

(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2017-141117

(P2017-141117A)

(43) 公開日 平成29年8月17日(2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/468 (2006.01)	CO4B 35/46	N 4G031
HO1B 1/08 (2006.01)	HO1B 1/08	5E034
HO1C 7/02 (2006.01)	HO1C 7/02	5G301

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-21460 (P2016-21460)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社 東京都港区芝浦三丁目9番1号
(22) 出願日	平成28年2月8日(2016.2.8)	(72) 発明者	伊藤 和彦 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社社内
		(72) 発明者	志村 寿一 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社社内
		(72) 発明者	藤田 一孝 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社社内
		(72) 発明者	守越 広樹 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社社内

最終頁に続く

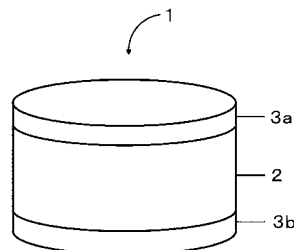
(54) 【発明の名称】 半導体磁器組成物およびPTCサーミスタ

(57) 【要約】

【課題】キュリー点を120より高温側にシフトさせ、25比抵抗が小さく、かつ耐電圧および機械的強度の優れた半導体磁器組成物、およびPTCサーミスタを提供する。

【解決手段】BaTiO₃系の半導体磁器組成物において、Baの一部が少なくともA(NaまたはKより選択される少なくとも1種)、Bi、およびRE(Yを含む希土類元素より選択される少なくとも1種)で置換されており、かつTiの一部が少なくともTM(V、NbおよびTaから選択される少なくとも1種)で置換されており(Ti含有量+TM含有量)を1molとしたとき、 $0.7 \leq \{(Bi \text{ 含有量}) / (A \text{ 含有量})\} \leq 1.4$ 、 $0.017 \leq \{(Bi \text{ 含有量}) + (A \text{ 含有量})\} \leq 0.25$ 、 $0 < (RE \text{ 含有量} + TM \text{ 含有量}) \leq 0.01$ を満足し、かつ結晶粒子径が1.1~4.0μmの範囲内に粒径分布の最大ピークを有し、該ピークの分布頻度が20%以上とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

BaTiO₃系の半導体磁器組成物において、Baの一部が、少なくともA(NaまたはKより選択される少なくとも1種のアルカリ金属元素)、Bi、およびRE(Yを含む希土類元素より選択される少なくとも1種の元素)で置換されており、かつTiの一部が、少なくともTM(V、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1種の元素)で置換されており、(前記Tiの含有量+前記TMの含有量)を1molとしたとき、 $0.7 \{ (Bi \text{の含有量}) / (A \text{の含有量}) \} > 1.43$ 、 $0.017 \{ (Bi \text{の含有量}) + (A \text{の含有量}) \} > 0.25$ 、 $0 < (RE \text{の含有量} + TM \text{の含有量}) < 0.01$ を満足し、かつ前記半導体磁器組成物は複数の結晶粒子で構成されており、前記複数の結晶粒子の結晶粒子径が1.1μm以上、4.0μm以下の範囲内に粒径分布の最大ピークを有し、該ピークの分布頻度が20%以上であることを特徴とする半導体磁器組成物。

10

【請求項2】

前記請求項1に記載の半導体磁器組成物を用いて形成されたセラミック素体と、前記セラミック素体の表面に形成された一对の電極とを備えたPTCサーミスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒーター素子や過熱検知素子などに用いられる半導体磁器組成物およびPTCサーミスタに関する。

20

【背景技術】

【0002】

サーミスタの1つとして、正の抵抗温度係数を有するPTC(Positive Temperature Coefficient)サーミスタが知られている。このPTCサーミスタは、温度の上昇に対して抵抗が増加することから、自己制御型ヒーター素子、過電流保護素子、過熱検知素子等として利用されている。従来、PTCサーミスタは、主成分のチタン酸バリウム(BaTiO₃)に微量の希土類元素等を添加して半導体化させたもので、キュリー点以下では低抵抗であるが、それ以上では数桁にわたって急激に高抵抗化する。

【0003】

BaTiO₃のキュリー点は、一般的に約120℃であるが、Baの一部をSr、あるいはTiの一部をSnで置換する等により、キュリー点を低温側にシフトさせることができる。しかし、キュリー点の高温側へのシフトについては、Baの一部をPbで置換しているのが現状であり、世の中の環境負荷低減の流れからも、Pbを使用しない代替材料の実用化が求められている。

