

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-182260

(P2012-182260A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1C 7/04 (2006.01)	HO1C 7/04	5E028
HO1C 1/144 (2006.01)	HO1C 1/144	5E032
HO1C 17/28 (2006.01)	HO1C 17/28	5E034

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-43403 (P2011-43403)
 (22) 出願日 平成23年2月28日 (2011. 2. 28)

(71) 出願人 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100120396
 弁理士 杉浦 秀幸
 (72) 発明者 藤原 和崇
 茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
 テリアル株式会社中央研究所内
 Fターム(参考) 5E028 BB09 CA03 CA16 JA12 JB01
 5E032 BB09 CA13
 5E034 BA09 BB05 BC03 DC02

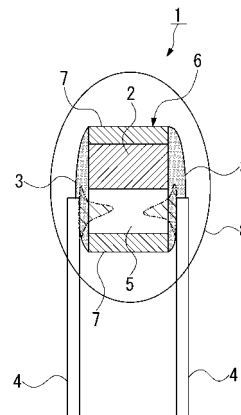
(54) 【発明の名称】 サーミスタ素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡易な製造工程で作製可能であると共に薄い電極であってもレーザー溶接の直接の熱影響を回避でき、所望のサーミスタ特性が得られるサーミスタ素子およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 チップ状のサーミスタ用金属酸化物焼結体2と、該サーミスタ用金属酸化物焼結体2の両端に形成された一対の端子電極3と、一対の端子電極3に接合された一対のリード線4とを備え、サーミスタ用金属酸化物焼結体2に絶縁体部5が接合されていると共に、一対の端子電極3が絶縁体部5上まで延在して形成され、リード線4が、端子電極3のうち絶縁体部5の直上部分でレーザー溶接されている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チップ状のサーミスタ用金属酸化物焼結体と、
 該サーミスタ用金属酸化物焼結体の両端に形成された一对の端子電極と、
 一对の前記端子電極に接合された一对のリード線とを備え、
 前記サーミスタ用金属酸化物焼結体に絶縁体部が接合されていると共に、前記一对の端子電極が前記絶縁体部上まで延在して形成され、
 前記リード線が、前記端子電極のうち前記絶縁体部の直上部分でレーザ溶接されていることを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のサーミスタ素子において、
 前記絶縁体部が、前記サーミスタ用金属酸化物焼結体に含有された絶縁性酸化物で形成されていることを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のサーミスタ素子において、
 前記サーミスタ用金属酸化物焼結体が、一般式： $(1 - z)(Y_{1 - y}La_y)(Cr_{1 - x}Mn_x)O_3 + zY_2O_3$ （ただし、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.8$ ）で示されるものであり、
 前記絶縁体部が、 Y_2O_3 で形成されていることを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のサーミスタ素子の製造方法であって、
 前記サーミスタ用金属酸化物焼結体となるサーミスタ原料粉末を含むスラリーで第 1 グリーンシートを成形する工程と、
 前記絶縁体部となる絶縁性原料粉末を含むスラリーで第 2 グリーンシートを成形する工程と、
 前記第 1 グリーンシートと前記第 2 グリーンシートとを積層して密着させ積層グリーンシートを作製する工程と、
 前記積層グリーンシートを焼成してサーミスタ層と絶縁体層とからなる積層焼結板とする工程と、
 前記積層焼結板を短冊状に切断して短冊状積層体とする工程と、
 前記短冊状積層体の切断面に端子電極となる電極層を形成する工程と、
 前記短冊状積層体を切断して両端に前記端子電極が形成されたチップ状積層体とする工程と、
 前記チップ状積層体の端子電極のうち前記絶縁体層の直上部分にリード線を配置した状態で該リード線上にレーザ光を照射して前記リード線と前記端子電極とをレーザ溶接で接合する工程とを有していることを特徴とするサーミスタ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば自動車関係等の温度計測に用いられるサーミスタ素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車エンジン周りの触媒温度や排気系温度等を計測する温度センサとして、サーミスタ温度センサが採用されている。このサーミスタ温度センサに用いられるサーミスタ素子は、例えば、上記自動車関連技術、情報機器、通信機器、医療用機器、住宅設備機器等の温度センサとして利用され、大きな負の温度係数を有する酸化物半導体の焼結体の素子を用いている。

【0003】

近年、低温から高温までの幅広い温度領域で測定可能なワイドレンジサーミスタ素子の

10

20

30

40

50

要求が増えている。このようなサーミスタ素子の一般的な形としてサーミスタウェハに端子電極を塗布形成し、そのウェハを切断しフレーク素子にした後、一对の端子電極にリード線を接合させ、サーミスタチップ部を絶縁被覆層でモールドするサーミスタ素子が使われている。

