

(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
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/115063 A1

(51) 国際特許分類:
H01C 7/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054027

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 21 日(21.02.2012)

(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 2011-038763 2011 年 2 月 24 日(24.02.2011) JP
特願 2012-022122 2012 年 2 月 3 日(03.02.2012) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 後藤 正人(GOTO, Masato) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 吉田 健司(YOSHIDA, Kenji) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 松永 達也(MATSUNAGA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒

6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP).

(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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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:

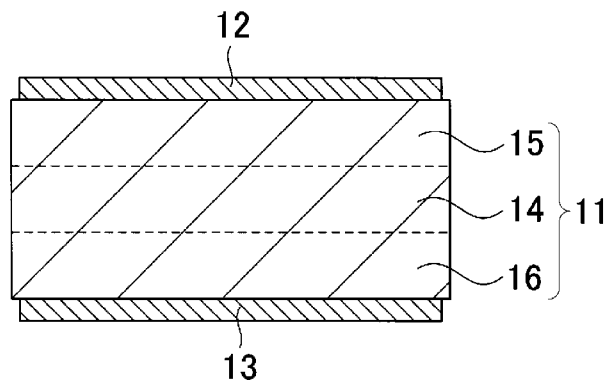
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE-CHARACTERISTIC THERMISTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: 正特性サーミスタ素子

[図1]

1



(57) Abstract: Provided is a positive-characteristic thermistor element having excellent voltage resistance and no environmentally hazardous substances included in the principal components of a semiconductor ceramic. This positive-characteristic thermistor element (1) is provided with a semiconductor ceramic (11) containing BaTiO₃ (where Ba may be partially substituted with at least one element selected from among Ca, Sr, and rare earth elements) as a principal component, and a pair of electrodes (12, 13) formed on both principal surfaces of the semiconductor ceramic (11). The positive-characteristic thermistor element (1) is characterized in that the semiconductor ceramic (11) includes a pair of outside regions (15, 16) adjacent to the pair of electrodes (12, 13), respectively; and an inside region (14) sandwiched between the pair of outside regions (15, 16), wherein the porosity of the outside regions (15, 16) is greater than the porosity of the inside region (14).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/115063 A1



半導体セラミックの主成分に環境負荷物質を含まずに、耐圧性の優れた正特性サーミスタ素子を提供する。本発明に係る正特性サーミスタ素子 1 は、 BaTiO_3 （ただし、Ba の一部は Ca、Sr、及び希土類元素のうち少なくとも 1 つの元素で置換しても良い）を主成分として含む半導体セラミック 11 と、半導体セラミック 11 の両主面に形成されている一対の電極 12、13 と、を備える正特性サーミスタ素子であって、半導体セラミック 11 は、一対の電極 12、13 とそれぞれ接する一対の外側領域 15、16 と、一対の外側領域 15、16 に挟まれている内側領域 14 と、を有し、外側領域 15、16 のポア含有率が内側領域 14 のポア含有率よりも大きいことを特徴としている。

明 細 書

発明の名称：正特性サーミスタ素子

技術分野

[0001] 本発明は正特性サーミスタ素子、特にモータ用途に用いる正特性サーミスタ素子に関するものである。

背景技術

[0002] チタン酸バリウム (BaTiO_3) 系の半導体セラミックは、電圧の印加により発熱し、正方晶から立方晶に相転移するキュリー点 T_c を超えると抵抗値が急激に増大する PTC 特性を有する。この PTC 特性を利用して、半導体セラミックはヒータ用途やモータ起動用途等に広く使用されている。

[0003] ところで、例えば正特性サーミスタ素子がモータ用途に用いられる場合には、使用する電圧の他に、モータ起動時に電磁誘導による起電力がさらに加わることから、特に、瞬間的な高電圧に対する耐性（耐圧性）が要求される。そして、高い耐圧性が得られる正特性サーミスタ素子として、例えば特許文献 1 では、内側領域と外側領域とを具備しており、かつ、外側領域のポア占有率が内側領域よりも大きく設定されている正特性サーミスタ素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開平 9－17606 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献 1 に記載の正特性サーミスタ素子に用いられる半導体セラミックには鉛が含まれている。鉛は環境負荷物質であることから、環境面を考慮すると、実質的に鉛を含まない非鉛系の半導体セラミックの開発が求められている。