30

【0004】

下記特許文献1には、BaTiO₃のBaの一部をBi、アルカリ金属A1(Na、K、Liの一種または二種以上)および希土類元素Q(La、Dy、Eu、Gdの一種または二種以上)で置換した半導体磁器組成物において、(Bi_{0.5}A1_{0.5})およびQの含有量を所定の範囲内にすることにより、Pbを使用せずにキュリー点を130~183℃まで高くできるとともに、25℃比抵抗の小さい半導体磁器組成物を得ることができる、と記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4765258号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記特許文献1には、Pbを使用せずにキュリー点を130~183℃まで高くできる

50

とともに、 25 比抵抗の小さい半導体磁器組成物を得ることができると記載されているが、PTCサーミスタとして、特にヒーター素子としての用途を考慮した場合、耐電圧や機械的強度については不十分である可能性がある。

【0007】

例えば、自動車室内暖房用に使われるPTCサーミスタは、ヒーター素子としてアルミ製のフィンにクランプされた状態で高電圧が印加されるので、優れた機械的強度と高耐電圧化が求められる。

【0008】

本発明は、このような実情に鑑みてなされ、キュリー点を 120 より高温側にシフトさせ、 25 比抵抗が小さく、かつ耐電圧および機械的強度の優れた半導体磁器組成物、およびそれを備えたPTCサーミスタを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

BaTiO₃系の半導体磁器組成物において、Baの一部が、少なくともA(NaまたはKより選択される少なくとも1種のアルカリ金属元素)、Bi、およびRE(Yを含む希土類元素より選択される少なくとも1種の元素)で置換されており、かつTiの一部が、少なくともTM(V、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1種の元素)で置換されており、(前記Tiの含有量+前記TMの含有量)を1molとしたとき、 $0.7 \{ (Biの含有量) / (Aの含有量) \} > 1.43$ 、 $0.017 \{ (Biの含有量) + (Aの含有量) \} > 0.25$ 、 $0 < (REの含有量 + TMの含有量) < 0.01$ を満足し、かつ前記半導体磁器組成物は複数の結晶粒子で構成されており、前記複数の結晶粒子の結晶粒子径が $1.1 \mu m$ 以上、 $4.0 \mu m$ 以下の範囲内に粒径分布の最大ピークを有し、該ピークの分布頻度が20%以上であることを特徴とする半導体磁器組成物である。

20

【0010】

また、本発明に係るPTCサーミスタは、上述した半導体磁器組成物を用いて形成されたセラミック素体の表面に一对の電極が形成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、キュリー点を 120 より高温側にシフトさせ、 25 比抵抗が小さく、かつ耐電圧および機械的強度の優れた半導体磁器組成物、およびPTCサーミスタを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係る半導体磁器組成物を備えたPTCサーミスタの一構成例を表す斜視図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る半導体磁器組成物の、粒度分布の一例を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

図1に示すように、PTCサーミスタ1は、本願発明のBaTiO₃系半導体磁器組成物からなるセラミック素体2と、セラミック素体の対向する表面に形成された一对の電極3aおよび3bを備える。電極3aおよび3bとしては、Cu、Ni、Al、Cr、Zn、Ag、Ni-Cr合金、Ni-Cu等の導電性材料からなる一層構造または多層構造で形成されている。

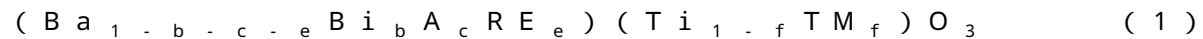
40

【0014】

本発明の一実施形態としての半導体磁器組成物は、BaTiO₃のBaの一部をBi、A(NaまたはKより選択される少なくとも1種のアルカリ金属元素)で置換し、さらに半導体化剤として、Baの一部をRE(Yを含む希土類元素より選択される少なくとも1種の元素)、Tiの部をTM(V、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも

50

1種の元素)で置換した組成を含むものであればいずれの組成でも採用できるが、例えば組成式を下記(1)式で表し、



前記組成式(1)において、Baサイトの一部をBi、A、REで置換する量、Tiサイトの一部をTMで置換する量をそれぞれ示すb、c、e、fは、下記式(2)~(4)を満足することが好ましい。

$$0.7 < b/c < 1.43 \quad (2)$$

$$0.017 < (b+c) < 0.25 \quad (3)$$

$$0 < (e+f) < 0.01 \quad (4)$$

なお、前記半導体磁器組成物は複数の結晶粒子で構成されており、前記複数の結晶粒子径は、1.1 μ m以上、4.0 μ m以下の範囲内に粒径分布の最大ピークを有し、該ピークの分布頻度は20%以上である。

