

(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
2011年10月13日(13.10.2011)

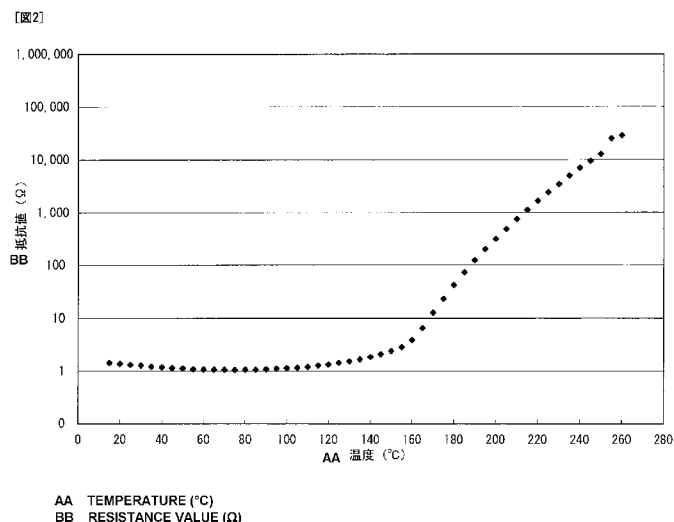
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/126040 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 7/02 (2006.01) H01B 3/12 (2006.01)
C04B 35/468 (2006.01) H01L 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058681
- (22) 国際出願日: 2011年4月6日(06.04.2011)
- (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 2010-089758 2010年4月8日(08.04.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社(Hitachi Metals, Ltd.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 島田 武司(SHIMADA Takeshi). 猪野 健太郎(INO Kentaro). 木田 年紀(KIDA Toshiki).
- (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.
- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))
- (74) 代理人: 内藤 照雄(NAITO Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(54) Title: PTC ELEMENT AND HEATING-ELEMENT MODULE

(54) 発明の名称: PTC素子と発熱体モジュール



(57) Abstract: Disclosed is a PTC element that can be made thinner, using a lead-free semiconductor ceramic composition. This is achieved with a PTC element comprised of at least two metal electrodes, and a BaTiO₃ system semiconductor ceramic composition arranged in between the electrodes, and wherein the semiconductor ceramic composition has a portion of barium in the Ba-TiO₃ system substituted by Bi-Na and a semiconductorized element, has holes formed on bismuth sites by making at least a portion of the bismuth deficient, and has oxygen defects formed on the crystal thereof. Since the PTCR characteristic within the semiconductor ceramic composition is very weak in comparison to the PTCR characteristic at the interface between the semiconductor ceramic composition and the electrodes, so as to be able to be ignored, the PTC element can be made thinner.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/126040 A1



Pbフリーの半導体磁器組成物を用いて薄型化が可能なPTC素子を提供することを目的とする。少なくとも2つの金属電極と、電極の間に配置されたBaTiO₃系半導体磁器組成物とを有するPTC素子であって、半導体磁器組成物は、BaTiO₃系のBaの一部がBi-Naと半導体化元素で置換され、少なくともBiの一部を欠乏させることによってBiサイトに空孔が形成されて、その結晶に酸素欠陥が形成されたPTC素子により実現される。半導体磁器組成物内部のPTCR特性が半導体磁器組成物と電極との間の界面におけるPTCR特性と比較して無視できるほど小さいため、PTC素子を薄肉化することができる。

明 細 書

発明の名称： P T C素子と発熱体モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、P T C (Positive Temperature Coefficient) サーミスタ、P T C ヒータ、P T C スイッチ、温度検知器などに用いられる、正の抵抗温度係数を有する半導体磁器組成物を有するP T C素子と、これを用いた発熱体モジュールに関する。

背景技術

[0002] 従来より、正の抵抗温度係数を有する半導体磁器組成物として、特許文献1記載のものが知られている。このような半導体磁器組成物は、キュリー点以上の高温になると急激に抵抗値が増大する特性を有するので、P T C サーミスタ、P T C ヒータ、P T C スイッチ、温度検知器などに用いられる。

[0003] 現在、実用に供されているP T C R (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 特性を有する半導体磁器組成物は、P bを含むので環境汚染の虞があり、P bフリーの半導体磁器組成物およびこれを用いたP T C素子が望まれていた。また、軽量薄型であることは世の趨勢であるし、電気自動車など高電圧制御系での用途では薄型で、且つ耐電圧性が高いP T C素子が望まれている。

[0004] 特許文献1：日本国特公昭48-27556号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] そこで、本発明者らは、様々なP bフリーの半導体磁器組成物を作製してその特性を評価したところ、P b含有およびP b非含有を問わず従来の半導体磁器組成物は結晶粒界のショットキー障壁に起因してP T C R特性が発現するところ、特定の組成及び特定の欠陥を有する半導体磁器組成物は電極と半導体磁器組成物との界面におけるショットキー障壁に起因してP T C R特性が発現することを見出した。このような電極と半導体磁器組成物との界面

におけるショットキー障壁によってPTCR特性が発現する物質は、材料形状、特に、厚さに対して耐電圧が変化しないことから、素子形状の自由度が大きくなり、様々な形状に加工して様々な装置に応用できることを見出し、本発明を実現した。

そこで本発明は、Pbフリーの半導体磁器組成物を用いて薄型で、且つ耐電圧性に優れたPTC素子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

[0006] 本発明によれば、上記目的を達成するために以下が提供される。

(1) 少なくとも2つの金属電極と、前記電極の間に配置されたBaTiO₃系半導体磁器組成物とを有するPTC素子であって、

前記半導体磁器組成物は、BaTiO₃系のBaの一部がBi-Naと半導体化元素で置換され、少なくともBiサイトに空孔が形成されて、その結晶に酸素欠陥が形成されていることを特徴とするPTC素子。

(2) 前記Biの空孔率がBiサイトに対して5%より大きく、75%以下であることを特徴とする(1)のPTC素子。

(3) 前記酸素欠陥がOサイトに対して10ppm以下であることを特徴とする(1)または(2)のPTC素子。

(4) 前記BiサイトのほかにNaサイトにも空孔が形成されており、当該Naの空孔率がNaサイトに対して0%より大きく、60%以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかのPTC素子。

(5) 前記BiサイトのほかにBaサイトにも空孔が形成されており、当該Baの空孔率がBaサイトに対して0%より大きく、4%以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかのPTC素子。

(6) 少なくとも2つの金属電極と、前記電極の間に配置されたBaTiO₃系半導体磁器組成物とを有するPTC素子であって、

前記半導体磁器組成物は、BaTiO₃系のBaの一部がBi-Naと半導体化元素で置換され、少なくともBiサイトに空孔が形成されて、その結晶に酸素欠陥が形成されたものであり、

前記金属電極と半導体磁器組成物との間の界面近傍に空乏層が存在することを特徴とする PTC 素子。

(7) 前記金属電極と半導体磁器組成物との間の界面から $2\mu\text{m}$ 以内に空乏層があることを特徴とする (6) の PTC 素子。また、前記空乏層の幅は $0.04\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ であってもよい。

(8) 前記電極と、前記半導体磁器組成物とを積層させてなることを特徴とする (1) ~ (7) のいずれかの PTC 素子。

(9) (1) ~ (8) のいずれかの PTC 素子と、前記 PTC 素子に設けられた電力供給電極とを備えることを特徴とする発熱体モジュール。

発明の効果

[0007] 本発明の PTC 素子によれば、半導体磁器組成物と電極との間の界面における抵抗成分によって PTCR 特性を発現する PTC 素子可以实现できる。つまり、本発明の PTC 素子の PTCR 特性は半導体磁器組成物と電極との間の界面の抵抗成分によって決定され、従来の組成物内部の結晶粒界の抵抗成分で決定される半導体磁器組成物と異なり、厚みの大きさによって抵抗値およびジャンプ特性が定まることがなく、薄い PTC 素子でも耐電圧の高いものが得られる。したがって、所定の抵抗値を得るために肉厚を大きくする必要がないので、高耐電圧でありながら薄型の PTC 素子を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] 本発明の半導体磁器組成物の温度と厚みと抵抗値との関係を示すグラフである。

[図2] 本発明の半導体磁器組成物の温度と、厚み 0 の時の抵抗値との関係を示すグラフである。

[図3] 比較例に係る Pb 含有半導体磁器組成物の温度と厚みと抵抗値との関係を示すグラフである。

[図4] Pb 含有半導体磁器組成物のジャンプ特性が発現する箇所を示す模式図である。

[図5]本発明に係る半導体磁器組成物のジャンプ特性が発現する箇所を示す模式図である。

[図6]本発明の半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図7]本発明の半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図8]本発明の半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図9]本発明の半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図10]本発明の半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

。

[図11]本発明の積層構造のP T C素子を示す模式図である。

[図12]本発明の複数層の電極を備えた半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図13]本発明の複数層の電極を備えた半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図14]本発明の複数層の電極を備えた半導体磁器組成物の温度と抵抗値の関係を示すグラフである。

[図15]本発明のP T C素子の表面の電気容量を走査型容量顕微鏡で調べたS C M写真である。

[図16]図15をトレースし、空乏層の密度を3段階に分けて示した模式図である。

[図17]本発明の発熱体モジュールを用いた加熱装置30を示す模式図である。

。

[図18]本発明の変形例に係る発熱体モジュール12を一部を切り欠いて示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明に係るP T C素子は、複数の電極とその電極の間に挟まれて配置されたB a T i O₃系半導体磁器組成物とを有するP T C素子であって、半導体磁器組成物と電極との間の界面近傍における抵抗成分によってP T C R特性を発現するものである。このような半導体磁器組成物と電極との間の界面近

傍における抵抗成分によってPTCR特性が発現される半導体磁器組成物は、 $BaTiO_3$ 系半導体磁器組成物中のBaの一部がBi-Naと半導体化元素で置換され、少なくともBiの一部を欠乏させることによってBiサイトに空孔が形成されて、その結晶に酸素欠陥が形成されたものである。

[0010] Biサイトの空孔率が界面の準位濃度と関連が強く、PTCR特性に影響を与えていると考えられるので、Biの空孔率はBiサイトに対して5%より大きく、75%以下であることが好ましい。その理由は、Biの空孔率が5%以下になると電極とPTC素子との間の界面にショットキー障壁が無くなりジャンプし難く、75%を超えるとポアが増加（密度が低下）して室温抵抗が上昇し評価自体でき難くなるからである。室温比抵抗 $70\Omega\text{cm}$ 程度の補助ヒータ用ならばBiの空孔率は10%より大きく、およそ35%以下が好ましい。10%以下ではジャンプが減少し、35%を超えると室温抵抗が上昇し始めるからである。このようにBiの空孔率を制御することで酸素欠陥をOサイトに対して10ppm以下とすることが好ましい。酸素欠陥が10ppmを超えるとキャリア電子が欠陥準位を通りジャンプ特性が減少するからである。

[0011] また、BiサイトのほかにBaサイト、Naサイトの両方あるいは一方にも空孔が形成されており、この場合、Baの空孔率がBaサイトに対して0%より大きく4%以下であり、Naの空孔率がNaサイトに対して0%より大きく60%以下であることが好ましい。その理由は、Baの空孔率が4%を超えると異相が増えて半導体化が困難になるからであり、3%以下がさらに好ましい。Naの空孔率については60%を超えると異相が増えて室温抵抗が上昇するからであり、40%以下がさらに好ましい。

[0012] 以下に本発明に係るPTC素子に用いる $BaTiO_3$ 系半導体磁器組成物の製法の一例を説明する。

[0013] まず、 $(BaQ)TiO_3$ 仮焼粉（Qは半導体化元素）を用意する。 $BaCO_3$ 、 TiO_2 と半導体化元素の原料粉末、例えば、 La_2O_3 を混合して混合原料粉末を作製し、仮焼する。仮焼温度は $900^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の範囲が好

ましく、仮焼き時間は0.5時間以上が好ましい。仮焼き温度が900℃未満あるいは仮焼き時間が0.5時間未満では(BaQ)TiO₃が完全に形成されず、未反応のBaOが雰囲気中及び混合媒体の水分と反応し、組成ずれの原因となるため好ましくない。また、仮焼き温度が1300℃を超えると、仮焼粉中に焼結粒が生じ、後に混合する(Bi-Na)TiO₃仮焼粉との固溶の妨げとなるため好ましくない。また、同様にBaCO₃、TiO₂と半導体化元素のNb₂O₅を混合して、Ba(TiM)O₃(MはNb、Ta、Sbのうち何れかの半導体化元素)を用意してもよい。なお、これらの工程で得られた仮焼粉をBT仮焼粉と称する。

[0014] 次に、(Bi-Na)TiO₃仮焼粉を用意する。原料粉末となるNa₂CO₃、Bi₂O₃、TiO₂を混合して混合原料粉末を作製し、仮焼きする。ここで、Biの空孔率を制御するためにNa₂CO₃、Bi₂O₃を化学量論組成からずらして配合することを行う。さらに化学量論のコントロールだけでは結晶構造の維持ができないので、仮焼き時間と温度も制御する。例えば、Biを亜化学量論組成で配合するとBi空孔率は大きくなり、Naも化学量論組成よりも少なめに配合するとNa空孔率は大きくなる。仮焼き時間については、800℃で2時間を基準として例えば4時間にするとBi空孔率は1.1～1.2倍程度になる。温度を900℃にすると1.6倍程度となる。

[0015] Bi₂O₃は、これらの原料粉の中では融点が約820℃と最も低いので焼成による揮散がより生じ易い。そこでBiが成るべく揮散しないで、かつNaの過反応が無いように仮焼き温度は700℃～950℃の範囲が好ましく、仮焼き時間は0.5～10時間が好ましい。仮焼き温度が700℃未満あるいは仮焼き時間が0.5時間未満では未反応のNaOが雰囲気中の水分、あるいは湿式混合の場合はその溶媒と反応し、組成ずれや特性のバラツキを生じさせるため好ましくない。また、仮焼き温度が950℃を超えるか、あるいは仮焼き時間が10時間を超えると、Biの揮散が進み、組成ずれを起こし、異相の生成が促進されるため好ましくない。なお、この工程で得られた仮焼粉をBNT仮焼粉と称する。

- [0016] なお、上記のB T 仮焼粉を用意する工程における仮焼き温度（900℃～1300℃）と、B N T 仮焼粉を用意する工程における仮焼き温度（700℃～950℃）は、用途に応じて適宜最適温度を選定する。例えば、B N T の仮焼き温度は、B i の揮散を抑制しつつ反応を充分に行うために、仮焼き時間を調整するなどして比較的低温で行うことが好ましい。また、B N T の仮焼き温度は、B T の仮焼き温度よりも低く設定することが好ましい。
- [0017] 上述のB T 仮焼粉を用意する工程と、B N T 仮焼粉を用意する工程とは別々に行う（分割仮焼法）。これにより、仮焼き工程におけるB N T のB i の揮散を抑制し、B i -N a の組成ずれを防止して異相の生成を抑制できるので、室温比抵抗をさらに低下させるとともに、キュリー温度のバラツキを抑制した半導体磁器組成物を実現することができる。なお、B a の空孔率を制御するためには、B i やN a の場合と同様に化学量論組成からずらして配合する手段をとっても良いが、B a は仮焼過程でほとんど揮散しないので、下記するB T 仮焼粉とB N T 仮焼粉を混合する時に混合媒体にB a を溶解させることで行っても良い。
- [0018] 各々の仮焼粉を用意する工程においては、原料粉末の混合の際に、原料粉末の粒度に応じて粉砕を施しても良い。また、混合、粉砕は純水やエタノールを用いた湿式混合・粉砕または乾式混合・粉砕のいずれでもよいが、乾式混合・粉砕によると組成ずれをより防止することができるので好ましい。なお、原料粉末として、B a C O₃、N a₂ C O₃、T i O₂を例としてあげたが、その他のB a 化合物、N a 化合物などを用いても本発明の効果を損なうことはない。
- [0019] 上述のようにB T 仮焼粉とB N T 仮焼粉とを別々に用意した後、各仮焼粉を所定量に配合した後、混合する。混合は、純水やエタノールを用いた湿式混合又は乾式混合のいずれでもよいが、乾式混合を行うと、組成ずれをより防止できるので好ましい。また、仮焼粉の粒度に応じて、混合の後粉砕、あるいは混合と粉砕とを同時に行ってもよい。混合、粉砕後の混合仮焼粉の平均粒度は、0.6 μm～1.5 μmが好ましい。

