

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4042003号
(P4042003)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int.Cl.
H01C 7/04 (2006.01)

F I
H01C 7/04

請求項の数 4 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-300119	(73) 特許権者	000149332
(22) 出願日	平成9年10月31日(1997.10.31)		株式会社大泉製作所
(65) 公開番号	特開平11-135303		埼玉県狭山市新狭山1丁目11番4号
(43) 公開日	平成11年5月21日(1999.5.21)	(74) 代理人	100075306
審査請求日	平成16年10月14日(2004.10.14)		弁理士 菅野 中
		(72) 発明者	北橋 邦子
			青森県十和田市大字三本木里の沢一番地
			株式会社大泉製作所十和田工場内
		審査官	田中 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サンドウィッチ型厚膜サーミスタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上の第1の電極と、第2の電極との間に厚膜サーミスタ層が形成されたサンドウィッチ型厚膜サーミスタにおいて、

前記厚膜サーミスタ層は、金属酸化物と、第1導電性物質と、第2導電性物質と、ガラス粉末とを含むペーストを焼成したものであり、

前記金属酸化物は、Mn、Co、Ni、Fe、Zn、Cuなどのうちから選ばれた少なくとも2種類の元素を含んだサーミスタ特性を有する複合酸化物であり、

前記第1導電性物質は、RuO₂であり、

前記第2導電性物質は、Ag/Pd粉末であることを特徴とするサンドウィッチ型厚膜サーミスタ。

【請求項 2】

前記第1導電性物質と、前記第2導電性物質とは、Cuを含まないことを特徴とする請求項1に記載のサンドウィッチ型厚膜サーミスタ。

【請求項 3】

前記第2導電性物質であるAg/Pd粉末は、Ag/Pd合金粉、Ag/Pd共沈粉又はPd被覆Ag粉であることを特徴とする請求項1または2に記載のサンドウィッチ型厚膜サーミスタ。

【請求項 4】

前記Ag/Pdの重量比は95：5～30：70であり、前記ガラス粉末に対する前記

10

20

RuO_2 の重量比は、 $0.01 \sim 0.15$ であり、前記金属酸化物の重量比は、前記ガラス粉末と前記 RuO_2 とに対して $0.2 \sim 1.4$ であり、前記 Ag / Pd 粉末は、前記ガラス粉末と、前記 RuO_2 と、前記金属酸化物粉末とに対して重量比で $0.01 \sim 1.0$ を含むものであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載のサンドウィッチ型厚膜サーミスタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極間に挟んで基板上に形成される厚膜サーミスタ、いわゆるサンドウィッチ型厚膜サーミスタに関する。

【0002】

【従来の技術】

厚膜サーミスタの組成物として、従来より Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni などの金属酸化物と、導電材料としての RuO_2 と、更にガラス粉末を混合したものが知られている。サンドウィッチ型厚膜サーミスタは、この組成物を第 1 の電極と、第 2 の電極との間に挟んで絶縁基板上に形成されたものである。

【0003】

サンドウィッチ型厚膜サーミスタによれば、同一平面上の電極間にサーミスタ組成物を単に印刷をした厚膜サーミスタ（対向電極型サーミスタ）に比して低抵抗のものが得られるものの、上記組成物を用いたものの抵抗値は、せいぜい $1 \text{ K} / 1 \text{ mm}^2 \cdot 20 \mu\text{m}$ が限度であった。もっとも、第 1 導電性物質としての RuO_2 を更に加えるか、あるいは Co 、 Fe 、 Ni などの金属酸化物に直接 Cu 又は Cu 酸化物を加えることによってそれ以下の抵抗値を得ることは可能である。しかしながら、金属酸化物に直接 Cu 又は Cu 酸化物を添加したサーミスタ組成物は、熱安定性に欠け、また、その添加量が増加すると、抵抗値、 B 定数が共に急激に低下するという問題が生ずる。