【0015】

上記(1)~(4)を満足し、結晶粒子径の粒径分布の最大ピーク範囲を、1.1 μ m以上、4.0 μ m以下、とし、かつ該ピークの分布頻度を20%以上とすることで、25比抵抗が小さく、かつ耐電圧および機械的強度が高く、さらにキュリー点を120より高温側にシフトさせることができる。なお、本発明におけるキュリー点とは、前記半導体磁器組成物の比抵抗が25のそれと比して2倍になる温度を指す。前記結晶粒径分布の最大ピークの範囲および該ピークの分布頻度は、前記組成式(1)において前記(2)~(4)を満足しつつ、TiO₂原料の粒径や仮焼後のボールミル粉碎時間を適宜調整することで得ることができる。

【0016】

なお、結晶粒子径の粒度分布は、前記半導体磁器組成物(焼結体)の埋め込み研磨断面をエッチング処理したものの走査型電子顕微鏡写真から、画像解析により求めた。具体的には、画像処理ソフトMac viewを用い、前記走査型電子顕微鏡写真にて粒子の大きさと個数を計測し、粒径をHeywood径とし、体積分布にて粒度分布を算出した。なお、前記走査型電子顕微鏡写真の倍率は、粒子数が50個以上得られる倍率とした。

【0017】

図2に、前記方法にて得られた結晶粒子径の粒度分布の一例を示す。ここで、最大分布ピークとは、Heywood径に対する体積分布頻度をとったときのピークPであり、この時のHeywood径H_pが1.1 μ m以上、4.0 μ m以下の範囲で、かつ頻度F_pが20%以上となる場合に、25比抵抗が小さく、かつ耐電圧および機械的強度の優れた半導体磁器組成物が得られる。図2の例では、H_pは1.64 μ mで、F_pが33%であり、前記範囲内にある。

【0018】

前記組成式(1)において、前記Biの含有量bと前記Aの含有量cは、(Ti+TM)を1molとしたとき、mol比換算で、0.017 < (b+c) < 0.25、かつ0.7 < b/c < 1.43を満足することが好ましい。(b+c)が0.017未満では、キュリー点が120よりも高温側にシフトしない場合があり、好ましくない。また、(b+c)が0.25を超えると、半導体化が不十分となり、25比抵抗が上昇してしまうので、好ましくない。また、0.7 < b/c < 1.43、を満足しない場合も、半導体化が不十分となり、25比抵抗が上昇してしまうので、好ましくない。

【0019】

前記組成式(1)において、半導体化剤として作用するRE(Yを含む希土類元素より選択される少なくとも1種の元素)とTM(V、NbおよびTaからなる群より選択される少なくとも1種の元素)の総量:(e+f)については、0 < (e+f) < 0.01が好ましい範囲である。(e+f)が0または0.01より大きいと25比抵抗が上昇してしまうので、好ましくない。より好ましくは、0.001以上、0.006以下とすることで25比抵抗減少効果が大きい。なお上記半導体化剤は、RE単独あるいはTM単独であっても、好ましい添加範囲は同じである。また、REとして、La、Sm、Gd、

10

20

30

40

50

T MとしてN bを選択するのがより好ましい。更には、前記R E (S m、G d、E r)とT M (N b)を等量ずつ添加するのがより好ましい。前記半導体化剤および添加方法とすることで、25 比抵抗減少効果がやや向上する。

【0020】

また、前記半導体磁器組成物において、(T iとT Mの総m o l数)に対する(B a、B i、A、R Eの総m o l数)のm o l比は、1 . 0 0 1以上、1 . 0 6以下を満足することがより好ましい。これにより、25 比抵抗をより小さくすることができる。

【0021】

また前記半導体磁器組成物において、(T iの含有量 + T Mの含有量)を1 m o lとしたとき、C aを元素換算で0 . 0 4 9以下の割合で含むことが好ましい。これにより、焼結密度が高くなり、25 比抵抗をより小さくすることができる。

10

【0022】

また、前記半導体磁器組成物は、(T iの含有量 + T Mの含有量)を1 m o lとしたとき、M nを元素換算で0 . 0 0 3 m o l以下の割合で含むことが好ましい。これにより、結晶粒界にて適度なアクセプタ準位を形成し、P T Cジャンプの向上効果がある。ただし、M nが0 . 0 0 3 m o lを超えると、伝導電子のトラップが過剰となり、25 比抵抗がやや上昇してしまう傾向がある。なおP T Cジャンプは、P T Cサーミスタの能力を判断するための一指標となるものであり、L o g 1 0 (2 8 0 における比抵抗 / 2 5 における比抵抗)として算出した。