- [0020] B T 仮焼粉と B N T 仮焼粉とを混合する工程により得られた混合仮焼粉を適宜の成形手段によって成形する。成形前に必要に応じて粉碎粉を造粒装置によって造粒してもよい。成形後の成形体密度は $2 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。
- [0021] B N T 仮焼粉の融点は 1250°C 以上となり高い値で安定するので、B T 仮焼粉と混合してもより高い温度で焼成が可能となる。分割仮焼法の利点の一つは、B i の揮散と N a の過反応を抑え、秤量値に対し B i - N a の組成ずれの小さい B N T 仮焼粉にして用いることにある。
- [0022] 焼結は、大気中または還元雰囲気中、あるいは低酸素濃度の不活性ガス雰囲気中で、焼結温度 $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 、焼結時間 2 時間 $\sim$ 6 時間で行う。なお、成形前に造粒を行った場合は、焼結前に $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で脱バインダー処理を行うことが好ましい。
- [0023] 本発明において対象とする B a T i O₃ 系の半導体磁器組成物においては、B a T i O₃ の B a の一部を B i - N a で置換し、更に半導体化元素を添加して原子価制御を行う。以下の実施態様においては、B a T i O₃ に半導体化元素 Q を添加し、(B a Q) T i O₃ 仮焼粉となす。
- [0024] 半導体化元素 Q としては、L a、D y、E u、G d、Y の少なくとも一種が好ましい。得られる半導体磁器組成物は組成式 $[(\text{B i} - \text{N a})_x (\text{B a}_{1-y} \text{Q}_y)_{1-x}] \text{T i O}_3$ であり、x、y は $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.02$ を満足する。
- [0025] 上記組成物 $[(\text{B i} - \text{N a})_x (\text{B a}_{1-y} \text{Q}_y)_{1-x}] \text{T i O}_3$ で表される半導体磁器組成物において、半導体化元素 Q として L a、D y、E u、G d、Y の中でも L a が特に好ましい。組成中、x は B i + N a の成分範囲を示し、 $0 < x \leq 0.2$ が好ましい。x が 0 ではキュリー温度を高温側へシフトすることができず、0.2 を超えると室温比抵抗が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ に近づき、P T C ヒータなどに適用することが困難となる。
- [0026] また、組成式中、y は Q の成分範囲を示し、 $0 < y \leq 0.02$ が好ましい。y が 0 では組成物が半導体化せず、0.02 を超えると室温比抵抗が大きくなるためである。この y の値を変化させて、原子価制御を行うのであるが

、Baの一部をBi-Naで置換した系において、3価の陽イオンを半導体化元素として添加すると、半導体化の効果が1価のNaイオンの存在のために低下し、室温比抵抗が高くなるという問題がある。従って、より好ましい範囲は $0.002 \leq y \leq 0.02$ である。なお、上記 $0.002 \leq y \leq 0.02$ はmol%表記では0.2mol%～2.0mol%となる。

[0027] 上述した製造方法によって、組成式が $[(Bi-Na)_x(Ba_{1-y}Q_y)_{1-x}]TiO_3$ (QはLa、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種、x、yが $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.02$ を満足する半導体磁器組成物を得ることができる。これらの半導体磁器組成物は、環境汚染を引き起こすPbを使用することなく、キュリー温度を上昇させることができ、更に室温比抵抗を低下することができる。

[0028] なお、BaTiO₃のBaの一部をBi-Naで置換した半導体磁器組成物としては、半導体化元素MをNb、Ta、Sbとし、組成式を $[(Bi-Na)_xBa_{1-x}][Ti_{1-z}M_z]O_3$ (但し、MはNb、Ta、Sbのうち少なくとも一種)と表し、前記x、zが、 $0 < x \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.005$ を満足する組成物を用いても良い。この場合も下記するようにBNT仮焼粉について化学量論組成からずらして配合する手段をとって本発明を実施することができる。

<実施例>

[0029] 上記製法により半導体化元素としてLaを用い、実際に組成 $\{(Ba_{0.994}La_{0.006})_{0.92}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.08}\}TiO_{3-\delta}$ (x=0.08、y=0.006)の試料を作製し、評価を行った。以下にその詳細を述べる。

[0030] BaCO₃、TiO₂、La₂O₃の原料粉末を準備し、 $(Ba_{0.994}La_{0.006})TiO_3$ となるようにこれらの原料粉末を配合した。配合した原料粉末を純水で混合し、混合原料粉末を900℃で4時間大気中で仮焼して、BT仮焼粉を得た。

[0031] またBi₂O₃、Na₂CO₃、TiO₂の原料粉末を準備し、 $(Bi_{0.5-\gamma}Na_{0.5-\eta})TiO_3$ のうちγを0.05、ηを0.002となるように配合し

、乾式混合機により混合した。得られた混合原料粉末を、 800°C で、2時間大気中で仮焼し、BNT仮焼粉を用意した。

[0032] 得られたBT仮焼粉とBNT仮焼粉を、モル比で約92：8の割合で配合し、純水を媒体としてポットミルによりこれら仮焼粉の中心粒径が $0.5\sim 2.0\mu\text{m}$ になるまで混合、粉碎した。この時、BT仮焼粉中のBaを所定量減少させるために、BT仮焼粉30kgを100l中の純水中で6時間ボールミル混合し、Baを純水中へ溶解させ、その後12時間放置した。なお、さらに多量のBaを溶解させる場合はポットミルで攪拌して含有量を調整する。このとき、BT仮焼粉の粒径を保つためボールミルメディアは入れない。

[0033] この粉碎・調整工程の後、熱風乾燥機でBT仮焼粉とBNT仮焼粉との混合粉末を乾燥した。この混合・調整された混合粉末にPVA（ポリビニルアルコール）を添加してスラリーとして混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス機で成形し、成形体を 700°C で脱バインダー後、窒素中にて焼結して焼結体を得た。以上の焼結体におけるBi、Na、Baの空孔率は、それぞれBiサイトに対して18.4%、Naサイトに対して6.3%、Baサイトに対して2.5%であった。また、酸素欠陥はOサイトに対して1ppmであった。

[0034] 得られた焼結体からそれぞれ $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1.00\text{mm}$ 、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.75\text{mm}$ 、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 、 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 0.25\text{mm}$ の4つの板状試験片を作製した。この試験片の両端面に、スクリーン印刷法によりオーミック電極として銀亜鉛電極を、その上にカバー電極として銀電極を夫々焼き付けて形成して本発明に係るPTC素子を作製した。

[0035] <厚さ・抵抗値特性>

作製したPTC素子を 14°C から 256°C まで加熱し、両電極間の抵抗値を4端子法で測定し、抵抗値の温度変化を測定した。その結果を図1に示す。

[0036] 図1からは、厚みと抵抗値とは線形の関係が成立することが読み取れるので、近似直線を図1に導入できる。この近似直線を $R = a(T) \cdot \Delta t + R_0(T)$ と表すと (Δt : 厚み、 R : PTC素子の抵抗値、 a : 温度 T の関数)、理論上、厚み Δt が0の時の抵抗値 $R_0(T)$ を各温度で算出することができる。また、この厚み0の時の抵抗値 $R_0(T)$ は温度に依存することも読み取れる。そこでこの厚み0の時の抵抗値 $R_0(T)$ を温度毎にプロットしたものが図2である。

[0037] 図2のように、本発明のPTC素子によれば、理論上厚み0の時に所定温度(本例では160℃近辺)から抵抗値が急激に上昇するPTCR特性が発現することがわかる。なお、厚み0の時の抵抗値 $R_0(T)$ は、半導体磁器組成物内部ではなく、半導体磁器組成物と電極との界面に生じる抵抗成分によるものと考えられる。この考察は、Pb含有半導体磁器組成物における厚みと抵抗値との関係を示す図3と比較して確かめることができる。

[0038] 図3はPb含有半導体磁器組成物を有するPTC素子の温度と抵抗値との関係を示したものである。具体的には、Pb含有半導体磁器組成物($\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.06}\text{Pb}_{0.17}\text{TiO}_3$)から上記と同様に10mm×10mm×1.00mm、10mm×10mm×0.75mm、10mm×10mm×0.5mm、10mm×10mm×0.25mmの板状試験片を用意し、その両端面に同様の電極を形成してPTC素子を作製し、図1と同様のグラフを作成した。図3においても厚みと抵抗値との間に線形の関係が成立して近似直線を導入できるが、図1の本発明のPTC素子とは異なり、厚み0の時の抵抗値は温度によらずに0のままである。なお、本発明とは別のPbフリーの半導体磁器組成物も図3と同様の温度と抵抗値の関係の有すると考えられる。

[0039] 以上の図1、図3の比較から、Pbを含有する半導体磁器組成物は厚みが増すほど抵抗値が増加するので、半導体磁器組成物内部でジャンプ特性が発現されることがわかる。このことは、半導体磁器組成物内部の結晶粒界でジャンプ特性が発現されていることと符合する。一方、本発明に係るPTC素子においては、半導体磁器組成物の厚みが0の時に抵抗値 $R_0(T)$ が存在

すると想定されるため特異な現象を示している。この現象は、結晶粒界に形成されたショットキー障壁によるメカニズムではジャンプ特性の説明がつかない。

[0040] 以上の図 1, 3 の比較より、本発明者は Pb 含有半導体磁器組成物と本願の半導体磁器組成物は図 4, 5 に示すようにジャンプ特性の発現する領域が異なると考えた。

[0041] 図 4 の (a) は複数の結晶粒からなる Pb 含有半導体磁器組成物が一對の電極に挟まれた状態を示す模式図であり、図 4 の (b) は図 4 の (a) 中の直線 X-X 上のエネルギーポテンシャル E を示す模式図である。図 4 の (b) 中の曲線 a は室温でのエネルギーポテンシャルを示し、曲線 b は 200℃でのエネルギーポテンシャルを示す。

[0042] 図 5 の (a) は複数の結晶粒からなる本発明の半導体磁器組成物が一對の電極に挟まれた状態を示す模式図であり、図 5 の (b) は図 5 の (a) 中の直線 Y-Y 上のエネルギーポテンシャル E を示す模式図である。図 5 の (b) 中の曲線 c は室温でのエネルギーポテンシャルを示し、曲線 d は 200℃でのエネルギーポテンシャルを示す。また、図 5 の (b) 中の w は電極と半導体磁器組成物との界面においてショットキー障壁を示す領域の幅を示す。

[0043] 図 4 の (b) に示すように、本発明ではない半導体磁器組成物においては、電極間に多数の結晶粒界が存在し、その結晶粒界毎に室温と 200℃とでエネルギーポテンシャルが大きく異なるジャンプ特性を示す。したがって、Pb 含有半導体磁器組成物の電極間の厚みが大きくなるほどジャンプ特性が大きくなり、抵抗値も増加する。なお、このように結晶粒界で温度が上昇すると室温とのエネルギーポテンシャルの差が大きくなる現象は Pb を含有しない従来の半導体磁器組成物においても同様と考えられる。

[0044] これに対し、図 5 の (b) に示すように、本発明の半導体磁器組成物においては、電極と半導体磁器組成物の界面でショットキー障壁が生じ、室温と 200℃でエネルギーポテンシャルが大きく異なるジャンプ特性を示す。このモデルによれば厚みが限りなく 0 に近づいても、電極と半導体磁器組成物と

の間に界面があればエネルギーポテンシャルが生じるので、上記の厚み0の時にも抵抗値が0にならない時の説明ができる。したがって、本発明の半導体磁器組成物においては図5の(b)に示す電極と半導体磁器組成物との界面でジャンプ特性が発現するので、ジャンプ特性は厚みに左右されず、半導体磁器組成物の組成や電極によって影響されることになると考えた。なお、ショットキー障壁が発生する電極と半導体磁器組成物との界面とは、厚みのない界面そのものを言うのではなく、電極から半導体磁器組成物に向かう深さ方向の幅 w （例えば、 $2\mu\text{m}$ 以下）の領域をいう。

[0045] また、本発明では半導体磁器組成物内部の結晶粒界にもエネルギーポテンシャルが生じているものの、半導体磁器組成物と電極との間の界面におけるエネルギーポテンシャルと比較して小さいため、半導体磁器組成物中のジャンプ特性は半導体磁器組成物と電極との間の界面に支配されていると考えてよい。

[0046] <電極の種類>

そこで、本発明の発明者は、電極を構成する金属の種類を変えた時にジャンプ特性も変化すれば上記モデルの妥当性が証明され则认为、金属の種類を変えて上記の抵抗値 $R_0(T)$ を調べたものが図6～図10である。図6～図10は、図1, 3で測定したPTC素子のうち、 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1.00\text{mm}$ のPTC素子について、各温度での厚みが0の時の抵抗値 $R_0(T)$ を算出して、温度と厚み0の抵抗値 $R_0(T)$ の関係を示している。

[0047] なお、図6で測定したPTC素子は、オーミック電極としてニッケル電極を、その上にカバー電極として銀電極を夫々スパッタリングで形成し、その後大気中で 300°C 、2時間の熱処理を施したものである。

図7で測定したPTC素子は、カバー電極としての銀電極とオーミック電極としてのニッケル電極をスパッタリングで形成し、その後酸素中で 300°C 、3時間の熱処理を施したものである。

図8で測定したPTC素子は、カバー電極としての銀電極とオーミック電極としてのニッケル電極とをスパッタリングで形成し、熱処理を行わなかつ

たものである。

図9で測定したPTC素子は、カバー電極としてのチタン電極とオーミック電極としての銅電極とをスパッタリングで形成し、大気中で300℃、5時間の熱処理を施したものである。

図10で測定したPTC素子は、カバー電極としてのニッケル電極とオーミック電極としてのチタン電極とをスパッタリングで形成し、大気中で300℃、5時間の熱処理を施したものである。

[0048] 図3、及び図6～図10から、本発明に係るPTC素子によれば、いずれの種類の金属を電極に用いても、温度による抵抗値のジャンプ特性が発現していることが確認できる。また、金属の種類や形成方法によってジャンプ特性が変化することが確認できる。したがって、本発明に係るPTC素子では、半導体磁器組成物と金属との界面でジャンプ特性が発現していることが分かる。

[0049] <多層電極構造>

さらに、半導体磁器組成物と金属電極との界面で抵抗成分が発生していることから、中間層電極を設けて界面を増やした場合の室温比抵抗 ρ_{25} 、キュリー温度 T_{sc} 、抵抗温度係数 α について測定した。なお、半導体磁器組成物の抵抗測定値から材料中の抵抗値（全体の抵抗値）と、電極と材料の界面での抵抗値（厚み0の時の抵抗値 $R_0(T)$ ）とを分離し、界面の抵抗値が室温における界面の抵抗値の2倍となったときの温度を便宜的にキュリー温度 T_{sc} とした。

[0050] 表1は、上述の図1、図2で用いたPTC素子を用い、図11の如く、同じ厚みのPTC素子を夫々1～4個積層させて、積層されたPTC素子の室温比抵抗 ρ_{25} 、キュリー温度 T_{sc} 、抵抗温度係数 α について測定したものである。なお、積層されたPTC素子において、PTC素子の一方の面には正極電極を、他方の面には負極電極を印刷形成し、積層体の端面に面した正電極同士また負電極同士を外部電極で接続した櫛歯状の電極構造を形成した。図11ではシート状の試験片を3層積層させ、正極電極及び負極電極に銀