【0004】

電極線であるリード線との接合にあたっては、電極ペーストで固定することなどが主流であり、固着強度が弱いという問題があった。一方、固着強度向上が見込める代替接合技術としてレーザ溶接が候補となるが、レーザ溶接を用いてリード線と端子電極付きサーミスタとを直接接合するにあたり、単純にサーミスタフレーク上に電極膜を形成して端子電極とし、リード線を接合するとサーミスタ部分まで溶かす場合があり、その場合にはサーミスタ特性が変化してしまうなどの問題が発生した。

10

【0005】

これを回避する技術としては、従来、サーミスタ以外の部分にレーザ溶接を用いてリード線を接合するといった方法が提案されている。例えば、特許文献1には、電極膜上にパンプを形成し、そのパンプに引出線(リード線)をレーザ溶接した薄膜温度センサが提案されている。また、特許文献2には、リード線が、厚く成膜されたNiめっき層の途中までレーザ溶接された薄膜温度センサが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献1】特開2008-241566号公報

【特許文献2】特開2010-197163号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記従来技術には、以下の課題が残されている。

すなわち、薄膜サーミスタ技術を用いる場合、サーミスタ薄膜や電極のパターン形成などが必要であり、製造工程が煩雑になってしまう不都合がある。また、単純に熱影響を回避するために電極層を厚くするなどの対策は有効であるが、熱影響を回避するために電極を一様に厚くした場合には、フレーク素子などに加工する際に切断工程で電極がはがれるおそれもあり、歩留まりが低下する可能性がある。

30

【0008】

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、簡易な製造工程で作製可能であると共に薄い電極であってもレーザ溶接の直接の熱影響を回避でき、所望のサーミスタ特性が得られるサーミスタ素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、第1の発明のサーミスタ素子は、チップ状のサーミスタ用金属酸化物焼結体と、該サーミスタ用金属酸化物焼結体の両端に形成された一对の端子電極と、一对の前記端子電極に接合された一对のリード線とを備え、前記サーミスタ用金属酸化物焼結体に絶縁体部が接合されていると共に、前記一对の端子電極が前記絶縁体部上まで延在して形成され、前記リード線が、前記端子電極のうち前記絶縁体部の直上部分でレーザ溶接されていることを特徴とする。

40

【0010】

このサーミスタ素子では、サーミスタ用金属酸化物焼結体に絶縁体部が接合されていると共に、一对の端子電極が絶縁体部上まで延在して形成され、リード線が、端子電極のうち絶縁体部の直上部分でレーザ溶接されているので、レーザ溶接箇所がサーミスタ用金属酸化物焼結体の直上からずらしたダミー部である絶縁体部の直上になることで、電極が薄い場合であってもサーミスタ用金属酸化物焼結体への直接の熱影響を回避できる。また、互いに接合されたチップ状のサーミスタ用金属酸化物焼結体と絶縁体部とに端子電極を形

50

成するので、薄膜サーミスタ技術のような複数のパターン形成工程が不要である。

【0011】

また、第2の発明のサーミスタ素子は、第1の発明において、前記絶縁体部が、前記サーミスタ用金属酸化物焼結体に含有された絶縁性酸化物で形成されていることを特徴とする。

すなわち、このサーミスタ素子では、絶縁体部が、サーミスタ用金属酸化物焼結体に含有された絶縁性酸化物で形成されているので、サーミスタ用金属酸化物焼結体と絶縁体部とが互いに共通する絶縁性酸化物を含有することで良好な接合性を得ることができる。

【0012】

さらに、第3の発明のサーミスタ素子は、第2の発明において、前記サーミスタ用金属酸化物焼結体が、一般式： $(1 - z)(Y_{1-y}La_y)(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + zY_2O_3$ （ただし、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.8$ ）で示されるものであり、前記絶縁体部が、 Y_2O_3 で形成されていることを特徴とする。

このサーミスタ素子では、サーミスタ用金属酸化物焼結体が、一般式： $(1 - z)(Y_{1-y}La_y)(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + zY_2O_3$ （ただし、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.8$ ）で示されるものであるので、Cr、Mn系ペロブスカイト型酸化物としてAサイトにLaが配され、抵抗値変化に影響を及ぼす原因であるペロブスカイト型酸化物への酸素の出入りが少なくなると共に、絶縁体材料として添加された Y_2O_3 により、抵抗値変化率を抑制することができる。