【0004】

この問題を解決するための先行例の一つに特開平 6 - 61016 号があり、この先行例においては、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni のそれぞれの酸化物のうちから選ばれたサーミスタ特性を有する少なくとも 2 種類の金属酸化物と、第 1 の導電性物質としての RuO_2 と、第 2 の導電性物質としての Cu と Ru 、又は Cu と Ru の酸化物、水酸化物、炭酸塩のいずれかの組み合わせのうち少なくとも 2 種類を混合し、加熱焼成した化合物と、ガラスとよりなる厚膜サーミスタ組成物を提案し、この厚膜サーミスタ組成物によれば、熱安定性に欠けることがなく、低抵抗で B 定数が高く、熱に対する抵抗変化率の厚膜サーミスタ組成物及び厚膜サーミスタを得ることができる、という効果が強調されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、発明者らの実験によれば、上記成分の組合せによっては、必ずしも上記先行例に強調される所期の効果が得られなかった。ところで、発明者らは、セラミック基板上に面積抵抗値が $1 \text{ K} /$ 以下の厚膜抵抗体を形成するに際し、焼成された抵抗体の抵抗値、抵抗温度係数のばらつきが少なく、しかも再焼成における抵抗値変化が小さい厚膜抵抗体形成用組成物を提供することを目的として研究をした結果、固形分として RuO_2 粉末、ガラス粉末、 $\text{Ag} : \text{Pd}$ の重量比が $95 : 5 \sim 30 : 70$ となるように、パラジウムで被覆された銀粉、又は Ag / Pd 合金のフレーク状粉末を含み、ガラス粉末に対する RuO_2 の重量比が $0.15 \sim 1.5$ であり、 RuO_2 + ガラス粉末に対するパラジウム被覆銀粉又は Ag / Pd 合金のフレーク状粉末の重量比を $0.03 \sim 2.0$ に設定して所期の目的を達成できることを見出した（特開平 6 - 61004 号、特開平 6 - 61005 号参照）。

【0006】

しかしながら、この試みは、抵抗体について、抵抗体焼成後の面積抵抗値、 TCR のばらつき、ガラスコート焼成後の抵抗値変化を測定して好ましい成分の範囲を特定したまでの

10

20

30

40

50

ものであり、厚膜サーミスタ組成物についての適用性については全くの未知であった。また、当時は、パラジウム被覆銀粉、又はAg/Pd合金のフレーク状粉末、RuO₂粉末、ガラス粉末以外に、従来から抵抗温度係数の調整に添加されているMnO₂、Nb₂O₃、Sb₂O₃、TiO₂、CuOなどを添加することが有効であると考えていた。

【0007】

ところが、低抵抗でB定数が高く、熱に対する抵抗値変化率の少ない厚膜サーミスタ組成物を得るための研究を進めた結果、その性能の改善を妨げる要因が明かになった。

【0008】

本発明の目的は、サーミスタ膜形成後の抵抗値が小さく、高B定数であり、熱による抵抗変化率が小さいサンドウィッチ型厚膜サーミスタを提供することにある。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明による厚膜サーミスタ組成物においては、基板上の第1の電極と、第2の電極との間に厚膜サーミスタ層が形成されたサンドウィッチ型厚膜サーミスタにおいて、

前記厚膜サーミスタ層は、金属酸化物と、第1導電性物質と、第2導電性物質と、ガラス粉末とを含むペーストを焼成したものであり、

前記金属酸化物は、Mn、Co、Ni、Fe、Zn、Cuなどのうちから選ばれた少なくとも2種類の元素を含んだサーミスタ特性を有する複合酸化物であり、

前記第1導電性物質は、RuO₂であり、

前記第2導電性物質は、Ag/Pd粉末である。

20

【0010】

また、すくなくとも第1導電性物質と、第2導電性物質とは、Cuを含まないものである。

【0011】

また、前記第2導電性物質であるAg/Pd粉末は、Ag/Pd合金粉、Ag/Pd共沈粉又はPd被覆Ag粉である

【0012】

また、Ag/Pdの重量比は、95：5～30：70であり、ガラス粉末に対するRuO₂の重量比が0.01～0.15であり、金属酸化物の重量比は、ガラス粉末とRuO₂とに対して0.2～1.4であり、Ag/Pd粉末は、ガラス粉末と、RuO₂と、金属酸化物粉末とに対して重量比で0.01～1.0を含むものである。

30

【発明の実施の形態】

以下に本発明による実施の形態を説明する。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に本発明による実施の形態を説明する。

本発明は、サーミスタ特性を有する金属酸化物と、第1の導電性物質と、第2の導電性物質と、ガラス粉末とを含むペーストであり、このペーストは、図1に示すように基板1上の第1電極2と、第2電極3間に厚膜サーミスタ層4として形成され、高温で焼成することによりサンドイッチ型の厚膜サーミスタに加工される。

40

【0014】

本発明において、サーミスタ特性を有する金属酸化物は、従来より知られた金属酸化物、例えば、Mn₃O₄、Co₃O₄、NiO、Fe₂O₃、ZnO、CuO、CaO、TiO₂その他酸化物、炭酸化合物、シュウ酸化合物などの中から少なくとも2種類以上のものが選ばれる。