及び亜鉛を用いている。なお、シート材の厚さは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度を用いることができる。厚さが $20 \mu\text{m}$ よりも小さいと、焼成時に電極と材料の化学反応が進み特性が変化してしまうために好ましくない。 $20 \mu\text{m}$ 以上であれば数 $100 \mu\text{m}$ のシートは従来のドクターブレード法などで作製できる。なお、本測定に用いた半導体磁器組成物はBa空孔率 2.21% 、Na空孔率 6.44% 、Bi空孔率 18.01% 、酸素欠陥 1 ppm のものを用いた。

[0051] 抵抗温度係数 α は次式により求めた。

$$\alpha = (\ln R_2 - \ln R_1) \times 100 / (T_2 - T_1)$$

T_1 はキュリー温度 T_{sc} を超えて比抵抗が室温比抵抗 ρ_{25} の2倍になる温度、 T_2 は最大比抵抗を示す温度、 R_1 、 R_2 はそれぞれ温度 T_1 、 T_2 の時の抵抗値である。この抵抗温度係数 α は、ジャンプの前後でどれくらい抵抗値が増加したかを示す指標であり、数値が大きいほどジャンプ特性に優れていることを示す。

[0052] [表1]

素子積層数	ρ_{25} (Ωcm)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	抵抗温度係数 ($\%/^{\circ}\text{C}$)
1	45.0	166.2	7.6
2	49.1	171.3	7.9
3	61.2	160.7	9.1
4	98.7	165.4	12.2

[0053] 表1より、積層数の増加と共に、室温比抵抗 ρ_{25} 、抵抗温度係数 α が増加することがわかる。したがって、界面近傍に高い抵抗値を示すという本発明の特有の効果から、本発明に係る半導体磁器組成物を用いれば、半導体磁器組成物の材料その物や厚みを変えることなく、積層数を多くすることで、高い室温比抵抗や抵抗温度係数が要求されるような用途にPTC素子を適用することができる。このように積層構造は、従来と同等あるいはそれ以下の厚みであっても高い耐電圧を必要とする用途に適している。

[0054] また、電極を焼き付けたりスパッタリングで形成したり、また、中間電極

を形成してもジャンプ特性が現れることを確認したものが図 1 2～図 1 4 である。

図 1 2 は、半導体磁器組成物の両端に銀のカバー電極、ニッケルの中間電極、クロムのオーミック電極からなる電極をスパッタリングで形成し、熱処理を行わなかった試験片の温度—厚み 0 の抵抗値 $R_0(T)$ の測定結果である。

図 1 3 は、半導体磁器組成物の両端に銀のカバー電極、ニッケルの中間電極、クロムのオーミック電極からなる電極をスパッタリングで形成し、大気中で 300℃、5 時間の熱処理を施した試験片の温度—厚み 0 の抵抗値 $R_0(T)$ の測定結果である。

図 1 4 は、半導体磁器組成物の両端に銀のカバー電極、ニッケルの中間電極、クロムのオーミック電極からなる電極をスパッタリングで形成し、酸素中で 300℃、5 時間の熱処理を施した試験片の温度—厚み 0 の抵抗値 $R_0(T)$ の測定結果である。

[0055] いずれの構成でもジャンプ特性が発現しており、特に電極を形成した後に熱処理を行ったものが優れたジャンプ特性を示している。これは、熱処理によってオーミック電極の金属（クロム）と大気中成分とが影響しあって界面の準位濃度が増加したためと思われる。

[0056] 以上の如く本発明による PTC 素子は、電極の形成方法によらず、ジャンプ特性が発現されることが確認された。また、同じ材料の電極を有する PTC 素子であっても熱処理を施した PTC 素子はジャンプ特性に優れることが確認された。

[0057] 以上の検討より、金属電極と半導体磁器組成物との間の界面でジャンプ特性（PTCR 特性）を発現する PTC 素子を得られることが確認された。なお、このように金属電極と半導体磁器組成物との間の界面でジャンプ特性（PTCR 特性）を発現する PTC 素子は図 1 で説明した如く、両端面に金属電極を設けられたそれぞれ厚みの異なる複数の半導体磁器組成物を用意し、それぞれの半導体磁器組成物を加熱しながら所定温度毎にそれぞれの半導体

磁器組成物の抵抗値を測定し、所定温度毎に厚みと抵抗値との間の近似直線を求め、所定温度毎の近似直線の厚みが0の時の抵抗値を求め、厚みが0の時の抵抗値が特定の温度を境に急激に増加したときに、半導体磁器組成物と金属電極との間の界面でPTCR特性が発現したものと判断することで、PTCR特性の発現位置を特定できる。

[0058] <空孔率の分析>

次に、上記のジャンプ特性に影響を及ぼす半導体磁器組成物中の原子空孔率について考察した。上記実施例の組成 $[(Bi-Na)_x(Ba_{1-y}La_y)_{1-x}]TiO_3$ についてBi, Ba, Na, Oの空孔率を分析した。これは、理論上Ti:1に対し、BiやNaは 0.08×0.5 が含まれているべきところ、実際の半導体磁器組成物を分析した結果、Bi, Ba, Na, Oの値があるべき数値より少なくなっているため、Bi, Ba, Na, Oサイトに欠陥が生じていると推定されたからである。そこで、これらの欠陥の度合いが、室温比抵抗 ρ_{25} 、キュリー温度 T_{sc} 、抵抗温度係数 α に対して影響を及ぼすとの着想を得て分析した。

[0059] なお、得られた半導体磁器組成物の分析結果よりLaは製造過程中に揮散損失することはほとんど無かったので起因サイトではないと考えた。また、Tiは製造過程中に最も揮散損失し難く安定なためTiの分析値を基準に前記Ba, Na, Bi, Oの空孔率を求めた。

[0060] 酸素欠陥量は、以下の算出式により求めた。

[0061] [数1]

$$\begin{aligned} & (Ba^{\oplus}[Bi_{1/2}Na_{1/2}])TiO_{3-\delta} + \frac{\delta}{2}O_2 + \delta V_o^{\bullet\bullet} + (\beta + 2\delta)e^- \\ & \leftrightarrow (Ba^{\oplus}_{0.92}[Bi_{1/2-\gamma}Na_{1/2-\eta}]_{0.08})TiO_{3-\delta} + \frac{0.08\gamma}{2}Bi_2O_3 + \frac{0.08\eta}{2}Na_2O \\ & \quad + 0.08\gamma V_{Bi}^{\bullet\bullet} + \delta V_o^{\bullet\bullet} + \frac{\delta}{2}O_2 + (\beta + 2\delta - 0.24[\gamma + \eta])e^- \end{aligned}$$

- [0062] すなわち、酸素について δ の欠陥が生じているとすれば、酸素欠陥がない場合と比べて 2δ 個のキャリア電子が生成されることになる。したがって、電子数を測定すれば酸素欠陥の量を知ることができる。
- [0063] 以上の分析結果を表2に示す。実施例1～27は、原料粉であるBNT粉の $(\text{Bi}_{0.5-\gamma}\text{Na}_{0.5-\eta})\text{TiO}_3$ の組成、 γ 、 η を $0 \leq \gamma \leq 0.35$ 、 $0 \leq \eta \leq 0.005$ の範囲に収まるように配合し、大気中 800°C で時間を調整し焼成したものである。この各々の配合比率で得られたBNT粉とBT粉とを用いて作製された半導体磁器組成物にオーミック電極として銀亜鉛電極を、その上にカバー電極として銀電極を夫々両端面に形成し、室温比抵抗 ρ_{25} 、キュリー温度 T_{sc} 、抵抗温度係数 α を測定した。なお、これ以外の配合とした比較例1～5も合わせて表2に示す。
- [0064]

[表2]

	γ	η	BNT仮焼時間(時間)	電極材質	電極形成手法	Ba空孔率(%)	Na空孔率(%)	Bi空孔率(%)	酸素欠陥量(ppm)	ρ_{25} (Ω cm)	T_{sc} ($^{\circ}$ C)	抵抗温度係数(%/ $^{\circ}$ C)	熱処理又は添加物
実施例1	0	0	2	Bi/Ag-Zn中層電極	土工地盤	2.44	7.76	22.29	1	50.7	155.7	8.4	Ca : 0.425mol%・SiO ₂ : 1.7mol%添加
実施例2	0	0 ^{*1}	2			2.49	0.00	19.81	1	54.9	155.1	7.8	SiO ₂ : 1.7mol%添加
実施例3	0	0.002	2			0.00	17.09	16.16	1	62.6	154.7	6.7	特になし
実施例4	0	0.005	2			2.21	59.81	18.45	1	50.6	156.1	8.1	特になし
実施例5	0	0.003	2			2.26	36.34	18.33	1	55.2	156.1	7.9	特になし
実施例6	0	0.002	2			2.18	16.34	18.39	1	40.0	156.1	7.7	特になし
実施例7	0	0 ^{*2}	2			1.07	2.93	21.88	1	53.9	158.4	6.6	特になし
実施例8	0	0 ^{*3}	2			2.21	4.95	18.01	1	53.7	153.8	7.2	特になし
実施例9	0	0	2			2.21	6.44	18.01	1	41.3	155.6	8.5	特になし
実施例10	0.05	0	2			2.25	6.31	24.23	1	62.6	155.6	8.7	特になし
実施例11	0.1	0	2			2.22	6.51	34.08	1	64.8	155.6	9.1	特になし
実施例12	0.15	0	2			2.26	6.49	46.76	1	73.9	155.6	9.4	特になし
実施例13	0.2	0	2			2.25	6.56	53.88	1	88.1	155.6	9.7	特になし
実施例14	0.25	0	2			2.24	6.29	63.72	1	296.3	155.6	12.9	特になし
実施例15	0.35	0	2			2.17	6.21	74.92	1	1002.3	155.6	16.2	特になし
比較例1	0.4	0	2			2.11	6.30	80.30	1	測定不可	測定不可		特になし
比較例2	0 ^{*6}	0	2			2.83	7.70	3.20	1	31.9	187.2	3.4	特になし
実施例16	0	0	4			4.00	6.80	20.40	1	34.8	179.9	7.2	特になし
比較例3	0 ^{*7}	0 ^{*4}	2			0.00	0.60	1.21	1	33.5	測定不可	1.1	*8
比較例4	0.1	0.001	4			2.98	8.11	30.11	20	27.6	測定不可	0.5	800 $^{\circ}$ C、水素中で10時間熱処理
比較例5	0.4	0.005	2			2.80	58.80	80.60	1	301.1	決定不可	15.5	陽イオンの欠陥の和が材料中の9.8%
実施例17	0	0	2	タペック	タペック	2.31	6.33	18.01	0.1	55.5	156.1	7.0	特になし
実施例18	0	0	2			2.33	6.24	18.33	0.02	57.1	155.6	6.7	特になし
実施例19	0	0	2			2.29	6.37	18.12	10	43.8	156.3	6.2	特になし
実施例20	0	0 ^{*1}	2			2.53	0.00	17.77	1	53.3	154.4	7.1	特になし
実施例21	0	0	1			3.00	6.72	16.44	1	103.6	156.3	8.1	特になし
実施例22	0	0	2			2.31	6.36	18.21	1	55.5	156.1	7.0	特になし
実施例23	0	0	2			2.33	6.25	17.87	0.02	57.1	155.6	6.7	特になし
実施例24	0	0	2			2.29	6.33	18.19	10	43.8	156.3	6.2	特になし
実施例25	0	0.003	4			2.31	35.20	19.01	1	51.6	156.1	7.0	特になし
実施例26	0.25	0	2			2.31	6.22	60.10	1	55.1	156.1	7.5	特になし
実施例27	0	0	2			2.31	6.36	18.21	1	65.3	154.0	8.5	300 $^{\circ}$ C、大気中で2時間熱処理

*1 : BT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合し造粒した後に、Na₂CO₃をTi量基準で7モル%添加し、Na空孔率を0%とした。
 *2 : BT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合し造粒した後に、Na₂CO₃をTi量基準で3モル%添加し、Na空孔率を2.9%とした。
 *3 : BT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合し造粒した後に、Na₂CO₃をTi量基準で4モル%添加し、Na空孔率を4.95%とした。
 *4 : BT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合し造粒した後に、Na₂CO₃をTi量基準で6.5モル%添加し、Na空孔率を0.6%とした。
 *6 : BT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合し造粒した後に、Bi₂O₃をTi量基準で16モル%添加した。
 *7 : BT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合し造粒した後に、Bi₂O₃をTi量基準で17モル%添加した。
 *8 : BNT仮焼粉の配合時にBaCO₃を0.25モル%過剰に添加することによってBa空孔率を0%とした。

[0065] 抵抗温度係数 α は数値が高いほどジャンプ特性に優れており用途は広がる。抵抗温度係数 α が5.0%/°C以上あればセンサ用途やヒータ用途などのPTC素子として十分利用できる。また、PTC素子の用途に応じてふさわしいキュリー温度が決まることになるので、キュリー温度に幅があると様々な用途に適用可能である。この点で、上記の本発明に係る半導体磁器組成物は約150°Cから190°C程度まで変えることができるので、本発明のPTC素子の適用できる範囲は広いと言える。

[0066] 室温比抵抗は70Ωcm程度までは車載用の補助ヒータ等に、1000Ωcm程度までは蒸気発生モジュールなどに、1000Ωcm以上ではハイブリッド車、電気自動車用のヒータや発熱モジュール等に適している。高い耐電圧の要求される部品に低い比抵抗のPTC素子を用いると、他の電子部品に電流が流れすぎて他の電子部品を破損してしまう虞があるためである。

[0067] 以上の特性評価より、Bi空孔率に注目すると、比較例2, 3のBi空孔率が3.20%より低いときは抵抗温度係数が小さくなり、比較例1, 5のようにBi空孔率が80%より大きいときはキュリー温度を決定できないので好ましくない。したがって、Biの空孔率は、Biサイトに対して5%より大きく、75%以下であることが好ましい。

Biの空孔率が範囲であれば、空乏層を有する（ショットキー障壁を有する）界面を構成し易い。したがって、Bi空孔率が80%を超えないように、原料粉末の調整段階では、 $\text{Bi}_{0.5-\gamma}\text{Na}_{0.5-\eta}\text{TiO}_3$ のうち γ が0.4を超えないように Bi_2O_3 の投入量を調整することが好ましい。

なお、 γ が、0.4を超えて、極めて大きくなる場合は、正常な正方晶相にBiが欠如した異相が極めて多く形成されてしまうため、できるだけ仮焼きや焼結段階でBiを揮散させることが好ましい。これによって異相生成を最小限に抑え、Bi欠陥を正方晶内に形成することができる。

同様の理由で、後述するNaについても同様に η はできるだけ小さいことが好ましい。なお、Baは飽和蒸気圧が低いので仮焼きや焼結段階で揮散させることができないので、原料粉の調整段階で水中にBaを溶出させるなど

して調整する。

[0068] さらに、比較例 4 に示すように酸素欠陥量が 10 ppm を超える 20 ppm の場合は半導体磁器組成物がジャンプ特性を示さないので、酸素欠陥量は 10 ppm 以下が好ましい。

[0069] なお、以上の検討より B i の空孔率が半導体磁器組成物のジャンプ特性に直接的に影響を及ぼす成分と考えられるが半導体磁器組成物中に異相が形成されることを考慮すると、B a の空孔率は、B a サイトに対して 0 % より大きく、4 % 以下であること、さらには 3 % 以下であることが好ましい。また、N a の空孔率は、N a サイトに対して 0 % より大きく、60 % 以下であることが好ましい。