[0006] 本発明はかかる課題に鑑みてなされたものであって、半導体セラミックの

主成分に環境負荷物質を含まずに、耐圧性の優れた正特性サーミスタ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

[0007] 本発明に係る正特性サーミスタ素子は、 $BaTiO_3$ （ただし、Baの一部はCa、Sr、及び希土類元素のうち少なくとも1つの元素で置換しても良い）を主成分として含む半導体セラミックと、前記半導体セラミックの両主面に形成されている一对の電極と、を備える正特性サーミスタ素子であって、前記半導体セラミックは、前記一对の電極とそれぞれ接する一对の外側領域と、前記一对の外側領域に挟まれている内側領域と、を有し、前記外側領域のポア含有率が前記内側領域のポア含有率よりも大きいことを特徴としている。

[0008] また、本発明に係る正特性サーミスタ素子では、前記主成分は一般式（ $Ba_{1-x-y-z}Ca_xSr_yLn_z$ ） TiO_3 （ただし、Lnは希土類元素であり、前記x、y、zは、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.0035 \leq z \leq 0.0085$ 、の各条件を満足する）で表される化合物であることが好ましい。

[0009] また、本発明に係る正特性サーミスタ素子では、前記外側領域のポア含有率が12.5%以上25.0%以下であり、前記外側領域と内側領域のポア含有率の差が5%以上であることが好ましい。

[0010] また、本発明に係る正特性サーミスタ素子は、外側領域の比抵抗が、内側領域の比抵抗よりも高く、外側領域の比抵抗を高 ρ 、内側領域の比抵抗を低 ρ 、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である $(高\rho - 低\rho) / 低\rho$ を $R\rho$ と表したとき、 $0.05 \leq R\rho \leq 0.50$ を満たすとともに、一对の外側領域の合計の厚みを t_1 、内側領域の厚みを t_2 、全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合である $t_1 / (t_1 + t_2)$ を Rt_1 と表したとき、 $-0.8889 \times R\rho + 49.444 \leq Rt_1 \leq -0.8889 \times R\rho + 89.444$ を満たすことが好ましい。

発明の効果

[0011] この発明によれば、耐圧性の優れた正特性サーミスタ素子を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係る正特性サーミスタ素子を示す断面図である。

[図2]耐圧試験で破壊された半導体セラミックの外観写真であり、層フレモードの例である。

[図3]耐圧試験で破壊された半導体セラミックの外観写真であり、縦フレモードの例である。

[図4]実験例3における試料番号41～59の、全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合 R_{t_1} と、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である R_ρ を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下において、本発明を実施するための形態について説明する。

[0014] 図1は、本発明に係る正特性サーミスタ素子を示す断面図である。正特性サーミスタ素子1は、半導体セラミック11と、電極12、13と、を備えている。半導体セラミック11は、 $BaTiO_3$ （ただし、Baの一部はCa、Sr、及び希土類元素のうち少なくとも1つの元素で置換しても良い）を主成分として含んでいる。また、半導体セラミック11は、実質的に鉛を含有していない。ここで、「実質的に鉛を含まない」とは、鉛が主成分中に含有していないことをいう。したがって、特性に影響を与えない範囲で不可避免的に混入する10重量ppm以下の範囲で混入する程度の鉛までも排除するものではない。また、本明細書中で、鉛が主成分中に含有している組成系の材料を鉛系材料という。

[0015] 半導体セラミック11は主面を有する板状に形成されている。本実施形態では半導体セラミック11は円板状に形成されているが、直方体状に形成されていても良い。

[0016] 電極12、13は、半導体セラミック11の両主面に形成されている。電極12、13の材質としては、Cu、Ni、Al、Cr、Ni-Cr合金等

が挙げられる。また、本実施形態では電極 12、13 は 1 層構造であるが、多層構造であっても良い。

[0017] 半導体セラミック 11 は、外側領域 15、16 と、内側領域 14 と、を有している。外側領域 15、16 は、半導体セラミック 11 の主面側に存在しており、電極 12、13 とそれぞれ接している。また、内側領域 14 は、半導体セラミック 11 の内側に存在しており、外側領域 15、16 に挟まれている。

[0018] 本発明では、外側領域 15、16 のポア含有率が、内側領域 14 のポア含有率よりも大きいことを特徴としている。この場合、外側領域 15、16 の抵抗値（比抵抗値）が、内側領域 14 の抵抗値（比抵抗値）に比べて大きくなる。