【0013】

第4の発明のサーミスタ素子の製造方法は、第1から第3の発明のいずれかのサーミスタ素子を製造する方法であって、前記サーミスタ用金属酸化物焼結体となるサーミスタ原料粉末を含むスラリーで第1グリーンシートを成形する工程と、前記絶縁体部となる絶縁性原料粉末を含むスラリーで第2グリーンシートを成形する工程と、前記第1グリーンシートと前記第2グリーンシートとを積層して密着させ積層グリーンシートを作製する工程と、前記積層グリーンシートを焼成してサーミスタ層と絶縁体層とからなる積層焼結板とする工程と、前記積層焼結板を短冊状に切断して短冊状積層体とする工程と、前記短冊状積層体の切断面に端子電極となる電極層を形成する工程と、前記短冊状積層体を切断して両端に前記端子電極が形成されたチップ状積層体とする工程と、前記チップ状積層体の端子電極のうち前記絶縁体層の直上部分にリード線を配置した状態で該リード線上にレーザ光を照射して前記リード線と前記端子電極とをレーザ溶接で接合する工程とを有していることを特徴とする。

【0014】

すなわち、このサーミスタ素子の製造方法では、チップ状積層体の端子電極のうち絶縁体層の直上部分にリード線を配置した状態で該リード線上にレーザ光を照射してリード線と端子電極とをレーザ溶接で接合するので、端子電極が薄い場合であってもレーザ溶接の直接の熱影響は溶接箇所直下の絶縁体部のみ及びサーミスタ用金属酸化物焼結体への熱影響を回避することができる。また、サーミスタ用金属酸化物焼結体となる第1グリーンシートと絶縁体部となる第2グリーンシートとを積層して密着させ積層グリーンシートとし、これを焼成するので、サーミスタ用金属酸化物焼結体と絶縁体部とを容易に積層および接合できると共にそれぞれの厚さを高精度に制御することができ、高い生産性を得ることができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、以下の効果を奏する。

すなわち、本発明に係るサーミスタ素子およびその製造方法によれば、サーミスタ用金属酸化物焼結体に絶縁体部が接合されると共に、一对の端子電極が絶縁体部上まで延在して形成され、リード線が、端子電極のうち絶縁体部の直上部分でレーザ溶接されるので、電極が薄い場合であってもサーミスタ用金属酸化物焼結体への直接の熱影響を回避でき、所望のサーミスタ特性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係るサーミスタ素子およびその製造方法の一実施形態を示す断面図である。

【図2】本実施形態において、サーミスタ素子の製造方法を工程順に示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に係るサーミスタ素子およびその製造方法の一実施形態を、図1および図2を参照しながら説明する。なお、以下の説明に用いる図面では、各部材を認識可能又は認識容易な大きさとするために縮尺を適宜変更している。

10

【0018】

本実施形態のサーミスタ素子1は、図1に示すように、チップ状のサーミスタ用金属酸化物焼結体2と、該サーミスタ用金属酸化物焼結体2の両端に形成された一对の端子電極3と、一对の端子電極3に接合された一对のリード線4とを備え、サーミスタ用金属酸化物焼結体2に絶縁体部5が接合されていると共に、一对の端子電極3が絶縁体部5上まで延在して形成されている。

また、このサーミスタ素子1は、リード線4が、端子電極3のうち絶縁体部5の直上部分でレーザ溶接されている。

【0019】

上記サーミスタ用金属酸化物焼結体2は、 $La(Cr, Mn)O_3 + Y_2O_3$ であり、一般式： $(1 - z)(Y_{1-y}La_y)(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + zY_2O_3$ （ただし、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.8$ ）で示されるものが採用される。例えば、サーミスタ用金属酸化物焼結体2は、 $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3$ を50mol%と Y_2O_3 を50mol%とを混合焼結したものである。

20

【0020】

上記絶縁体部5は、 Y_2O_3 で形成されている。すなわち、上記絶縁体部5は、サーミスタ用金属酸化物焼結体2に含有された絶縁性酸化物で形成されている。この絶縁体部5は、サーミスタ用金属酸化物焼結体2に比べて十分に抵抗値が大きい絶縁性材料で形成されている。

これらサーミスタ用金属酸化物焼結体2と絶縁体部5とは、フレーク型サーミスタチップとしてチップ状積層体6を構成している。このチップ状積層体6は、6面を有するチップ状（チップ状にはブロック状も含む）とされている。