すなわち、B a 空孔率が 4 %、N a 空孔率が 60 % を超えるよう調整された場合、ジャンプ特性は発現するものの、半導体磁器組成物中の B a や N a の空孔比率が多くなりすぎて規則的な結晶構造が形成されず、異相が形成されてしまうので好ましくない。また、金属と半導体磁器組成物との界面で上述のジャンプ特性が発現し、このジャンプ特性が B i 、O の空孔率に影響されることを考慮すると、金属と半導体磁器組成物との界面に空乏層が存在すると考えられる。

[0070] このように金属と半導体磁器組成物との界面に空乏層が存在すると考えられるため、半導体磁器組成物に電極が設けられた P T C 素子の空乏層について走査型容量顕微鏡 S C M (Scanning Capacitance Microscopy) を用いて確認した。

[0071] 図 15 は、半導体磁器組成物の一部表面に電極を設けた P T C 素子の表面の電気容量を走査型容量顕微鏡 (Veeco 社製、型式 : NanoScope Iva AFM Dimension 3100) で調べた S C M 写真である。また、図 16 は図 15 において結晶粒界をトレースし、空乏層の電気容量の密度を 3 段階に分けて示した模式図である。

[0072] 空乏層の電気容量 C は下記 (数 2) の通り、ドナー濃度すなわち半導体磁器組成物と電極との界面の準位濃度の平方根に比例する。準位濃度が高い領

域は電気容量 C も大きく、色濃く現れる。半導体磁器組成物と電極との界面に印加する電圧を変化させながら電気容量の変化を見た結果が図15, 16である。図15, 16において、濃度の高い領域ほど電気容量 C が大きいことを表す。

[0073] 図15, 16より、電気容量の大きい、すなわち、準位濃度の高い領域 e 、あるいは電気容量・準位濃度の中程度の領域 f は電極が形成された界面近傍に現れ、この領域では空乏層が多く形成されたことが確認できた。他方、電気容量の小さい、すなわち、準位濃度の低い領域は電極が形成されない端面や半導体組成物の内部に現れ、これらの領域では空乏層があっても濃度が小さい領域 g であることが確認された。この準位濃度が B_i 空孔率の増加にともない高くなることから、ジャンプ特性が発現できる程度に空乏層が形成されると推測される。

[0074] これらの範囲を逸脱すると、界面の準位濃度が増加してしまい、抵抗温度係数が $5\%/^{\circ}\text{C}$ を下回ったり、ジャンプ特性を示さなかったり、室温比抵抗が大きすぎたり、抵抗値を測定できなかったりする。

[0075] これらの欠陥空孔率の規定の中で電極／材料界面のショットキー障壁に与える影響度の高いものは B_i 欠陥であると考えられる。これは、 B_i が少ない場合に抵抗値やジャンプ特性が大きく発現したためである。

[0076] 準位濃度が高い領域を図5(b)で示すと界面近傍の急峻に立ち上がったショットキー障壁の山部分である。ここで金属と半導体磁器組成物との界面におけるショットキー障壁の幅(空乏層の幅) w は下記(数3)により求められる。この式は、ショットキー障壁を示す領域の幅 w は電気容量 C に反比例することを示す。(数3)を考慮すると、大きな電気容量 C を示した領域 e のショットキー障壁を示す領域の幅 w_e は、中程度の電気容量 C を示した領域 f の幅 w_f よりも狭いことになり、これは図15, 16の結果と一致する。計算して求めた結果、界面近傍にある高濃度領域 e の空乏層の幅(深さ) w_e は $0.04 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であり、中濃度領域 f の空乏層の幅(深さ) w_f はおおよそ $2 \mu\text{m}$ であることが分かった。

[0077] [数2]

$$C = \{ q \epsilon N_D / 2 (V_d - V) \}^{1/2}$$

q : 素電荷、 ϵ : 誘電率、 N_D : ドナー濃度 (準位濃度)、
 V_d : 拡散電位、 V : 印加電圧

[0078] [数3]

$$w = \{ 2 \epsilon (V_d - V) / q N_D \}^{1/2} = \epsilon (V_d - V) / C$$

[0079] また、以上のようにBa、Na、Bi、Oの空孔率を変化させた場合に、
 室温比抵抗 ρ_{25} 、キュリー温度 T_{sc} 、抵抗温度係数 α が影響されることは、
 銀・銀亜鉛電極以外の電極を用いた場合でも同様であることが表3から確認できる。

[0080]

[表3]

	γ	η	BNT反焼時間(時間)	電極材質	電極形成手法	Ba空孔率(%)	Na空孔率(%)	Bi空孔率(%)	酸素欠陥量(ppm)	ρ_{25} (Ωcm)	T _{SC} (°C)	抵抗温度係数(%/°C)	熱処理又は添加物
実施例28	0	0	2	Ni/Ti 中間電極層	スパッタ	2.29	6.36	18.21	1	55.5	156.1	7.0	特になし
実施例29	0	0	2			2.38	6.33	17.87	0.02	47.7	155.6	6.7	特になし
実施例30	0	0	2			2.29	6.33	18.22	10	43.1	156.3	6.2	特になし
実施例31	0	0.003	2			2.31	38.8	19.37	1	45.1	156.1	8.0	特になし
実施例32	0.25	0	2	Ag/Ni 中間電極層	スパッタ	2.36	6.16	59.40	1	49.3	156.1	7.0	特になし
実施例33	0	0	2			2.29	6.36	18.21	1	67.2	153.7	8.2	300°C、大気中で2時間熱処理
実施例34	0	0	2			2.38	6.31	18.42	1	52.9	155.5	6.7	300°C、大気中で2時間熱処理
実施例35	0	0	2			2.22	6.31	18.11	0.02	45.9	155.8	6.5	特になし
実施例36	0	0	2	Ag/Ni/Cr	スパッタ	2.44	6.41	18.19	10	44.3	154.9	6.3	特になし
実施例37	0	0.003	2			2.36	34.9	17.99	1	41.1	156.4	7.5	特になし
実施例38	0.25	0	2			2.38	6.52	59.40	1	45.6	155.7	8.0	特になし
実施例39	0	0	2			2.38	6.31	18.42	1	70.4	154.9	8.4	300°C、大気中で2時間熱処理
実施例40	0	0	2	Al	スパッタ	2.4	6.32	18.42	1	52.9	155.5	6.7	特になし
実施例41	0	0	2			2.36	6.55	18.11	0.02	45.9	155.8	6.5	特になし
実施例42	0	0	2			2.47	6.41	18.19	10	44.3	154.9	6.3	特になし
実施例43	0	0	2			2.37	34.9	17.99	1	41.1	156.4	7.9	特になし
実施例44	0	0.003 ^{*5}	2	Ti/Cu 中間電極層	スパッタ	2.43	48.3	18.03	1	44.4	155.3	8.1	特になし
実施例45	0.25	0	2			2.41	6.52	59.40	1	45.6	155.7	8.0	特になし
実施例46	0.35	0	2			2.59	6.29	70.13	1	66.5	154.2	8.5	特になし
実施例47	0	0	2			2.4	6.32	18.42	1	71.9	155.0	7.9	300°C、大気中で2時間熱処理
比較例6	0.35	0	6	Al	スパッタ	2.19	6.3	88.22	1	測定不可			特になし
実施例48	0	0	2			2.68	6.66	18.91	1	53.2	156.1	7.0	特になし
実施例49	0	0	2			2.33	6.46	18.56	0.02	47.1	155.3	6.7	特になし
実施例50	0	0	2			2.47	6.29	18.22	10	46.2	154.2	6.6	特になし
実施例51	0	0.003	2	Ti/Cu 中間電極層	スパッタ	2.29	38.9	16.39	1	41.1	157.2	8.0	特になし
実施例52	0.25	0	2			2.31	6.71	58.70	1	46.4	155.1	7.7	特になし
実施例53	0	0	2			2.41	6.25	18.73	1	71.8	154.3	8.5	300°C、大気中で2時間熱処理
実施例54	0	0	2			2.28	7.11	19.33	1	53.2	156.1	6.0	特になし
実施例55	0	0.001	2	Ti/Cu 中間電極層	スパッタ	2.52	8.1	19.33	0.02	51.9	158.8	6.1	特になし
実施例56	0	0	2			2.22	6.17	19.19	10	49.5	151.8	7.0	特になし
実施例57	0	0.003	2			2.68	41.6	18.63	1	47.8	152.9	7.8	特になし
実施例58	0.25	0	2			2.44	7.19	62.16	1	48.9	153.5	7.3	300°C、大気中で2時間熱処理
実施例59	0	0	2	BT-BNT混合時に60リットルの純水で3回洗浄(Naを水中へ溶解)	スパッタ	2.38	6.25	18.42	1	68.1	154.3	8.1	特になし

*5: BT-BNT混合時に60リットルの純水で3回洗浄(Naを水中へ溶解)

[0081] 以上のように、本発明によれば金属とBaTiO₃系半導体磁器組成物との界面でPTCR特性が発現する新規なPTC素子を実現することができる。
なお、表3からもBi空孔率が75%を超えるとジャンプ特性を示さなくなることが確認できる（比較例6）。

<発熱体モジュール>

[0082] 本発明のPTC素子を、図17に示すように金属製の放熱フィン20a1、20b1、20c1に挟み込んで固定し、発熱体モジュール20を得た。
発熱体11の一方の面に形成した電極2a、2cはそれぞれ電力供給電極20a、20cに熱的および電氣的に密着され、他方の面に形成した電極2bは電力供給電極20bに熱的および電氣的に密着される。

[0083] また、電力供給電極20a、20b、20cはそれぞれ放熱フィン20a1、20b1、20c1と熱的に接続している。なお、絶縁層2dは電力供給電極20aと電力供給電極20cの間に設けられ、両者を電氣的に絶縁している。発熱体11で生じた熱は電極2a、2b、2c、電力供給電極20a、20b、20c、放熱フィン20a1、20b1、20c1の順に伝わり主に放熱フィン20a1、20b1、20c1から雰囲気中に放出される。

[0084] 電源30cを、電力供給電極20aと電力供給電極20bの間、または電力供給電極20cと電力供給電極20bの間に接続すれば消費電力は小さくなり、電力供給電極20aおよび電力供給電極20cの両方と電力供給電極20bの間に接続すれば消費電力は大きくなる。つまり、消費電力を2段階に変更することが可能である。こうして発熱体モジュール20は、電源30cの負荷状況や、希望する加熱の緩急の必要度合いに応じて加熱能力を切り替え可能である。

[0085] 上記の加熱能力切り替え可能な発熱体モジュール20を電源30cに接続することで加熱装置30を構成することができる。なお、電源30cは直流／交流どちらでも良い。発熱体モジュール20の電力供給電極20aと電力供給電極20cはそれぞれ別のスイッチ30a、30bを介して電源30c

の一方の電極に並列接続され、電力供給電極 20b は共通端子として電源 30c の他方の電極に接続される。

[0086] スイッチ 30a、30b の何れか一方のみを導通させれば加熱能力を小さくして電源 30c の負荷を軽くすることができ、両方を導通すれば加熱能力を大きくすることができる。

[0087] また、この加熱装置 30 によれば電源 30c に特別な機構を持たせなくても、素子 2 を一定温度に維持することができる。つまり、PTCR 特性を有する素子 2 がキュリー温度付近まで加熱されると、素子 2 の抵抗値が急激に上昇し素子 2 に流れる電流が小さくなり、自動的にそれ以上加熱されなくなる。また、素子 2 の温度がキュリー温度付近から低下すると再び素子に電流が流れ、素子 2 が加熱される。このようなサイクルを繰り返して素子 2 の温度、ひいては発熱体モジュール 20 全体を一定にすることができるので、電源 30c の位相や振幅を調整する回路、さらには温度検出機構や目標温度との比較機構、加熱電力調整回路なども不要である。

[0088] この加熱装置 30 は、放熱フィン 20a1～20c1 の間に空気を流して空気を暖めたり、放熱フィン 20a1～20c1 の間に水などの液体を通す金属管を接続して液体を温めたりすることができる。このときも素子 2 が一定温度に保たれるので、安全な加熱装置 30 とすることができる。

[0089] 更に、本発明の変形例に係る発熱体モジュール 12 を、図 18 を参照して説明する。なお、図 18 では説明のために発熱体モジュール 12 の一部を切り欠いて示している。

[0090] この発熱体モジュール 12 は略扁平直方体状のモジュールであり、実施例の半導体磁器組成物が略直方体状に加工された素子 3 と、素子 3 の上下面に設けられた電極 3a、3b と、素子 3 及び電極 3a、3b とを覆う絶縁コーティング層 5 と、それぞれ電極 3a、3b に接続し絶縁コーティング層 5 から外部に露出された引き出し電極 4a、4b とを有する。この発熱体モジュール 12 には、発熱体モジュール 12 の上下面を貫通し、その内周面が絶縁コーティング層 5 で覆われる複数の貫通孔 6 が設けられている。

[0091] この発熱体モジュール 1 2 は、以下のように作製することが出来る。まず、実施例 1 の半導体磁器組成物を加工した素子 3 に、素子 3 の厚み方向に貫通する複数の孔を形成する。次に、この孔が素子 3 の上下面に開口する開口周縁を除く素子 3 の両面に電極 3 a、3 b を形成する。なお、この電極 3 a、3 b は上記と同様にオーミック電極と表面電極を重ねて印刷形成したものである。さらに外部引出し用電極 4 a、4 b を設けた後、この引出し用電極 4 a、4 b が外部に露出するように素子 3 と電極 3 a、3 b の全体を絶縁性コーティング剤で覆って絶縁コーティング層 5 を形成し、発熱体モジュール 1 2 が得られる。なお、絶縁コーティング層 5 を形成する際に、素子 3 の孔の内周面を絶縁コーティング層 5 で覆って貫通孔 6 を形成する。

[0092] この発熱体モジュール 1 2 は、貫通孔 6 に流体を流すことで流体を加熱することができる。このとき、電流の流れる素子 3 及び電極 3 a、4 a は絶縁コーティング層 5 で覆われているので、流体と直接接触することがないので導電性の液体を加熱することができる。したがって発熱体モジュール 1 2 は電気導電性を有する塩水等の流体を瞬間的に加熱する用途に適している。