【0023】

また、前記半導体磁器組成物は、(T iの含有量 + T Mの含有量)を1 m o lとしたとき、S iを元素換算で0 . 0 1 5 m o l以下の割合で含むことが好ましい。これにより、25 比抵抗をより小さくすることができる。ただし、S iが0 . 0 1 5 m o lを超えると、過剰なS i元素が結晶粒界に多量に偏析し、伝導電子の移動を妨げて25 比抵抗がやや悪くなる傾向がある。

20

【0024】

なお、前記アルカリ金属元素AがN aの場合とKの場合では、キュリー点の高温側へのシフト量が異なるが、25 比抵抗や耐電圧および機械的強度は、同等である。

【0025】

本発明の半導体磁器組成物は、前記一般式(1)を構成する各元素を含む化合物を混合、仮焼し、当該仮焼粉を粉碎した後、バインダーを添加して造粉、成形し、その後脱バイ、焼成を行うことによって得られる。前記焼成は大気中あるいは窒素雰囲気中のいずれでも行うことができるが、窒素雰囲気中で焼成した場合は、さらに8 0 0 ~ 1 0 0 0 の酸化性雰囲気中にて熱処理を行う必要があるため、工程の簡素化の観点から大気中で焼成することが望ましい。

30

【0026】

なお本発明は、上記実施の形態に限定されるものではない。例えば、上記半導体磁器組成物では、B aの一部が、少なくともA (N aまたはKより選択される少なくとも1種のアルカリ金属元素)、B i、およびR E (Yを含む希土類元素より選択される少なくとも1種の元素)で置換されており、かつT iの一部が少なくともT M (V、N bおよびT aからなる群より選択される少なくとも1種の元素)で置換されており、(T iの含有量 + T Mの含有量)を1 m o lとしたとき、 $0.7 \{ (B i \text{の含有量}) / (A \text{の含有量}) \} > 1.43$ 、 $0.017 \{ (B i \text{の含有量}) + (A \text{の含有量}) \} > 0.25$ 、 $0 < (R E \text{の含有量} + T M \text{の含有量}) < 0.01$ を満足し、かつ結晶粒子径が1 . 1 μ m以上、4 . 0 μ m以下の範囲内に粒径分布の最大ピークを有し、該ピークの分布頻度が2 0 %以上、であれば、不可避不純物が混入しても特性に影響を与えるものではない。例えば、湿式での混合粉碎時に粉碎媒体に使用するジルコニアボールが、全体で0 . 2 ~ 0 . 3重量%程度混入するおそれがあるが、特性に影響を与えるものではない。同様に、素原料中に含まれる1 0重量p p m程度の微量のF e、A l、S rなどが混入する恐れがあるが、特性に影響を与えるものではない。

40

50

【0027】

また、本実施形態にかかる半導体磁器組成物は、不純物としてPbを含んでいてもよいが、その含有量は1重量%以下であることが好ましく、Pbを全く含まないことがより好ましい。焼成時におけるPbの揮発、あるいはPTCサーミスタとして市場に流通し廃棄された後における環境中へのPbの放出を最小限に抑制することができ、低公害化、対環境性および生態学的見地から好ましいためである。

【実施例】

【0028】

以下、実施例及び比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0029】

[実施例1 試料番号1~65、比較例1~20]

出発原料としてBaCO₃、TiO₂、Bi₂O₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、SiO₂、MnCO₃、REの酸化物(例えばY₂O₃)、TMの酸化物(例えば、Nb₂O₅)を準備し、焼結後の組成が表1~7となるように各原料を秤量した。その後、ボールミルを用いてアセトン中で湿式混合した後に乾燥を行い、900で2時間仮焼した。ここで、TiO₂原料の粒径は、焼結体の結晶粒子径に影響を及ぼすので、本実施例では、平均粒子径D50が0.7μmのものを使用した。なおTiO₂原料の平均粒子径D50については、マイクロトラックMT3000IIを用いて算出した。

【0030】

前記仮焼体を、ボールミルを用いて純水中で湿式粉碎した。ここで、ボールミル粉碎時間は、焼結体の結晶粒子径分布の最大ピークの分布頻度に影響するので、本実施例では該粉碎時間を17時間とした。なお、粉碎粉の平均粒子径D50は、0.5~0.8μmであった。ここで、粉碎粉の平均粒子径D50は、TiO₂原料と同様に、マイクロトラックMT3000IIを用いて算出した。その後、脱水乾燥を行い、これをポリビニルアルコール等のバインダーを用いて造粒し、造粒粉体を得た。これを一軸プレス機によって板状(50mm×厚さ2.5mm)に成型し、大気雰囲気下、1200で2時間焼成を行い、焼結体を得た。