[0019] 半導体セラミックに瞬間的な高電圧を印加した場合に、破壊に至るプロセスは以下の通りである。通常の半導体セラミックに電圧が印加されると、半導体セラミックの内側は表面側に比べて放熱しにくいため、内側が高温になる。そして、内側が熱膨張し応力が発生して、応力が大きくなりすぎると半導体セラミックが破壊する。本発明のように、外側領域 15、16 の抵抗が内側領域 14 の抵抗よりも大きいと、外側領域 15、16 が高温になりやすく、内側領域 14 の熱膨張による応力が緩和されるため、半導体セラミック 11 の耐圧性が向上する。

[0020] また、半導体セラミックに瞬間的な高電圧を印加して耐圧性を測定する、いわゆるフラッシュ耐圧試験時に半導体セラミックに発生する破壊モードには、「層フレモード」と、「縦フレモード」の 2 種類が存在する。図 2 と図 3 は、フラッシュ耐圧試験で破壊された半導体セラミックの外観写真である。図 2 は層フレモードの例であり、図 3 は縦フレモードの例である。図 2 の層フレモードでは、破断面は平滑であり、破壊の方向は半導体セラミックの主面に沿う方向である。一方、図 3 の縦フレモードでは、破断面に凹凸が存在しており、破壊の方向はセラミックの厚さ方向に沿う方向である。

[0021] 本発明に係る正特性サーミスタ素子は、素子を組み込む装置の構造を工夫

することにより、フェールセーフ機能を持たせることが可能である。ここでのフェールセーフ機能とは、高電圧が印加されて半導体セラミックが破壊した際に、半導体セラミックが破断面で分離して回路が切断され、回路全体を保護する機能である。

[0022] しかし、半導体セラミックが層フレモードで破壊すると、縦フレモードに比べて破断面の面積が大きいため、割れた素子同士が接触しやすくなり、半導体セラミックの破壊後に短絡しやすくなる。そのため、層フレモードの発生は好ましくない。

[0023] BaTiO₃系セラミックは鉛系材料に比べて耐圧性が低く、1層構造でのフラッシュ耐圧試験時の破壊モードは層フレモードである。しかし、本発明のように、半導体セラミックが2つの外側領域と内側領域を有する3層構造の場合には、フラッシュ耐圧試験時の破壊モードは縦フレモードとなる。このモードはBaTiO₃系セラミック特有の破壊モードであり、鉛系材料では3層構造とした場合にも、層フレモードの破壊が発生する。そのため、本発明の構成とすることにより、フラッシュ耐圧試験時に層フレモードの破壊を抑えることが可能となる。

[0024] また、半導体セラミックの主成分は一般式 $(Ba_{1-x-y-z}Ca_xSr_yLn_z)TiO_3$ (ただし、Lnは希土類元素であり、前記x、y、zは、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.0035 \leq z \leq 0.0085$ 、の各条件を満足する) で表される化合物であることが好ましい。この場合に、耐圧性の向上の効果が顕著である。また、(Ba, Ca, Sr, Ln)/Tiのモル比は、特に定められるものではないが、0.980~1.005の範囲が好ましい。なお、半導体セラミックには、主成分の他に、Mn、Mg、Si等が副成分として含まれていて良い。

[0025] 半導体セラミックは、例えば加圧成形やシート成形で作製される。この時、それぞれのスラリーに樹脂ビーズを含有させ、外側領域に対応する部分に含まれる樹脂ビーズ量と、内側領域に対応する部分に含まれる樹脂ビーズ量を制御することで、外側領域と内側領域のポア含有率を変化させることが可

能である。なお、ここでは樹脂ビーズの含有量を変えているが、例えば、含有するバインダ量を異ならせることでも調整できる。

[0026] ポア含有率は、研磨した素子断面を顕微鏡により観察し、測定する。

[0027] また、外側領域のポア含有率が12.5%以上25.0%以下であり、外側領域と内側領域のポア含有率の差が5%以上であることが好ましい。この場合には、復帰時間が短いという効果を有する。復帰時間は、正特性サーミスタ素子に一定電圧を一定時間印加した後に、放電してから抵抗値が2倍点（25℃での抵抗値の2倍）の値に戻るまでの時間であり、復帰時間が小さいほどモータ用途に適している。