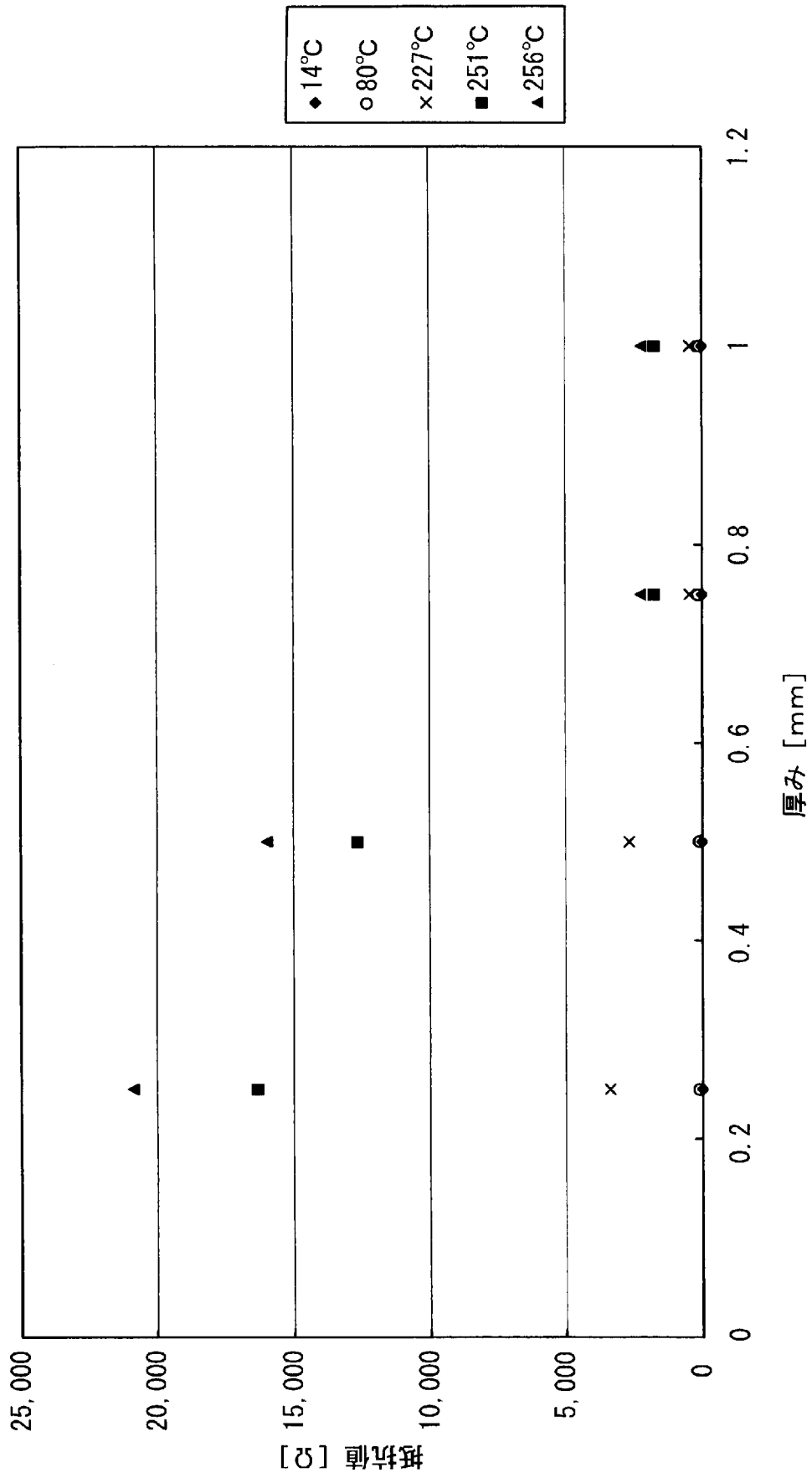
[0093] 本出願は、2010 年 4 月 8 日出願の日本特許出願（特願 2010-089758）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

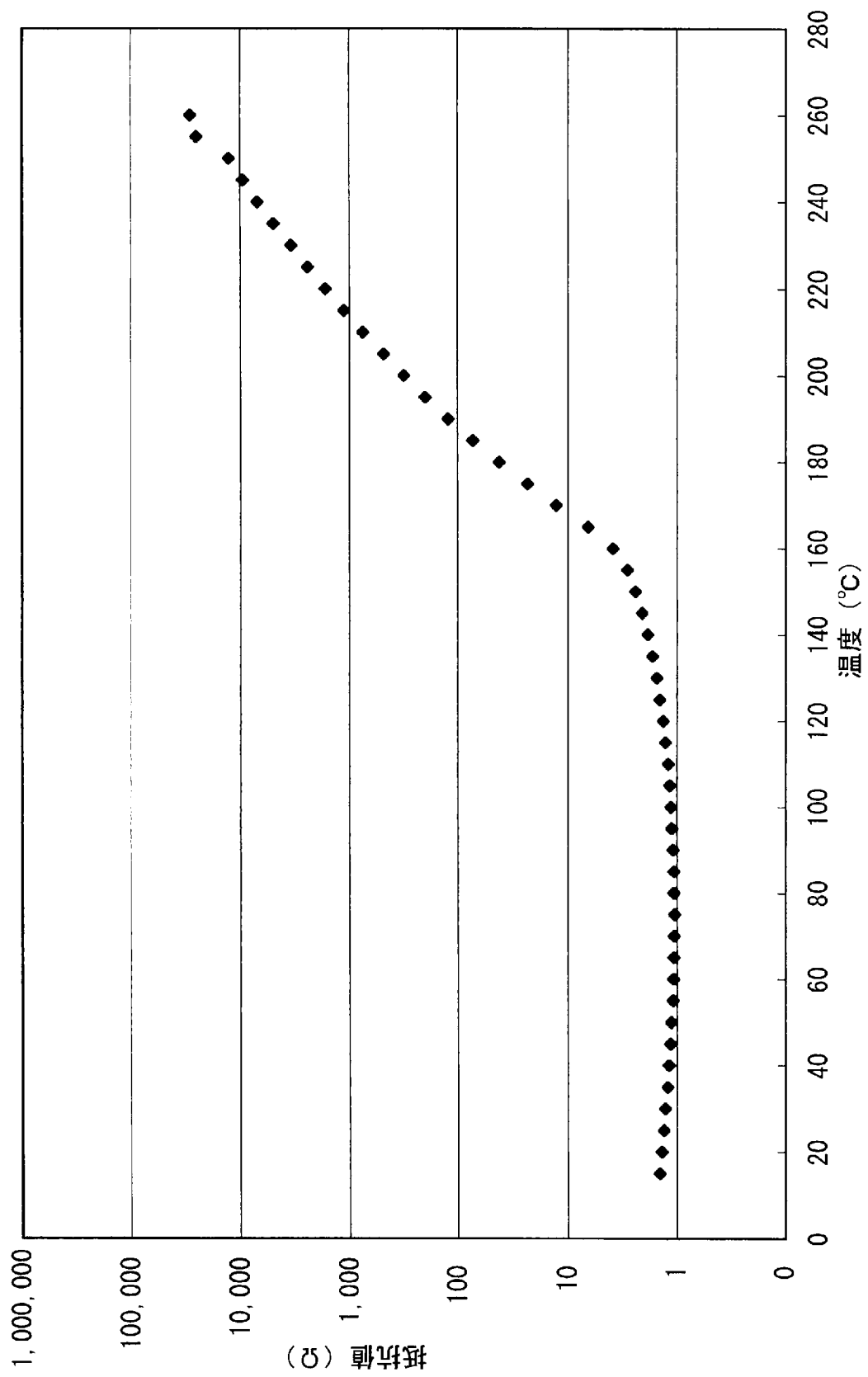
- [請求項1] 少なくとも2つの金属電極と、前記電極の間に配置されたBaTiO₃系半導体磁器組成物とを有するPTC素子であって、
- 前記半導体磁器組成物は、BaTiO₃系のBaの一部がBi-Naと半導体化元素で置換され、少なくともBiサイトに空孔が形成されて、その結晶に酸素欠陥が形成されたものであることを特徴とするPTC素子。
- [請求項2] 前記Biの空孔率がBiサイトに対して5%より大きく、75%以下であることを特徴とする請求項1に記載のPTC素子。
- [請求項3] 前記酸素欠陥がOサイトに対して10ppm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のPTC素子。
- [請求項4] 前記BiサイトのほかにNaサイトにも空孔が形成されており、当該Naの空孔率がNaサイトに対して0%より大きく、60%以下であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のPTC素子。
- [請求項5] 前記BiサイトのほかにBaサイトにも空孔が形成されており、当該Baの空孔率がBaサイトに対して0%より大きく、4%以下であることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載のPTC素子。
- [請求項6] 少なくとも2つの金属電極と、前記電極の間に配置されたBaTiO₃系半導体磁器組成物とを有するPTC素子であって、
- 前記半導体磁器組成物は、BaTiO₃系のBaの一部がBi-Naと半導体化元素で置換され、少なくともBiサイトに空孔が形成されて、その結晶に酸素欠陥が形成されたものであり、
- 前記金属電極と半導体磁器組成物との間の界面近傍に空乏層が存在することを特徴とするPTC素子。
- [請求項7] 前記金属電極と半導体磁器組成物との間の界面から2μm以内に空乏層があることを特徴とする請求項6に記載のPTC素子。
- [請求項8] 前記電極と、前記半導体磁器組成物とを積層させてなることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載のPTC素子。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載の P T C 素子と、前記 P T C 素子に設けられた電力供給電極とを備えることを特徴とする発熱体モジュール。

[図1]

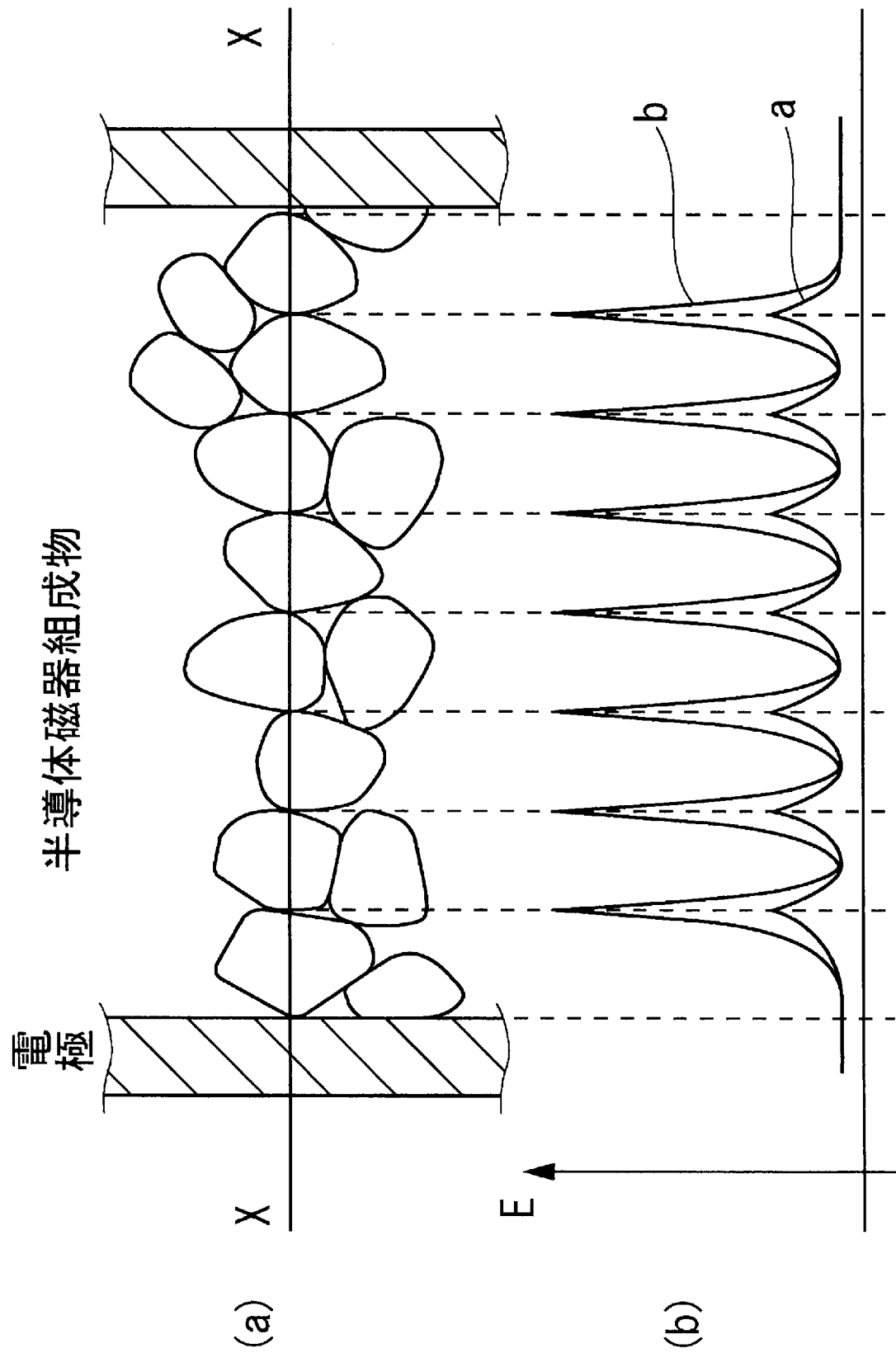


[図2]

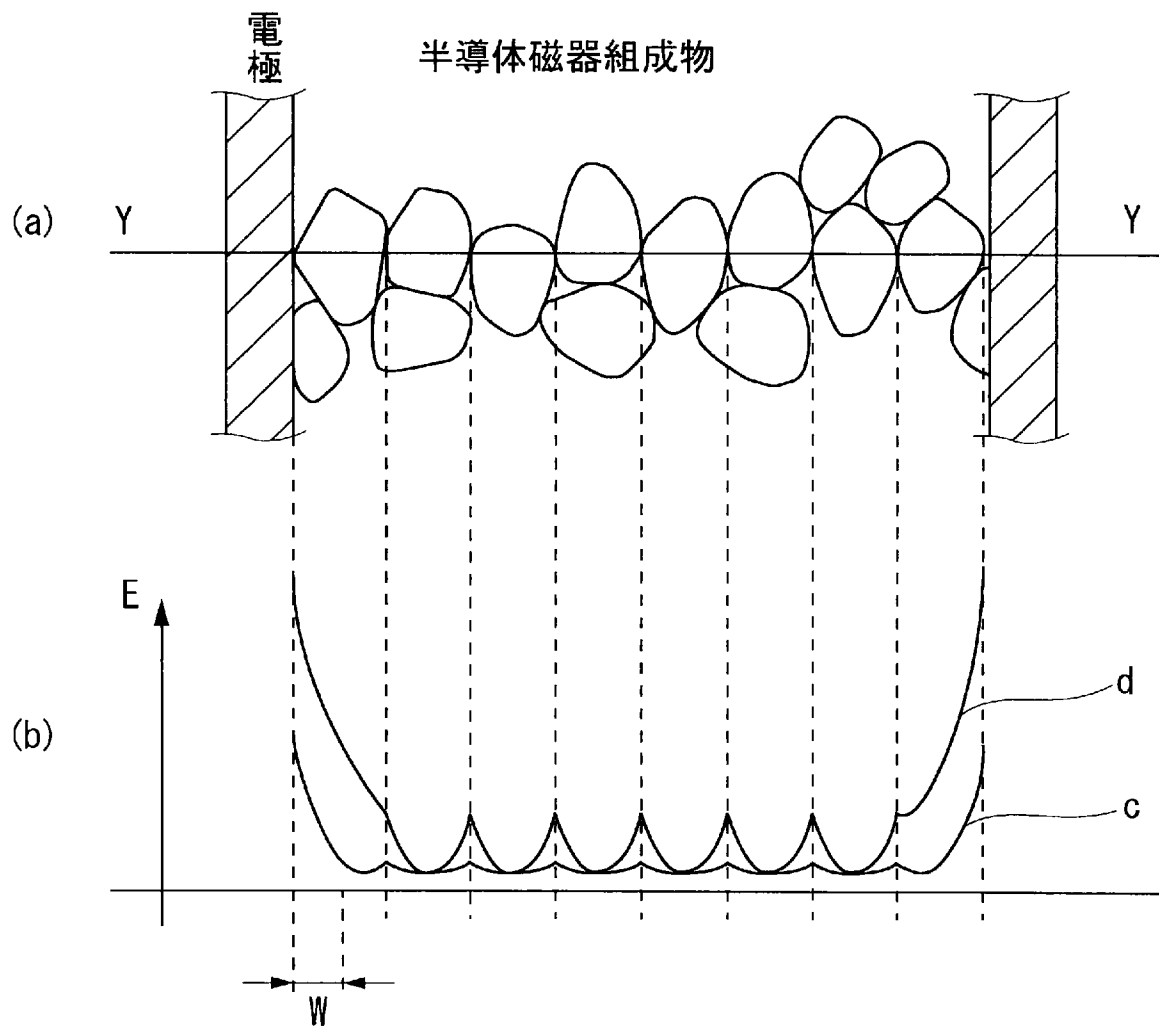


[illegible]