【0031】

前記焼結体の両面を研磨し、厚さを1.5mmにした後、湿式ダイサーにて35mm×6.5mmの短冊状に切断した。切断した焼結体にて、JIS R 1601に従い、3点曲げ強さを測定した。また、切断した焼結体の両面に、スクリーン印刷にてAg-Znペーストを塗布し、大気中500~700にて焼き付けた後、25から280まで比抵抗の温度特性を測定した。さらに、耐電圧を測定した。また、前述した方法にて、焼結体の断面から結晶粒径分布の最大ピークおよび該ピークの分布頻度を求めた。本発明における実施例1の結果を表1~7に示す。

【0032】

[実施例2 試料番号66~69、比較例21~24]

出発原料としてBaCO₃、TiO₂、Bi₂O₃、Na₂CO₃、Sm₂O₃を準備し、焼結後の組成が表8となるように各原料を秤量した。その後、ボールミルを用いてアセトン中で湿式混合した後に乾燥を行い、900で2時間仮焼した。なお、TiO₂原料については、表8に示すように、平均粒子径D50の異なるものをいくつか使用した。

【0033】

前記仮焼体を、ボールミルを用いて純水中で湿式粉碎した。ここで、ボールミル粉碎時間は、表8に示す範囲で変更した。なお、粉碎粉の平均粒子径D50は、0.35~3.2μmであった。それ以降は、実施例1と同様の作製方法を用い、同様の評価を行った。本発明における実施例2の結果を表8に示す。

【0034】

なお本発明において、25比抵抗が小さいとは、10³cm以下であることをいう。同様に、耐電圧が高いとは、300V/mm以上であることをいい、さらに機械的強度

10

20

30

40

50

が高いとは、3点曲げ強さが100MPa以上であることをいう。

【0035】

表1より、Biの成分範囲bとAの成分範囲cの含有量の合計(b+c)は、キュリー点および25比抵抗と相関があることがわかる。なお、AはNaまたはKより選択される少なくとも1種の元素である。試料番号1~8によると、(b+c)が0.017以上、0.25以下であれば、キュリー点がチタン酸バリウムのキュリー点である120よりも高温側へシフトしつつ、25比抵抗が 10^3 cm以下となっている。(b+c)の成分範囲が0.017未満である比較例1と比較例3は、25比抵抗は小さいが、キュリー点が120よりも高温側にシフトしていない。また、(b+c)の成分範囲が0.25を超える比較例2と比較例4は、25の比抵抗が 10^3 cmを大きく超えてしまふことがわかる。なお、AがNaの場合とKの場合では、キュリー点の高温側へのシフト量が若干異なるが、25比抵抗は、ほぼ同じであることがわかる。

10

【0036】

【表1】

試料番号	結晶粒子径		b [mol]	c [mol]	e (Sm) [mol]	f [mol]	25°C 比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点曲げ強さ [MPa]	Tc [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μ m]	分布頻度 [%]									
比較例1	2.2	25	0.008	0.008	0.004	0	900	315	105	120	Na
1	2.2	26	0.009	0.008	0.004	0	620	318	106	125	
2	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	510	320	109	160	
3	1.8	25	0.100	0.100	0.004	0	750	312	111	200	
4	1.5	24	0.125	0.125	0.004	0	950	316	120	210	K
比較例2	1.5	22	0.130	0.130	0.004	0	1.0E+05	-	120	-	
比較例3	2.0	28	0.008	0.008	0.004	0	900	330	110	120	
5	1.9	27	0.009	0.008	0.004	0	650	330	110	125	
6	2.9	24	0.050	0.050	0.004	0	560	308	108	175	
7	3.2	22	0.100	0.100	0.004	0	770	306	102	210	
8	2.5	22	0.125	0.125	0.004	0	950	307	104	225	
比較例4	1.9	21	0.130	0.130	0.004	0	1.0E+06	-	109	-	

20

【0037】

また表2より、Biの成分範囲bとAの成分範囲cが、 $0.7 \leq b/c \leq 1.43$ を満足する試料番号4および9~11は、25比抵抗が 10^3 cm以下となっているが、0.07未満である比較例5、および1.43より大きい比較例6は、25の比抵抗が 10^3 cmを大きく超えてしまうことがわかる。

30

【0038】

【表2】

試料番号	結晶粒子径		b+c [mol]	b/c	e (Sm) [mol]	f [mol]	25°C 比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点曲げ強さ [MPa]	Tc [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μ m]	分布頻度 [%]									
比較例5	3.0	20	0.25	0.65	0.004	0	1.0E+05	-	100	-	Na
9	2.0	21	0.25	0.70	0.004	0	980	305	105	205	
4	1.5	24	0.25	1.00	0.004	0	950	316	120	210	
10	1.4	27	0.25	1.20	0.004	0	950	334	108	210	
11	1.2	29	0.25	1.43	0.004	0	965	340	119	210	
比較例6	1.1	29	0.25	1.45	0.004	0	1.0E+04	-	119	-	