[0028] 外側領域と内側領域のポア含有率の差の上限は特に設けられるものではないが、半導体セラミックの強度を考慮すると、20.0%以下であることが好ましい。

[0029] なお、外側領域の比抵抗は、内側領域の比抵抗よりも高いが、外側領域の比抵抗を高 ρ 、内側領域の比抵抗を低 ρ 、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である（高 ρ －低 ρ ）／低 ρ を $R\rho$ と表したとき、 $0.05 \leq R\rho \leq 0.50$ を満たすとともに、一对の外側領域の合計の厚みを t_1 、内側領域の厚みを t_2 、全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合である $t_1 / (t_1 + t_2)$ を Rt_1 と表したとき、 $-0.8889 \times R\rho + 49.444 \leq Rt_1 \leq -0.8889 \times R\rho + 89.444$ を満たすことが好ましい。この場合には、優れた耐圧向上率を得ることができる。

[0030] 次に、正特性サーミスタ素子の製造方法について説明する。

[0031] 最初に、半導体セラミックの原料粉末を作製する。まず、主成分の構成元素を含む酸化物、炭酸物等の化合物粉末を所定の割合で混合し、仮焼し、主成分の原料粉末を得る。この方法は一般的に固相合成法と呼ばれるものであるが、他の方法として、水熱合成法、シュウ酸法等の湿式合成法を用いても良い。

[0032] 次に、主成分の原料粉末に、必要に応じて副成分であるMnやSi等と、酢酸ビニル系の有機バインダと、純水とを加えメディアと共に湿式で混合し

、得られたスラリーを乾燥させて半導体セラミックの原料粉末を得る。

[0033] 次に、半導体セラミックの原料粉末と樹脂ビーズとを混合した後に、加圧成形やシート成形で成形体を得る。

[0034] 次に、この成形体を大気雰囲気、窒素雰囲気、あるいはこれらの混合気流中、500～600℃でバインダを燃焼させる。その後、大気中で、半導体セラミックが半導体化する温度、例えば1250～1450℃で所定時間焼成して、半導体セラミックを得る。

[0035] 次に、半導体セラミックの両主面に電極を形成する。電極は、めっきや、スパッタや、焼き付け等により形成される。以上のようにして、正特性サーミスタ素子を作製する。

[0036] なお、本発明は上記の実施形態に限定されるものではない。例えば、上記半導体セラミック中に、アルカリ金属、遷移金属、C l、S、P、H f等が、本発明の効果を妨げない量の範囲で含まれていても良い。

[0037] 次に、この発明に基づいて実施した実験例について説明する。

[0038] [実験例1]

実験例1では、正特性サーミスタ素子のフラッシュ耐圧試験を実施し、鉛系材料との比較を行った。

[0039] (A) 半導体セラミックの原料粉末の作製

最初に、主成分の出発原料であるBaCO₃、CaCO₃、SrCO₃、Er₂O₃の各粉末を用意した。そして、各出発原料を秤量し、調合した。そして、エタノールと高分子型の分散剤を加えて、ボールミル内でPSZボールと共に、一定時間湿式粉砕を行った。その後エタノールを乾燥させ、目開き300μmのメッシュで整粒した。続いて、800～1000℃の温度範囲で2時間熱処理して、主成分の原料粉末を得た。

[0040] 次に、副成分の出発原料であるMnOとSiO₂を用意して、主成分の原料粉末に加えた。そして、酢酸ビニル系の有機バインダを加えて、ボールミル内でPSZボールと共に、一定時間湿式粉砕を行った。そして、このスラリーを乾燥させた後、目開き300μmのメッシュで整粒して、組成式(1)

で表される半導体セラミックの原料粉末を得た。なお、各試料番号の配合割合は、後述する表 1 に示す。

組成式 (1) : $100 (\text{Ba}_{1-x-y-z} \text{Ca}_x \text{Sr}_y \text{Ln}_z) \text{TiO}_3 + a \text{Mn} + b \text{Si}$

(B) 成形体の作製

まず、上記の原料粉末が 100 重量%である第 1 の粉末と、上記の原料粉末 100 重量%に対して、球形で平均粒径が $20 \mu\text{m}$ のポリメチルメタアクリレート (PMMA) の樹脂ビーズを 4 重量%混合した第 2 の粉末を用意した。