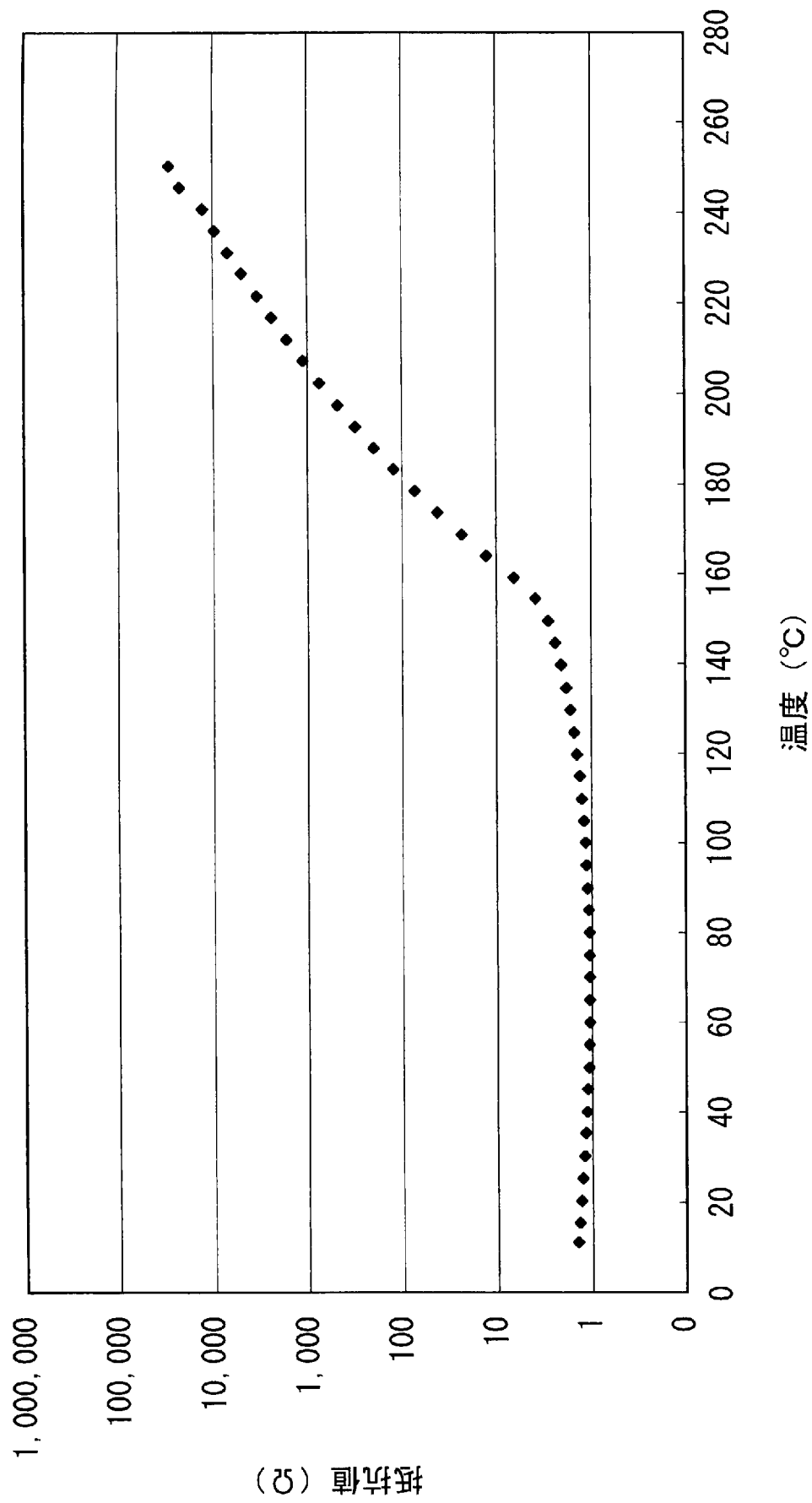
[図4]



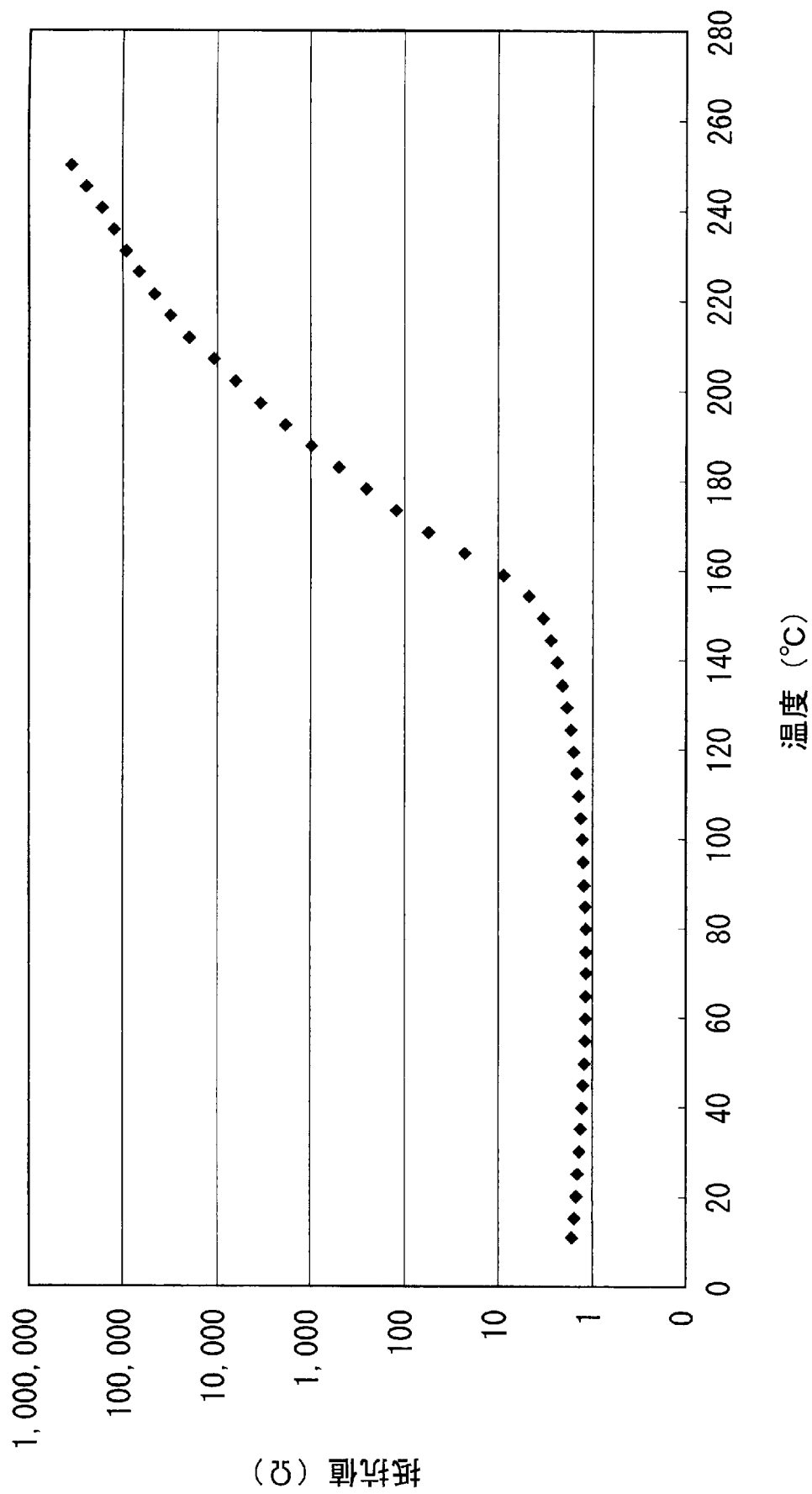
[図5]



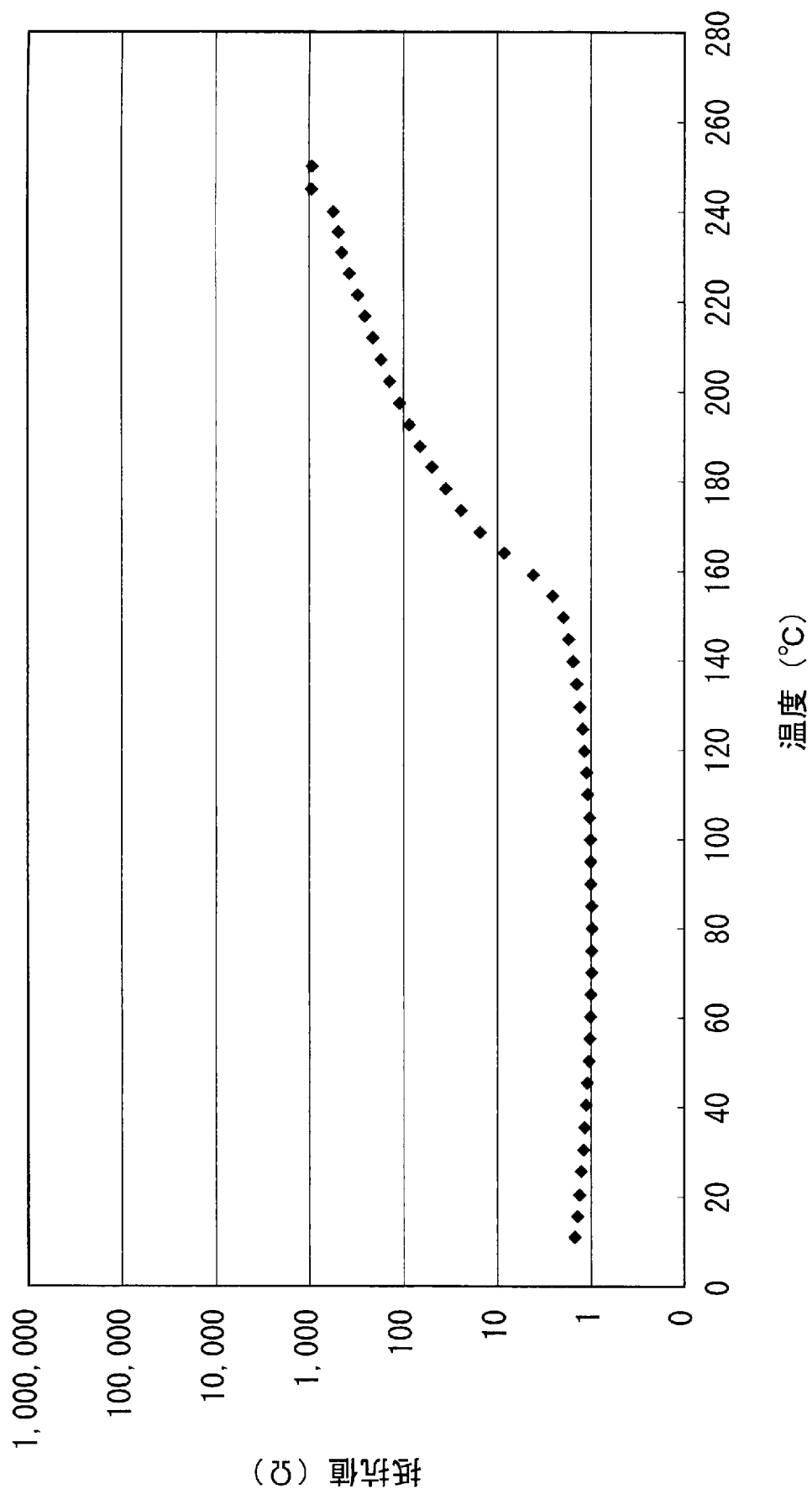
[図6]



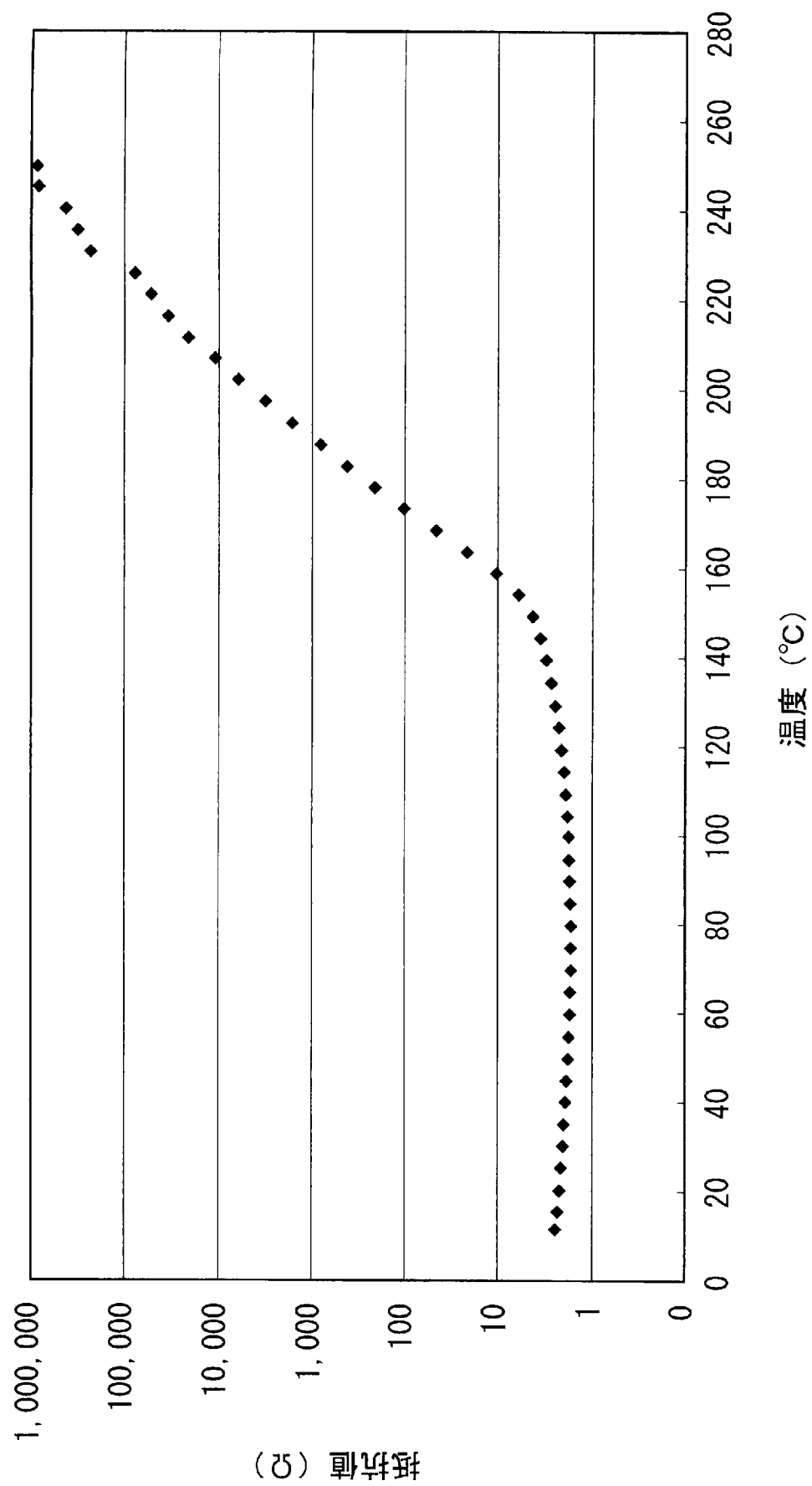
[図7]