40

【0039】

表3より、(TiとTMの総mol数)に対する(Ba、Bi、A、REの総mol数)の比(A/B)は、25比抵抗に影響することがわかる。A/Bの範囲が、1.001以上、1.06以下である試料番号12~14は、25比抵抗がやや小さくなっていることがわかる。ただし、1.06を超えると、25比抵抗が増大する傾向がうかがえる。

50

【0040】

【表3】

試料番号	結晶粒子径		b [mol]	c [mol]	e (Sm) [mol]	f [mol]	A/B	25°C 比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点 曲げ強さ [MPa]	Tc [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μm]	分布頻度 [%]										
2	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	1.0	510	320	109	160	Na
12	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	1.001	480	320	110	160	
13	2.3	25	0.050	0.050	0.004	0	1.02	490	322	113	160	
14	1.5	26	0.050	0.050	0.004	0	1.06	510	330	119	160	

10

【0041】

表4より、Ca元素の成分範囲は、25 比抵抗と相関があることがわかる。Caの含有量が、0.049mol以下である試料番号15～17では、25 比抵抗がやや小さくなっていることがわかる。ただし、0.049molを超えると、25 比抵抗低減効果が増大する傾向がうかがえる。

【0042】

【表4】

試料番号	結晶粒子径		b [mol]	c [mol]	e (Sm) [mol]	f [mol]	Ca [mol]	25°C 比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点 曲げ強さ [MPa]	Tc [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μm]	分布頻度 [%]										
2	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	0.0	510	320	109	160	Na
15	2.9	25	0.050	0.050	0.004	0	0.02	420	315	105	160	
16	2.7	24	0.050	0.050	0.004	0	0.035	480	308	104	160	
17	2.4	25	0.050	0.050	0.004	0	0.049	510	309	113	160	

20

【0043】

表5の試料番号18～20より、副成分であるSiの成分範囲が、0.015mol以下であれば、25 比抵抗の減少効果があることがわかる。ただし、Siの成分範囲が0.015を超えると、25 比抵抗が増大する傾向がうかがえる。

【0044】

【表5】

試料番号	結晶粒子径		b [mol]	c [mol]	e (Sm) [mol]	f [mol]	Si [mol]	25°C 比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点 曲げ強さ [MPa]	Tc [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μm]	分布頻度 [%]										
2	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	0.0	510	320	109	160	Na
18	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	0.05	395	318	108	160	
19	2.6	25	0.050	0.050	0.004	0	0.01	490	325	111	160	
20	2.7	24	0.050	0.050	0.004	0	0.015	509	325	113	160	

30

【0045】

表6の試料番号21～23より、Mnの成分範囲が、0.003mol以下であれば、その成分が多いほどPTCジャンプが向上していることがわかる。ただし、0.003molを超えると、25 比抵抗が増大する傾向がうかがえる。

【0046】

40

【表 6】

試料番号	結晶粒子径		b [mol]	c [mol]	e (Sm) [mol]	f [mol]	Mn [mol]	25℃ 比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点 曲げ強さ [MPa]	PTC 特性 25~280℃ [μ W]	Tc [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μ m]	分布頻度 [%]											
2	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	0.0	510	320	109	3.6	160	Na
21	2.5	28	0.050	0.050	0.004	0	0.001	700	325	108	4.0	160	
22	2.3	26	0.050	0.050	0.004	0	0.002	850	330	105	4.3	160	
23	2.3	26	0.050	0.050	0.004	0	0.003	950	338	105	4.3	160	

【0047】

表7の試料番号24～65より、REおよびTMの総量： $(e + f)$ が、0.01以下であれば、25℃比抵抗減少効果があることがわかる。さらに、0.001mol以上、0.006mol以下がより好ましい。なお、REとして、La、Sm、Gd、TMはNbの場合がより好ましい。また $(e + f)$ が、0.01を超える比較例7～20については、25℃比抵抗が $10^3 \Omega$ cmを超えてしまうことがわかる。更には、試料番号60～65より、 $(e + f)$ が同じ値でも、REとTMを等量ずつ添加したほうが、25℃比抵抗が小さいことがわかる。