[0041] 次に、外側領域と内側領域でポア含有率の異なる成形体を作製した。まず、乾式プレス機の金型の内部に第 2 の粉末を 1 g 充填して、 $400 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の圧力で加圧して、外側領域に対応する部分を成形した。次に、外側領域に対応する部分の上に第 1 の粉末を 1 g 充填して、 $400 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の圧力で加圧して、内側領域に対応する部分を成形した。次に、内側領域に対応する部分の上に第 2 の粉末を 1 g 充填して、 $2000 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の圧力で加圧して、外側領域に対応する領域を成形すると同時に、全体の圧縮をすることで、3 層構造の成形体を作製した。

[0042] また、比較のため、第 1 の粉末を 3 g 充填し、 $2000 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ の圧力で加圧して、1 層構造の成形体を作製した。

[0043] (C) 正特性サーミスタ素子の作製

次に、得られた成形体を 1350°C で焼成して、直径が 16 mm で、厚さが 2.5 mm の半導体セラミックを得た。この時、第 2 の粉末に含まれていた樹脂ビーズは消失し、樹脂ビーズの部分はポアになることから、外側領域のポア含有率は内側領域のポア含有率よりも大きい。研磨した素子断面を顕微鏡により観察してポア含有率を測定したところ、本実験例では、外側領域のポア含有率は 20%であった。一方、内側領域のポア含有率は 5%であった。

[0044] 次に、半導体セラミックの両主面に Ni と Ag を主成分とする導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより、電極を形成した。

[0045] このようにして、試料番号 1 ～ 19 の正特性サーミスタ素子を作製した。
また、比較のために、Pb が含まれている試料番号 20 ～ 22 の正特性サーミスタ素子も同時に作製した。

[0046] (D) 特性評価

まず、1 層構造の正特性サーミスタ素子について、試料の熱伝導率をレーザーフラッシュ法で測定した。

[0047] 次に、フラッシュ耐圧試験を実施した。まず、各試料の室温（25℃）での抵抗値を 4 端子法で測定した。そして、各試料に 100V の電圧を 3 秒間印加した後、室温まで低下させたうえで抵抗値を再度測定した。そして、測定した抵抗値が初期の抵抗値と変わらない場合には、電圧を上げて同様の測定を繰り返した。そして、半導体セラミックが破壊して抵抗値が変化した直前の電圧値を耐圧値とした。また、1 層構造での耐圧値を 100% としたときの、3 層構造での耐圧値の向上率を耐圧向上率とした。表 1 に結果を示す。なお、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外の試料である。

[0048]

[表1]

試料 番号	m	$100(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ln}_z\text{Pb}_t)\text{TiO}_3+\text{aMn}+\text{bSi}$				Si b	熱伝導率 [W/m·K]	1層構造		3層構造		耐圧 向上率 [%]
		Ba $(1-x-y-z)t$	Ca x	Sr y	Er z	Pb t		比抵抗 [$\rho \cdot \text{cm}$]	耐圧 [V]	比抵抗 [$\rho \cdot \text{cm}$]	耐圧 [V]	
1	1.000	0.9915	0	0	0.0085	0	2.30	45.5	160	50.4	355	122%
2	1.000	0.9425	0.05	0	0.0075	0	2.24	40.9	200	48.7	400	100%
3	1.000	0.8935	0.10	0	0.0065	0	2.25	34.8	180	40.8	450	150%
4	1.000	0.8445	0.15	0	0.0055	0	2.20	31.5	180	37.8	450	150%
5	1.000	0.7950	0.20	0	0.0050	0	2.06	115.3	315	136.4	560	78%
6	1.000	0.8935	0	0.10	0.0065	0	2.18	105.6	280	114.8	500	79%
7	1.000	0.8440	0.05	0.10	0.0060	0	2.12	98.4	250	104.2	500	100%
8	1.000	0.7945	0.10	0.10	0.0055	0	2.10	115.6	280	127.4	500	79%
9	1.000	0.7450	0.15	0.10	0.0050	0	2.08	205.8	355	221.5	630	77%
10	1.000	0.6955	0.20	0.10	0.0045	0	2.04	412.8	450	435.9	710	58%
11	1.000	0.7950	0	0.20	0.0050	0	2.10	153.4	355	175.4	560	58%
12	1.000	0.7455	0.05	0.20	0.0045	0	2.12	129.1	315	147.5	560	78%
13	1.000	0.6955	0.10	0.20	0.0045	0	2.05	206.2	400	234.8	710	78%
14	1.000	0.6460	0.15	0.20	0.0040	0	2.05	329.5	450	364.6	710	58%
15	1.000	0.5965	0.20	0.20	0.0035	0	2.01	681.8	500	742.9	800	60%
16	1.000	0.9425	0	0.05	0.0075	0	2.21	64.6	200	75.2	400	100%
17	1.000	0.8445	0	0.15	0.0055	0	2.16	135.6	315	154.3	560	78%
18	1.000	0.7455	0.20	0.05	0.0045	0	2.04	153.5	355	195.1	630	77%
19	1.000	0.6460	0.20	0.15	0.0040	0	2.03	489.7	450	542.3	800	78%
20*	1.002	0.7737	0.150	0.023	0.0043	0.049	1.79	32.4	250	38.5	355	42%
21*	1.001	0.7518	0.158	0.024	0.0047	0.062	1.81	113.7	400	130.1	560	40%
22*	1.000	0.7299	0.165	0.025	0.0051	0.075	1.78	341.3	560	363.9	800	43%

