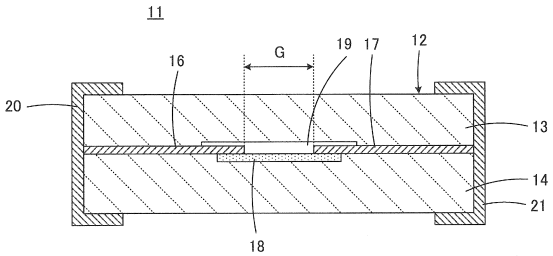
以上の実験例からわかるように、この発明によれば、安定した特性を備え、繰り返して静電気を印加しても特性の劣化が生じにくいＥＳＤ保護デバイスを得ることができる。したがって、この発明は、半導体装置などをはじめとする種々の機器、装置の保護のために用いられるＥＳＤ保護デバイスの分野に広く適用することが可能である。

【符号の説明】

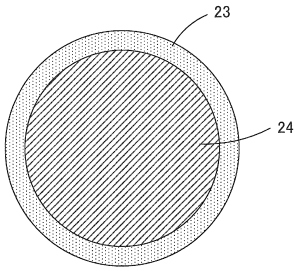
【００９２】

１１，１１ａ，４２　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
１９，４１　空洞
２０，２１　外部端子電極
２３　半導体膜
２４　金属粒子
３１，３６　セラミックグリーンシート
３２　未焼成の放電補助電極
３３，３４　未焼成の放電電極
３５　未焼成の焼失層
３７　未焼成の絶縁体基材
３８，３９　未焼成の外部端子電極
４０　未焼成のＥＳＤ保護デバイス
Ｇ　ギャップ

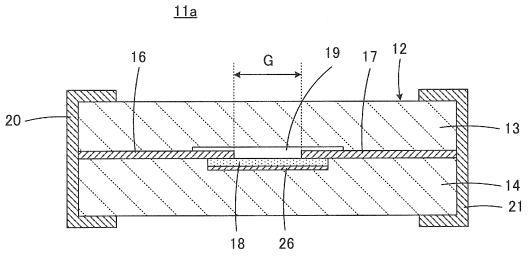
【図１】



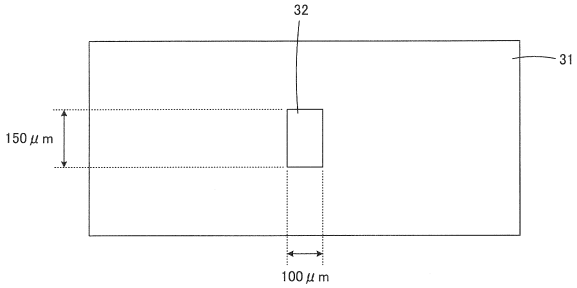

【図２】



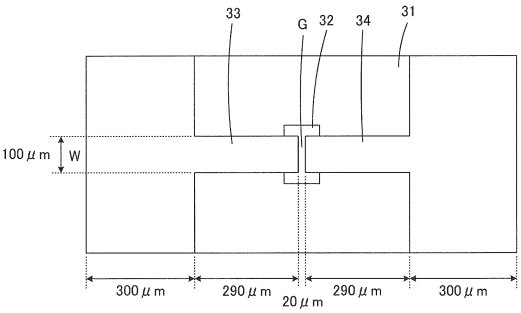

【図３】



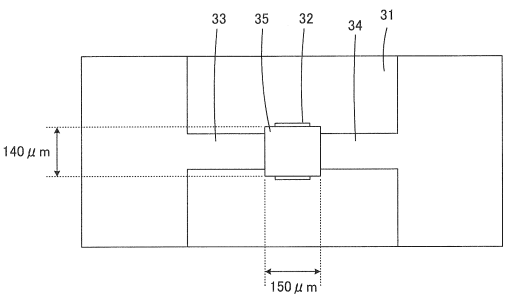

【図４】



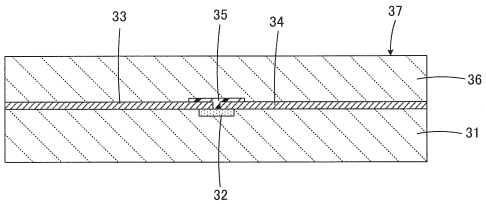

【図５】



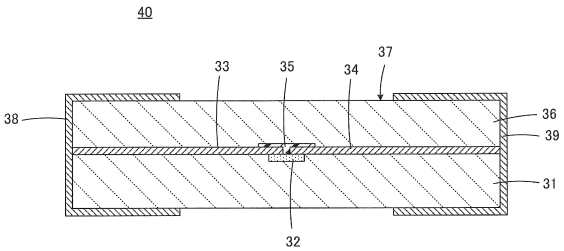

【図６】



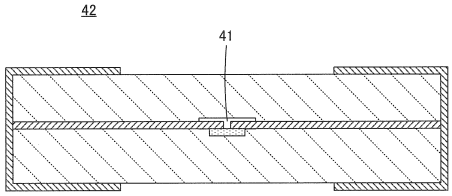

【図７】




【図８】




【図９】



フロントページの続き

審査官　段　吉享

(56)参考文献　国際公開第２００９／０９８９４４（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｔ　　４／１０
Ｈ０１Ｔ　　２／０２
Ｈ０１Ｔ　　４／１２
Ｈ０１Ｔ　２１／００