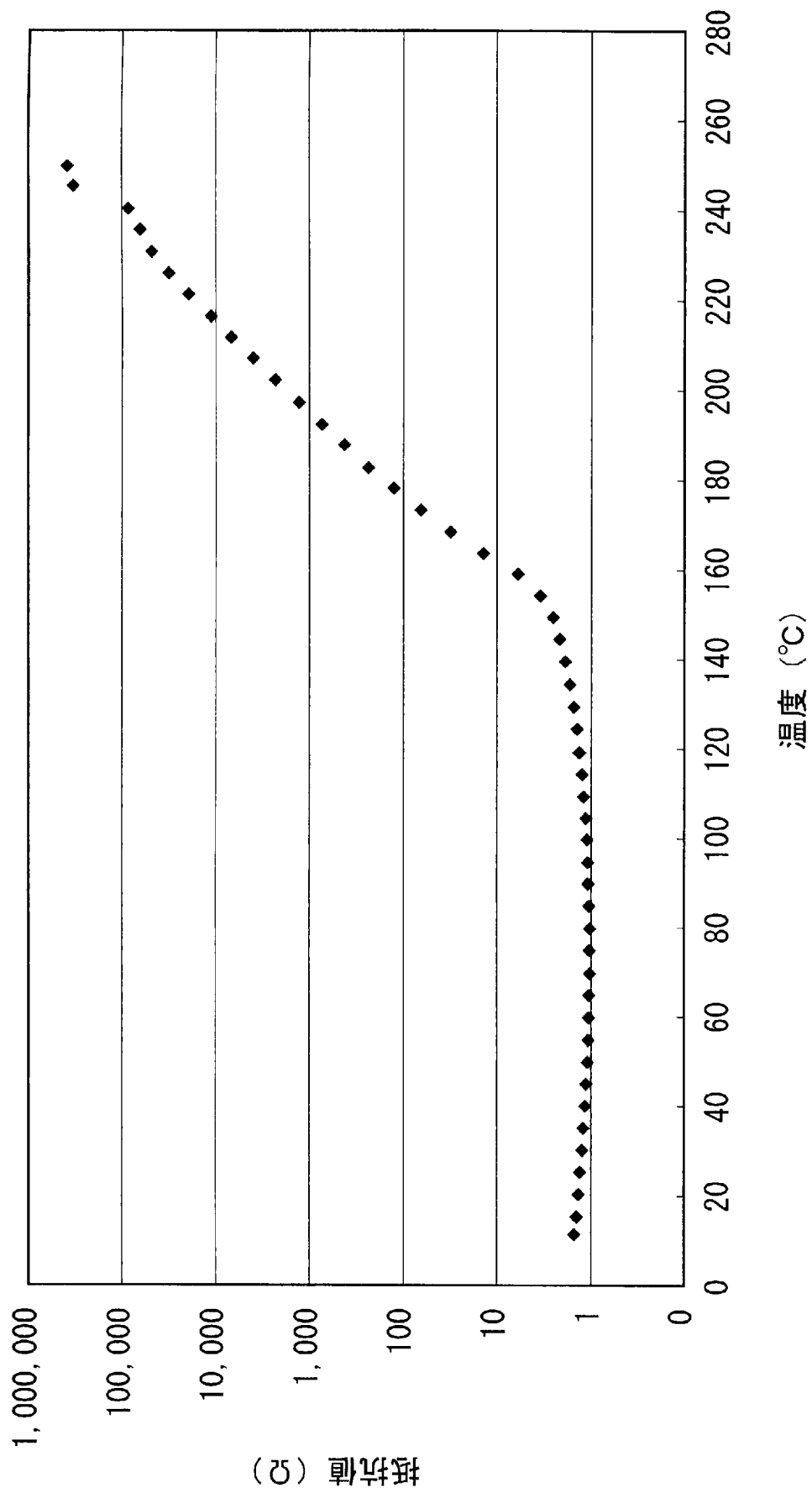
[図8]



[図9]



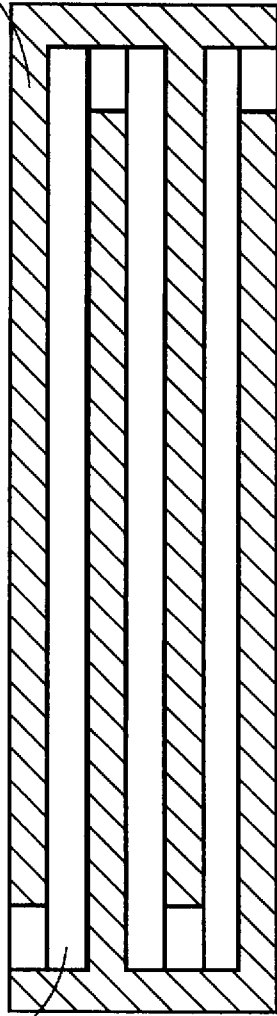
[図10]



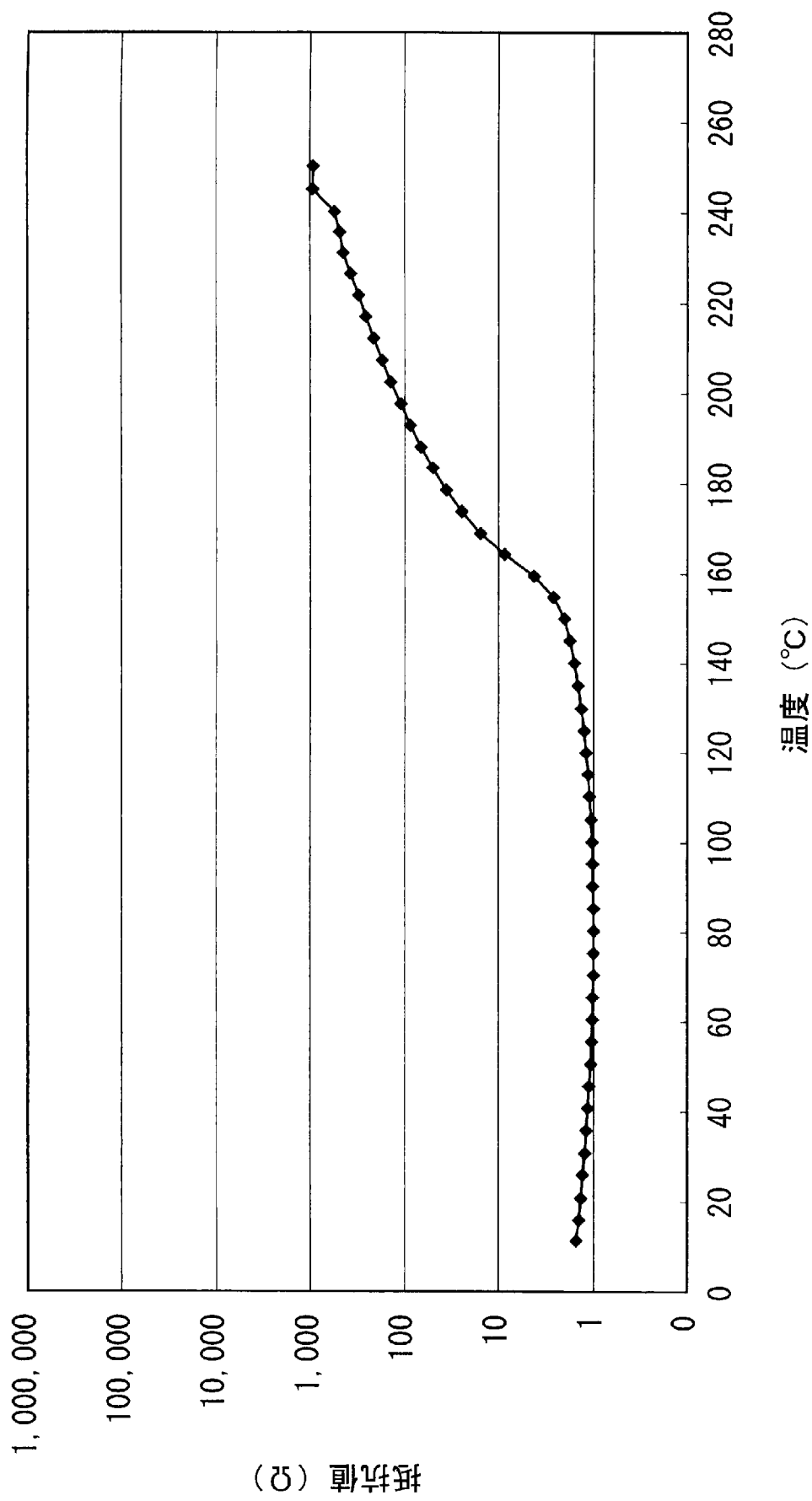
[図11]

電極

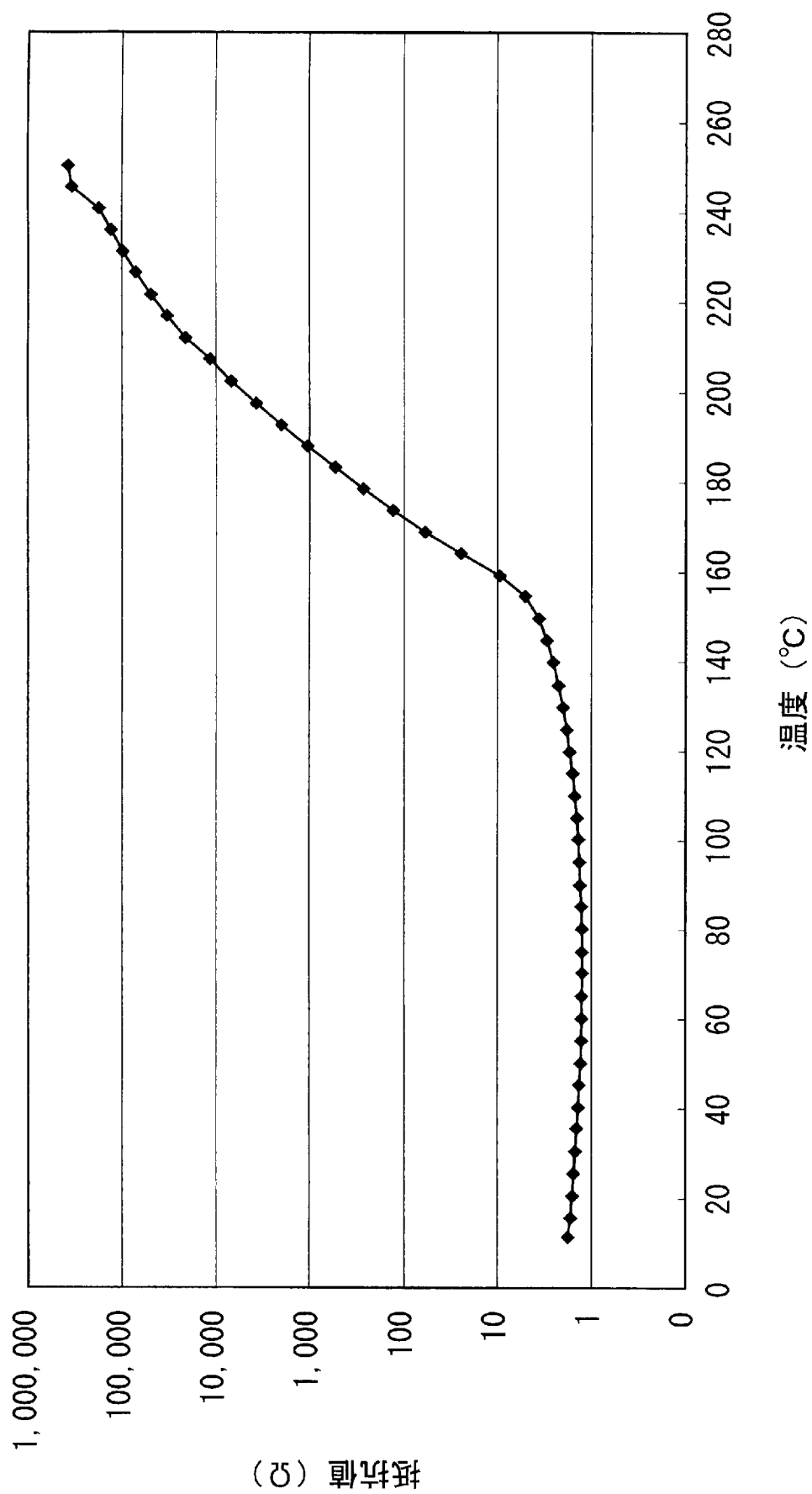
半導体磁器組成物



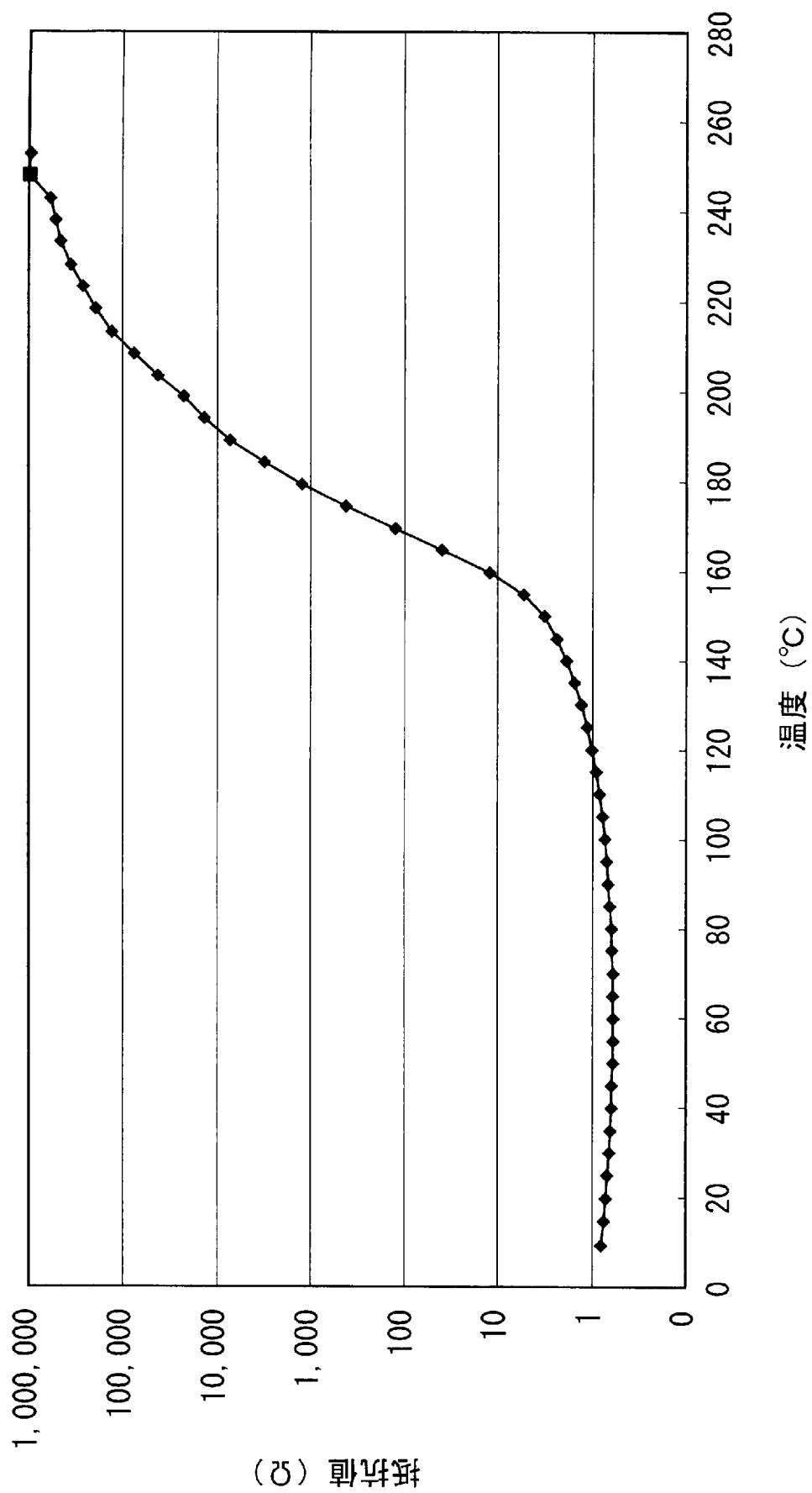
[図12]