30

【0021】

なお、サーミスタ用金属酸化物焼結体2が、一般式： $(1 - z)(Y_{1-y}La_y)(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + zY_2O_3$ （ただし、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0 < z < 0.8$ ）で示されるものであるので、Cr, Mn系ペロブスカイト型酸化物としてAサイトにLaが配され、抵抗値変化に影響を及ぼす原因であるペロブスカイト型酸化物への酸素の出入りが少なくなると共に、絶縁体材料として添加された Y_2O_3 により、抵抗値変化率を抑制することができる。

【0022】

また、サーミスタ素子1の電気特性を示すパラメータであるB定数は、一般式： $(1 - z)(Y_{1-y}La_y)(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + zY_2O_3$ のx, y, z量を変えることによって調整する。ただし、例えば、B定数が小さくなると、抵抗値も小さくなるので、形状を変えて抵抗調節できない場合は、絶縁体材料を混合焼結し、抵抗値を上げる必要がある。本実施形態では、絶縁体材料を Y_2O_3 とするが、これを他の絶縁体材料、例えば、 ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , CeO_2 に変更しても構わない。その場合、絶縁体部5を構成する絶縁体材料も同様の材料に変更することが好ましい。

40

【0023】

上記リード線4は、電極線であって、ジュメット線（銅被覆ニッケル鋼線）、Pt線又はPtにRhが含有されている線、PtにIrが含有されている線等が採用される。

50

上記端子電極 3 としては、例えば Ag 電極などが採用される。

なお、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と絶縁体部 5 との端子電極 3 が形成されていない表面は、保護ガラス膜 7 で覆うことが好ましい。また、チップ状積層体 6 の周囲は、ガラス等の絶縁被覆材 8 で被覆されている。

【0024】

次に、本実施形態のサーミスタ素子 1 の製造方法について、図 2 を参照して説明する。

【0025】

本実施形態のサーミスタ素子 1 の製造方法は、図 2 に示すように、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 となるサーミスタ原料粉末を含むスラリーで第 1 グリーンシート 11 を成形する工程と、絶縁体部 5 となる絶縁性原料粉末を含むスラリーで第 2 グリーンシート 12 を成形する工程と、第 1 グリーンシート 11 と第 2 グリーンシート 12 とを積層して密着させ積層グリーンシート 13 を作製する工程と、積層グリーンシート 13 を焼成してサーミスタ層 14 と絶縁体層 15 とからなる積層焼結板 16 とする工程と、積層焼結板 16 を短冊状に切断して短冊状積層体 17 とする工程と、短冊状積層体 17 の切断面に端子電極 3 となる電極層 18 を形成する工程と、短冊状積層体 17 を切断して両端に端子電極 3 が形成されたチップ状積層体 6 とする工程と、チップ状積層体 6 の端子電極 3 のうち絶縁体層 15 の直上部分にリード線 4 を配置した状態で該リード線 4 上にレーザー光 L を照射してリード線 4 と端子電極 3 とをレーザー溶接で接合する工程とを有している。

10

【0026】

本製造方法をより具体的に以下に説明する。まず、サーミスタ原料粉末として、例えば La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 粉末を mol 比で 25 : 25 : 12.5 : 12.5 の比率で秤量後、ボールミルに入れ、Zr ボールと純水とを適量入れて約 24 時間混合を行う。取り出して乾燥させた後、1300 で 5 hr にて焼成し、 $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 + Y_2O_3$ 仮焼粉を得る。

20

【0027】

その後、Zr ボールと純水とを用いて $La(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O_3 + Y_2O_3$ 仮焼粉を粉砕した後、乾燥させる。このようにして得られた混合原料粉に、PVB、溶剤、分散剤および可塑剤を加えてボールミルで混合してスラリーを作製する。このスラリーをドクターブレード法により、図 2 の (a) に示すように、300 μm 厚の第 1 グリーンシート 11 に成形する。また、ダミー層である絶縁体層 15 の原料として Y_2O_3 粉末を前述の工程と同様にして第 2 グリーンシート 12 を成形する。

30

【0028】

次に、図 2 の (b) に示すように、第 1 グリーンシート 11 と第 2 グリーンシート 12 とを熱圧着プレスにて積層し、密着させた後、ISP (熱間静水圧プレス) で処理して積層グリーンシート 13 を得る。さらに、この積層グリーンシート 13 を 50 x 50 mm 角に切断し、脱バインダー処理を行った後、1600 で 5 時間焼成を行ってサーミスタ層 14 と絶縁体層 15 とからなる積層焼結板 16 を形成する。その後、積層焼結板 16 の両面を 100 μm 程度研磨し、平坦に加工する。