【0015】

第1の導電性物質は、RuO₂である。RuO₂には、通常の厚膜抵抗体や厚膜サーミスタに用いられている粒径1μm以下、好ましくは0.2μm以下の粉末を用いる。

【0016】

50

第2の導電性物質は、Ag/Pd合金粉、Ag共沈粉、Pd被覆のAg粉である。Ag/Pd合金粉末の重量比は、95：5～30：70である。なお、粒径は、いずれも5μm以下が望ましい。

【0017】

Ag/Pd合金粉は、Ag/Pd合金粉末であり、Ag/Pdの粉末は、平均粒径が1～10μm好ましくは1～3μmのものがよい。Ag/Pd合金の粉末は均一な合金であるため、焼成時に局部的なAgの熔融、蒸発は生じない。また、印刷、乾燥後の導電粉同志の接触が安定しているため、焼成された抵抗体の抵抗値、抵抗温度係数のばらつきが小さく、熱に対する抵抗値の変化が小さい。

【0018】

Ag/Pd共沈粉は、共沈法によって、Ag/Pdを析出させたものである。この共沈粉は、湿式法によって作られるものであるため、粒径が細かく、焼結温度が低くても安定した焼結性を示す。そのため、焼成後の膜内粒子が均一で高温安定性を有している。

【0019】

Pd被覆Ag粉は、粒子形状がほぼ球形で、平均粒径が0.1～2μmの銀粒子の表面が、Ag：Pdの重量比で95：5～30：70となるようにPdで被覆されている。本発明において、第1及び第2の導電性物質にはCu又はその他の化合物を含まない。

【0020】

ガラス粉には、通常の厚膜サーミスタなどに用いられるホウケイ酸鉛系、アルミノホウケイ酸鉛系等がよく、粒径は10μm以下、好ましくは5μm以下である。

【0021】

金属酸化物と第1の導電性物質にビビクルを加えてサーミスタペーストとし、これに第2の導電性物質ペーストを加えたものを図1、2に示すように、基板1上の第1電極2と、第2電極3との間に印刷して厚膜サーミスタ層4を形成し、これを高温で焼成することにより、サンドイッチ型の厚膜サーミスタに加工する。なお、ビビクルには、エチルセルロース、メタクリレート等をタービネオール、ブチルカルビトールなどに溶解したものが使用できる。

【0022】

本発明において、Ag：Pdの重量比を95：5～30：70とするのは、95：5よりPdが少ないと、NTC特性が小さくなるためであり、30：70よりPdが多いとコストが高くなるためである。ガラス粉末に対するRuO₂の重量比を0.01～0.15にするのは、RuO₂粉末の量が、0.15よりも多いとNTC特性が小さくなるためである。

【0023】

金属酸化物の重量比をガラス粉末とRuO₂に対して0.2～1.4にするのは、0.2以下だとサーミスタ特性が得られなくなり、1.4以上だとサーミスタ膜が不安定になり、ショートなどの不具合を起こすためである。ガラスとRuO₂と金属酸化物とに対するAg/Pdの重量比を0.01～1.0とするのは、0.01よりも少なくすると、膜中に対するAg/Pdの分散が十分でなく、不安定になり、1.0よりも多いと導電パスがAg/Pdだけを通り、ショートモードになるためである。

【0024】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。

【0025】

Mn₃O₄、Co₃O₄、を0.4：0.6のモル比で混合し、加熱焼成したものを粉碎機にかけて微粉末とした。この粉末33wt%に、ホウケイ酸鉛ガラス33wt%と、RuO₂4%と、有機ビビクルエチルセルロースのタービネオール溶液30wt%とを混合し、三本ロールミルで混練してサーミスタペーストを調整した。

【0026】

又、Ag/Pd：70：30の粉末を用いて、Ag/Pd粉末70wt%、エチルセルロ

10

20

30

40

50

ースを含んだターピネオール溶液 30 wt % を混合し、これも三本のロールミルで混練し、Ag / Pd ペーストを調整した。以上のように調整されたサーミスタペーストと Ag / Pd ペーストとを混合し、本発明の組成物である厚膜サーミスタペーストを得た。得られた厚膜サーミスタペーストを図 1、2 に示すように、基板 1 上の第 1 電極 2 と、第 2 電極 3 との間に印刷した。

【0027】

第 1 電極 2 と第 2 電極 3 との対向面積は 1.0 mm^2 、ペーストの厚さは、焼成後、 $20 \mu\text{m}$ となるような厚みに塗布した。厚膜サーミスタペーストを印刷後、 850°C で 5 分間焼成し、サンドイッチ型の厚膜サーミスタを得た。

【0028】

得られた厚膜サーミスタ試料 1 ~ 6 について、の抵抗値、B 定数、 125°C , 1000 時間での抵抗変化率を表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