【0048】

【表 7】

試料番号	結晶粒子径		b[μm]	c[μm]	RE	TM	e[μm]	f[μm]	25°C 比抵抗 [Ωcm]	耐電圧 [V/mm]	3点 曲げ強さ [MPa]	T _c [°C]	A Na or K
	最大ピーク [μm]	分布頻度 [%]											
比較例7	2.7	24	0.05	0.05	-	-	0	0	1.0E+05	-	104	-	Na
24	2.6	26	0.05	0.05	Y	-	0.001	0	750	315	104	160	
25	2.3	25	0.05	0.05		-	0.006	0	600	310	109	160	
26	2.2	25	0.05	0.05		-	0.01	0	910	319	110	160	
比較例8	2.6	26	0.05	0.05		-	0.012	0	5.0E+03	-	105	160	Na
27	2.6	26	0.05	0.05	La	-	0.001	0	720	315	105	160	
28	2.3	25	0.05	0.05		-	0.006	0	560	309	107	160	
29	2.1	28	0.05	0.05		-	0.01	0	850	317	109	160	
比較例9	2.0	27	0.05	0.05		-	0.012	0	1.0E+04	-	109	160	Na
30	2.6	24	0.05	0.05	Ce	-	0.001	0	760	311	104	160	
31	2.3	25	0.05	0.05		-	0.006	0	610	311	106	160	
32	2.1	26	0.05	0.05		-	0.01	0	930	316	108	160	
比較例10	2.1	26	0.05	0.05		-	0.012	0	5.0E+03	-	108	160	Na
33	2.6	23	0.05	0.05	Pr	-	0.001	0	780	312	104	160	
34	2.2	24	0.05	0.05		-	0.006	0	650	317	107	160	
35	2.0	25	0.05	0.05		-	0.01	0	950	322	109	160	
比較例11	2.0	25	0.05	0.05		-	0.012	0	3.0E+03	-	109	160	Na
36	2.6	26	0.05	0.05	Nd	-	0.001	0	750	310	104	160	
37	2.1	23	0.05	0.05		-	0.006	0	610	307	108	160	
38	2.0	23	0.05	0.05		-	0.01	0	890	313	109	160	
比較例12	2.0	23	0.05	0.05		-	0.012	0	6.0E+03	-	109	160	Na
39	2.6	26	0.05	0.05	Sm	-	0.001	0	720	318	106	160	
40	2.5	27	0.05	0.05		-	0.006	0	570	315	107	160	
41	2.0	28	0.05	0.05		-	0.01	0	830	326	109	160	
比較例13	2.0	28	0.05	0.05		-	0.012	0	3.0E+03	-	109	160	Na
42	2.6	25	0.05	0.05	Gd	-	0.001	0	710	315	105	160	
43	2.4	25	0.05	0.05		-	0.006	0	580	313	109	160	
44	2.3	22	0.05	0.05		-	0.01	0	860	322	110	160	
比較例14	2.3	22	0.05	0.05		-	0.012	0	3.0E+03	-	110	160	Na
45	2.6	26	0.05	0.05	Dy	-	0.001	0	800	313	103	160	
46	2.2	23	0.05	0.05		-	0.006	0	660	308	106	160	
47	2.0	21	0.05	0.05		-	0.01	0	950	317	108	160	
比較例15	2.0	21	0.05	0.05		-	0.012	0	6.0E+03	-	108	160	Na
48	2.6	26	0.05	0.05	Er	-	0.001	0	750	314	104	160	
49	2.2	24	0.05	0.05		-	0.006	0	680	313	106	160	
50	2.0	23	0.05	0.05		-	0.01	0	980	323	107	160	
比較例16	2.0	23	0.05	0.05		-	0.012	0	3.0E+03	-	107	160	Na
51	2.5	26	0.05	0.05	V	-	0	0.001	710	310	103	160	
52	2.0	23	0.05	0.05		-	0	0.006	650	312	110	160	
53	1.9	23	0.05	0.05		-	0	0.01	940	315	111	160	
比較例17	1.9	23	0.05	0.05		-	0	0.012	1.0E+04	-	111	160	Na
54	2.5	26	0.05	0.05	Nb	-	0	0.001	710	316	105	160	
55	2.3	25	0.05	0.05		-	0	0.006	560	319	110	160	
56	2.1	28	0.05	0.05		-	0	0.01	810	322	111	160	
比較例18	2.0	27	0.05	0.05		-	0	0.012	3.0E+03	-	111	160	Na
57	2.5	25	0.05	0.05	Ta	-	0	0.001	750	309	103	160	
58	2.0	23	0.05	0.05		-	0	0.005	700	309	107	160	
59	1.9	21	0.05	0.05		-	0	0.01	980	312	108	160	
比較例19	1.9	21	0.05	0.05		-	0	0.012	7.0E+03	-	108	160	Na
60	2.5	25	0.05	0.05	Sm	Nb	0.003	0.003	550	315	106	160	
61	2.5	26	0.05	0.05			0.001	0.005	560	315	106	160	
62	2.4	26	0.05	0.05			0.005	0.001	560	315	105	160	
63	2.5	21	0.05	0.05			0.005	0.005	800	317	104	160	
64	2.4	21	0.05	0.05			0.002	0.008	820	317	104	160	
65	2.4	21	0.05	0.05			0.008	0.002	820	317	106	160	
比較例20	1.9	18	0.05	0.05	-	-	0.006	0.006	1.0E+04	-	106	160	