【0029】

その後、図 2 の (c) に示すように、積層焼結板 16 の両面に保護ガラスを印刷して乾燥後、850 で焼付けを行い保護ガラス膜 7 を形成する。さらに、ダイシングマシンで幅 0.3 mm の積層焼結板 16 を短冊状に切り出し、短冊状積層体 17 を作製する。次に、図 2 の (d) に示すように、短冊状積層体 17 の切断面であるサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と絶縁体部 5 とが露出している 2 面に Ag ペーストを塗布して乾燥させ、850 で焼成を行って端子電極 3 となる電極層 18 を形成する。

40

【0030】

次に、先ほど切断した方向とは垂直にダイシングマシンで短冊状積層体 17 を切断し、図 2 の (e) に示すように、フレーク型サーミスタチップであるチップ状積層体 6 を作製する。

このチップ状積層体 6 にリード線 4 を接続するため、まず、ジュメット線であるリード

50

線 4 を絶縁体部 5 の直上に配置し、Auペーストを用いて仮固定し乾燥を行う。

【0031】

この状態で絶縁体部 5 の中央部とリード線 4 と照射するレーザー光 L とが直線上に並ぶように配置し、図 2 の (f) に示すように、レーザー溶接を行う。このようにしてチップ状積層体 6 にリード線 4 が溶接される。なお、さらに耐環境性を向上させるために、周囲をガラス等の絶縁被覆材 8 で被覆することで、サーミスタ素子 1 が作製される。

作製されたサーミスタ素子 1 は、端子電極 3 とリード線 4 との接合が強固なままであると共に、図 1 中の二点鎖線で示すように、レーザー照射による熱影響はサーミスタ特性に影響のない絶縁体部 5 にのみ生じて、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 が直接的に影響を受けていないので、サーミスタ特性が変化することなく安定かつ高歩留な素子を得ることができる。

【0032】

このように本実施形態のサーミスタ素子 1 では、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 に絶縁体部 5 が接合されていると共に、一对の端子電極 3 が絶縁体部 5 上まで延在して形成され、リード線 4 が、端子電極 3 のうち絶縁体部 5 の直上部分でレーザー溶接されているので、レーザー溶接箇所がサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 の直上からずらしたダミー部である絶縁体部 5 の直上になることで、端子電極 3 が薄い場合であってもサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 への直接の熱影響を回避できる。

すなわち、製造時に、チップ状積層体 6 の端子電極 3 のうち絶縁体層 15 の直上部分にリード線 4 を配置した状態で該リード線 4 上にレーザー光 L を照射してリード線 4 と端子電極 3 とをレーザー溶接で接合するので、レーザー溶接の直接の熱影響は溶接箇所直下の絶縁体部 5 のみに及んでサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 への熱影響を回避することができる。

【0033】

また、互いに接合されたチップ状のサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と絶縁体部 5 とに端子電極 3 を形成するので、薄膜サーミスタ技術のような複数のパターン形成工程が不要である。

また、絶縁体部 5 が、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 に含有された絶縁性酸化物で形成されているので、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と絶縁体部 5 とが互いに共通する絶縁性酸化物を含有することで良好な接合性を得ることができる。

【0034】

さらに、製造時には、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 となる第 1 グリーンシート 11 と絶縁体部 5 となる第 2 グリーンシート 12 とを積層して密着させ積層グリーンシート 13 とし、これを焼成するので、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と絶縁体部 5 とを容易に積層および接合できると共にそれぞれの厚さを高精度に制御することができ、高い生産性を得ることができる。

【0035】

なお、本発明の技術範囲は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

【符号の説明】

【0036】

1 ...サーミスタ素子、2 ...サーミスタ用金属酸化物焼結体、3 ...端子電極、4 ...リード線、5 ...絶縁体部、6 ...チップ状積層体、11 ...第 1 グリーンシート、12 ...第 2 グリーンシート、13 ...積層グリーンシート、14 ...サーミスタ層、15 ...絶縁体層、16 ...積層焼結板、17 ...短冊状積層体、18 ...電極層、L ...レーザー光

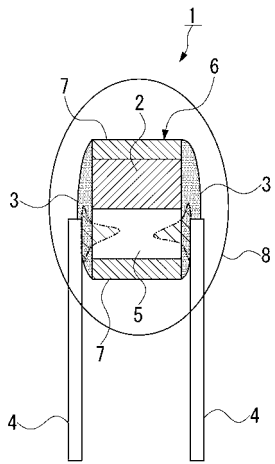
10

20

30

40

【 図 1 】



【 図 2 】