試料	サーミスタ ペースト	Ag / Pd ペースト	CuO ペースト	R_{25} (Ω/mm^2 $\cdot 20 \mu\text{m}$)	$B_{25/50}$ (K)	125°C 1000 hr (%)
1	100	0	0	380	3610	2.1
2	100	0	5	178	3220	13.8
3	100	10	0	213	3680	2.8
4	100	20	0	141	3660	2.6
5	100	30	0	71	3540	3.0
6	100	40	0	4.8	1230	3.2

【0030】

表 1 において、試料 1 は、サーミスタペーストのみで Ag / Pd ペーストを加えない比較例、試料 2 は、Ag / Pd ペーストに代えて CuO ペーストを加えた比較例である。なお CuO ペーストは、CuO 70 wt % に対し、ビヒクルを 30 wt % 添加したものである。試料 3 ~ 6 は、いずれもサーミスタペーストと Ag / Pd ペーストとを加えた本発明の実施例である。Ag / Pd ペーストの添加量が増えるにしたがって、 R_{25} , B_{25} 定数は共に低下する傾向にあるが、Ag / Pd ペーストの添加量が 10 ~ 30 wt % の範囲では B_{25} 定数は 3500 ~ 3600 の範囲で安定し、また、 125°C , 1000 時間での抵抗変化率は、2.6 ~ 3.2 の範囲内で安定していることがわかる。

【0031】

これに対し、Ag / Pd ペーストを添加しない試料 1 では R_{25} の値が極端に大きくなり、CuO ペーストを添加した試料 2 では、 R_{25} の値は小さくなるものの、 25°C , 1000 時間での抵抗変化率が極端に低下した。試料 2 では、CuO ペーストを僅か 5 wt % 添加したにすぎないものであるにもかかわらず、 25°C , 1000 時間での抵抗値が、13.8 % に達しているのが特徴的である。

【0032】

表 2 は、表 1 の試料 1 ~ 6 について、 125°C , 1000 時間での抵抗変化率を測定した例である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

【表 2】

試料 Ag/Pdペースト CuOペースト 125℃100hr%

1	0	0	1.6
2	0	5	14.6
3	10	0	2.0
4	20	0	3.6
5	30	0	4.2
6	40	0	0.4
7	0	10	18

10

【 0 0 3 4 】

表 2 に明らかなとおり、試料 2 は、125℃, 100 時間において、すでに他の試料に比べて極端に高い抵抗変化率を示している。なお、表 2 において、試料 7 は、Ag/Pd ペーストに代えて CuO ペーストを加え、しかもその添加量を 10 wt % とした例である。試料 2 のデータと比較して CuO ペーストの添加量が増すにしたがって、抵抗変化率が大幅に増大することが分かる。ちなみに試料 7 の R_{25} は 7.9 Ω, $B_{25/50}$ は 2940 K であった。

20

【 0 0 3 5 】

その理由は、必ずしも明かではないが、おそらく、CuO の酸化が進行したことによるものではないかと思われる。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、金属酸化物と、第 1 導電性物質と、第 2 導電性物質と、ガラス粉末とを含み、特に第 2 導電性物質に Ag/Pd 粉末を選定して、今までに得られなかった領域の低抵抗で、B 定数が 3000 K 以上の高い値を保ち、熱安定性に優れた厚膜サーミスタを提供できる効果を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の厚膜サーミスタ組成物を用いて形成された厚膜サーミスタの平面図である。

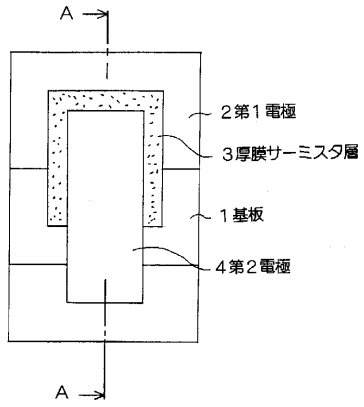
【図 2】同上 A - A 線縦断面図である。

【符号の説明】

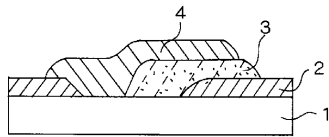
- 1 基板
- 2 第 1 電極
- 3 第 2 電極
- 4 厚膜サーミスタ層

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 実開昭56-108203(JP,U)
特開平05-217712(JP,A)
特開平05-135915(JP,A)
特開平05-135914(JP,A)
特開平09-050904(JP,A)
実開昭56-108204(JP,U)
特開平02-165602(JP,A)
特開平02-152203(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01C 7/02 - 7/22