10

20

30

40

【0049】

表 8 より、試料番号 66 ~ 69 は、TiO₂ 原料の粒径およびボールミル粉砕時間を適宜調整することにより、結晶粒径分布の最大ピークが 1.1 μm 以上、4.0 μm 以下、かつ該ピークの分布頻度が 20% 以上となっており、耐電圧が 300 V/mm 以上、かつ 3 点曲げ強さが 100 MPa 以上となっている。対して、比較例 21 および 24 は、TiO₂ 原料の粒径およびボールミル粉砕時間が適宜調整できていないことにより、結晶粒径分布の最大ピークが前記最適範囲外となっており、いずれも 3 点曲げ強さが 100 MPa 未満となっている。また、TiO₂ 原料の粒径およびボールミル粉砕時間が適宜調整できていない比較例 22 および 23 は、結晶粒径分布の最大ピークが 1.1 μm 以上、4.0

50

μ m以下の範囲内だが、該ピークの分布頻度が20%未満であり、いずれも耐電圧が300 V/mm未満かつ3点曲げ強さが100 MPa未満となっている。これは、結晶粒径分布が広がることで、部分的に粗大な結晶粒子が存在し、そこが耐電圧や3点曲げ強さを低くする起点となっていることが考えられる。なお結晶粒径分布の最大ピークが1.1 μ m以上、4.0 μ m以下の範囲内では、25℃比抵抗は、ほぼ同じである。

【0050】

【表8】

試料番号	結晶粒径分布		b [mol]	c [mol]	e (Sm) [mol]	f [mol]	25℃比抵抗 [Ω cm]	耐電圧 [V/mm]	3点曲げ強さ [MPa]	Tc [℃]	A Na or K	TiO ₂ 原料 D50[μ m]	ボールミル粉砕時間 [時間]
	最大ピーク [μ m]	分布頻度 [%]											
比較例21	0.9	30	0.050	0.050	0.003	0	600	305	95	160	Na	0.5 μ m	20
比較例22	1.1	18	0.050	0.050	0.003	0	550	290	98	160		0.5 μ m	5
66	1.1	20	0.050	0.050	0.003	0	530	304	103	160		0.5 μ m	10
67	2.5	25	0.050	0.050	0.003	0	500	312	107	160		0.7 μ m	15
68	2.5	30	0.050	0.050	0.003	0	510	348	110	160		0.7 μ m	20
69	4.0	20	0.050	0.050	0.003	0	490	302	101	160		3.0 μ m	10
比較例23	4.0	18	0.050	0.050	0.003	0	490	292	95	160		3.0 μ m	5
比較例24	4.2	22	0.050	0.050	0.003	0	470	280	95	160		4.0 μ m	10

10

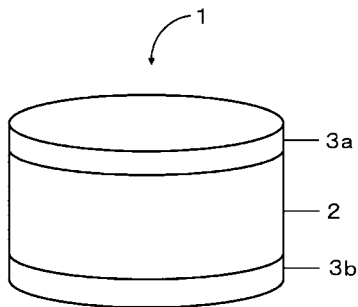
【符号の説明】

【0051】

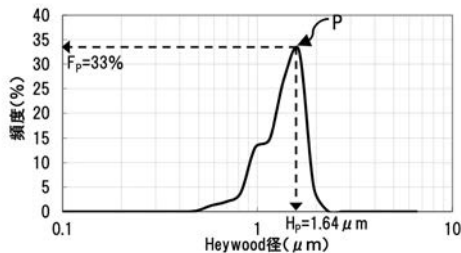
- 1 PTCサーミスタ
- 2 セラミック素体
- 3 a、3 b 電極

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 寺田 朋広

東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA01 AA06 AA07 AA08 AA11 AA13 AA14 AA15 AA35 BA05

GA01

5E034 AA09 AB01 AC02

5G301 CA02 CA13 CA17 CA18 CA25 CA26 CA30 CD07 CD10 CE02