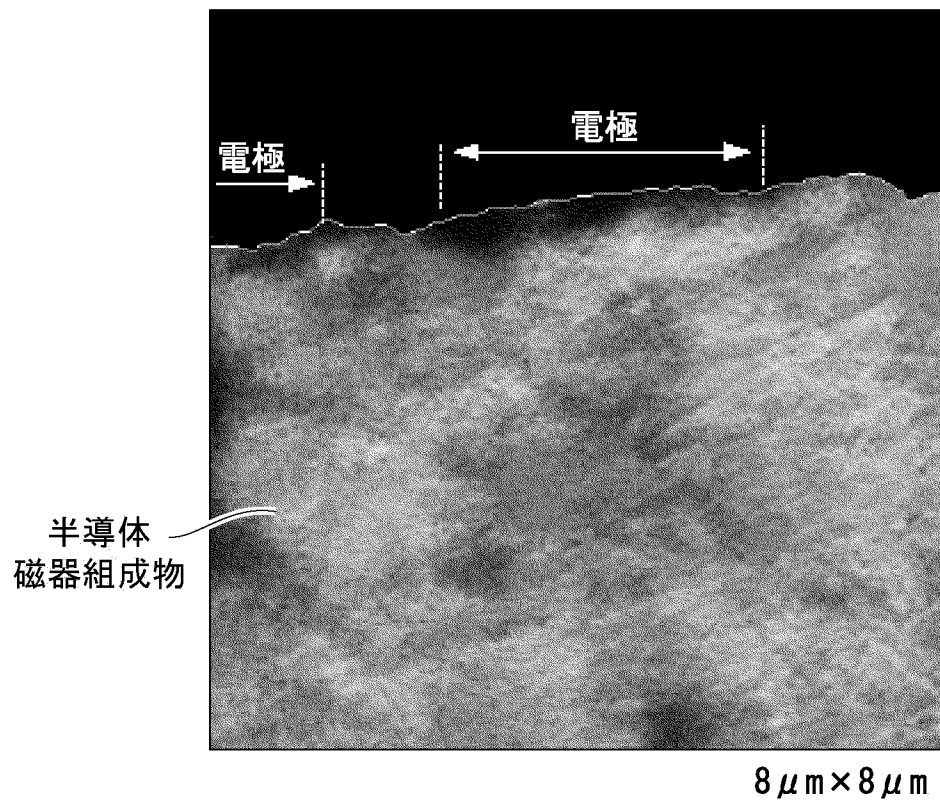
[図13]



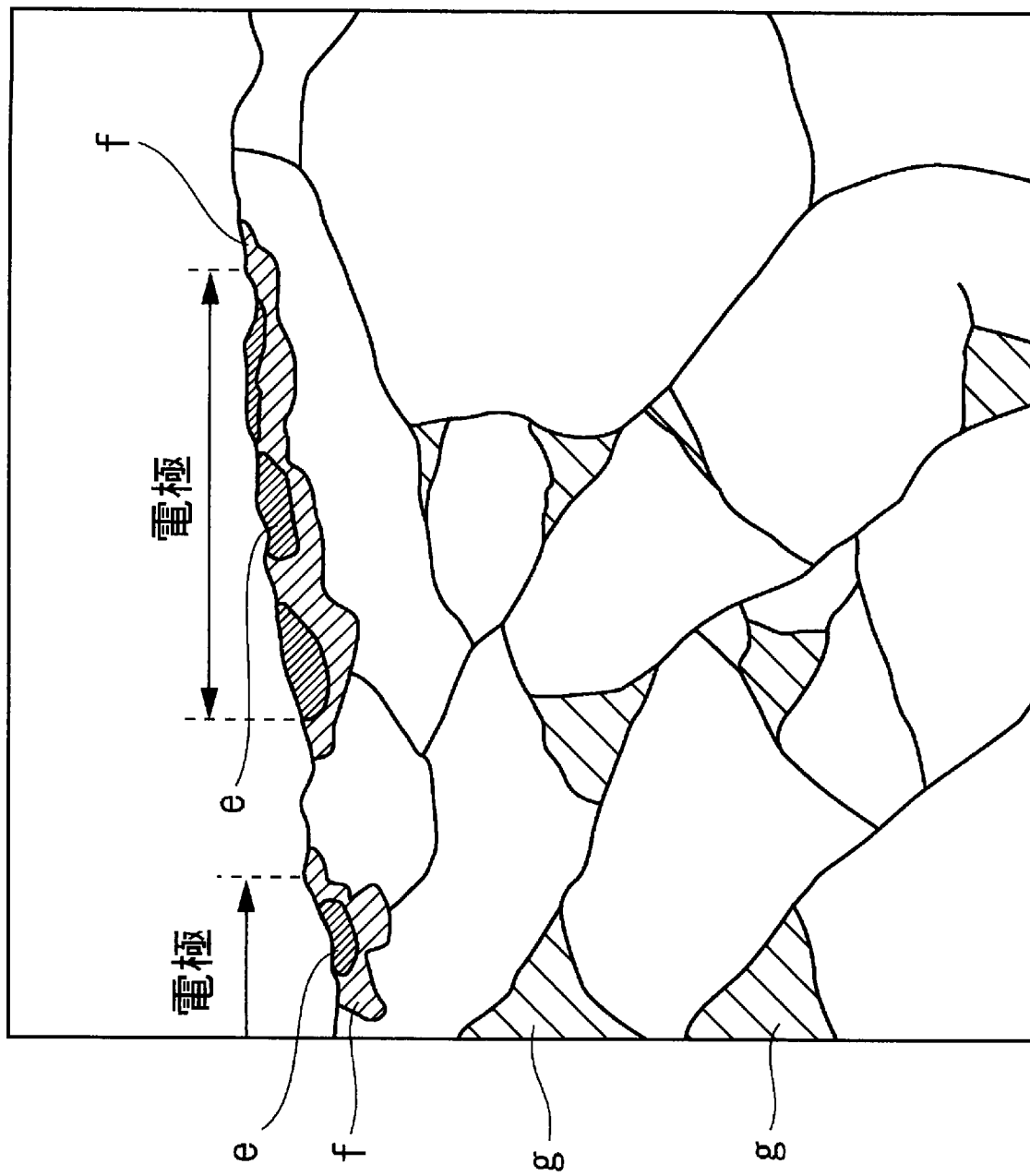
[図14]



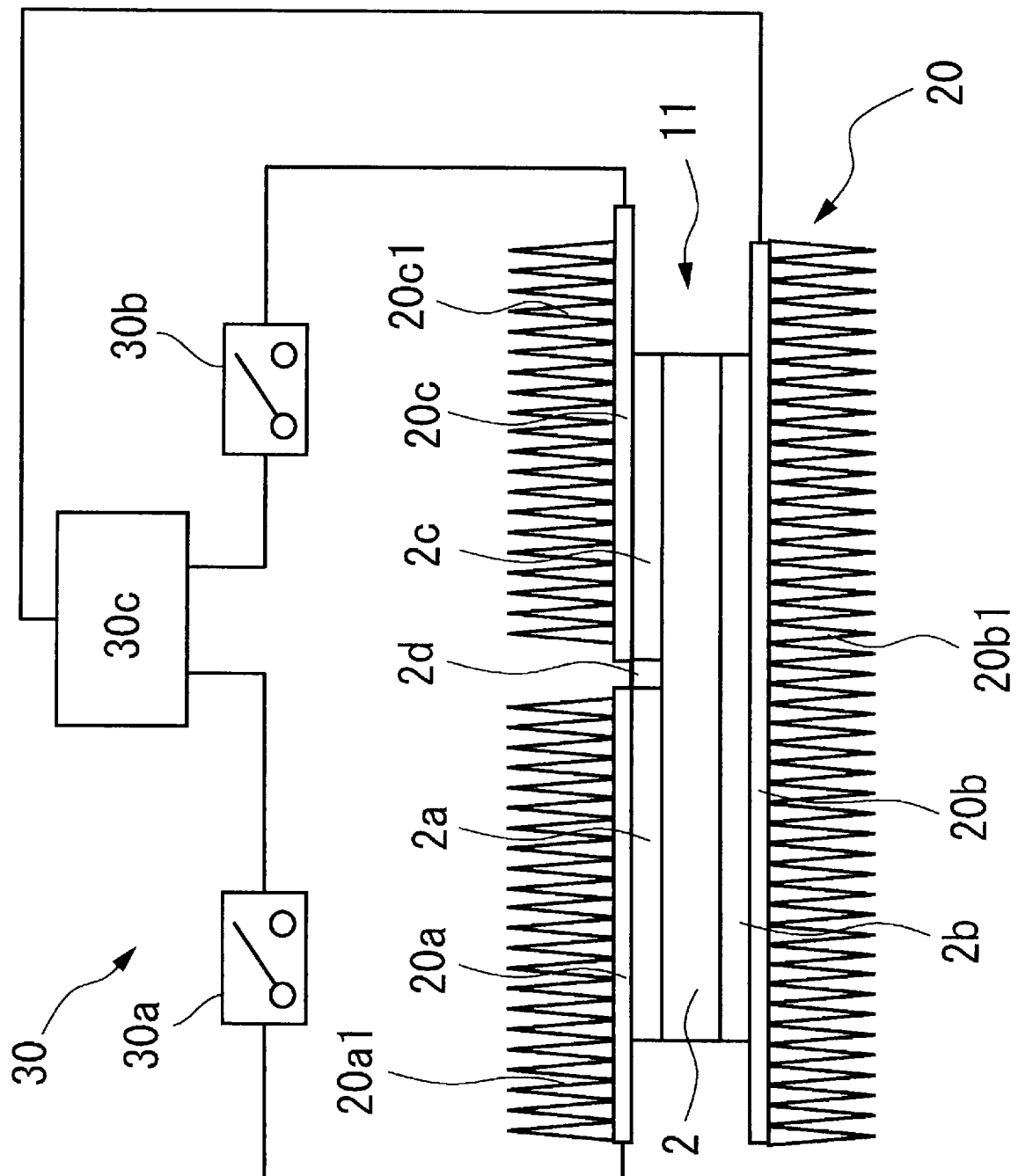
[図15]



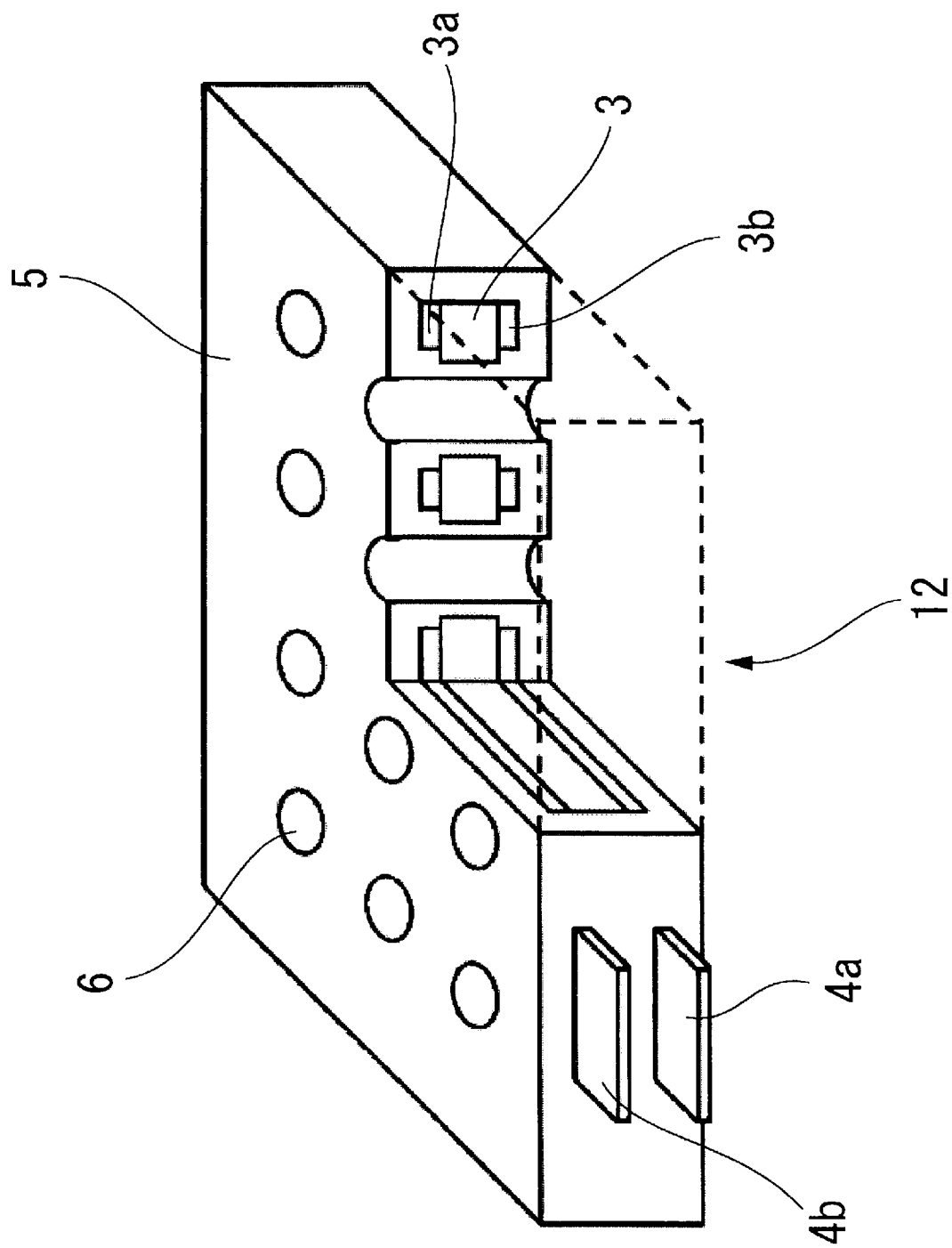
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C7/02(2006.01)i, C04B35/468(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01L35/00(2006.01)n

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)

H01C7/02, C04B35/468, H01B3/12, H01L35/00

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
A	JP 56-169301 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 26 December 1981 (26.12.1981), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2006-179692 A (Komatsu Electronics Inc.), 06 July 2006 (06.07.2006), paragraphs [0004] to [0005] (Family: none)	1-9
A	WO 2006/118274 A1 (Neomax Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text; all drawings & US 7704906 B2 & EP 1876157 A1 & KR 10-2008-0012855 A & CN 101213155 A	1-9

☒ 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
05 July, 2011 (05.07.11)Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058681

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/038538 A1 (Neomax Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text; all drawings & US 2009/0201121 A1 & EP 2067755 A1 & KR 10-2009-0045394 A & CN 101516802 A	1-9
A	JP 2008-063188 A (Furukawa Co., Ltd.), 21 March 2008 (21.03.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01C7/02(2006.01)i, C04B35/468(2006.01)i, H01B3/12(2006.01)i, H01L35/00(2006.01)n

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. H01C7/02, C04B35/468, H01B3/12, H01L35/00

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 56-169301 A（東北金属工業株式会社）1981.12.26, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 9
A	JP 2006-179692 A（小松エレクトロニクス株式会社）2006.07.06, 段落【0004】 - 【0005】（ファミリーなし）	1 - 9
A	WO 2006/118274 A1（株式会社 N E O M A X）2006.11.09, 全文、全図 & US 7704906 B2 & EP 1876157 A1 & KR 10-2008-0012855 A & CN 101213155 A	1 - 9

☒ 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 5 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

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）

右田 勝則

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

5 R

9 1 7 3

C (続き) . 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
A	WO 2008/038538 A1 (株式会社 NEOMAX) 2008.04.03, 全文、 全図 & US 2009/0201121 A1 & EP 2067755 A1 & KR 10-2009-0045394 A & CN 101516802 A	1 - 9
A	JP 2008-063188 A (古河機械金属株式会社) 2008.03.21, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1 - 9