[0049] 表1より、試料番号1～19のように、一般式 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ln}_z)$

TiO_3 (ただし、 Ln は希土類元素であり、前記 x 、 y 、 z は、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.0035 \leq z \leq 0.0085$ 、の各条件を満足する)で表される組成の範囲で、耐圧向上率が50%以上となった。これは、鉛が含まれている試料番号20~22の40~43%に比べて大きい値である。また、フラッシュ耐圧試験での破壊モードは、試料番号1~19では縦フレモードであり、試料番号20~22では層フレモードであった。

[0050] [実験例2]

実験例2では、外側領域及び内側領域のポア含有率と復帰時間との関係性を評価した。正特性サーミスタ素子の製造方法は実験例1と同様であり、半導体セラミックの組成は、実験例1の試料番号4と同じものを用いた。そして、半導体セラミックの原料粉末に混合するPMMAの量を変化させることで、内側領域と外側領域のポア含有率の異なる試料番号31~40の正特性サーミスタ素子を作製した。復帰時間は、150Vの電圧を10分印加した後に、放電してから抵抗値が2倍点の値に戻るまでの時間を測定した。

[0051] 表2に、試料番号31~40におけるポア含有率、比抵抗、及び復帰時間の結果を示す。

[0052] [表2]

試料 番号	ポア含有率 [%]			比抵抗 [$\rho \cdot \text{cm}$]	復帰時間 [秒]
	外側領域	内側領域	差		
31	10.0	5.0	5.0	33.3	52
32	12.5	10.0	2.5	36.7	50
33	12.5	7.5	5.0	35.8	46
34	12.5	5.0	7.5	35.0	45
35	15.0	10.0	5.0	38.3	46
36	15.0	5.0	10.0	36.7	43
37	20.0	15.0	5.0	43.3	45
38	20.0	5.0	15.0	40.0	42
39	25.0	20.0	5.0	48.3	44
40	25.0	5.0	20.0	43.3	43

[0053] 試料番号31では、外側領域でのポア含有率が10.0%と低く、復帰時

間が5.2秒と大きくなった。また、試料番号32では、外側領域と内側領域のポア含有率の差が2.5%と小さく、復帰時間が50秒と大きくなった。一方、外側領域が12.5%以上で、外側領域と内側領域のポア含有率の差が5%以上である試料番号33～40では、復帰時間が46秒以内になり、復帰時間が小さい結果となった。

[0054] [実験例3]

実験例3では、同一組成の半導体セラミックを用いて、外側領域の比抵抗と内側領域の比抵抗の比抵抗比、および、素子全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合を変化させた19種類の正特性サーミスタ素子（試料番号41～59）を作製した。

[0055] また、試料番号41～59の正特性サーミスタ素子それぞれと比較するために、試料番号41～59それぞれの低 ρ 材料を用いて1層構造で作製した比較のための正特性サーミスタ素子を作製した。

[0056] 正特性サーミスタ素子の製造方法は実験例1と同様とし、半導体セラミックの組成には、実験例1の試料番号4と同じものを用いた。

[0057] 外側領域の比抵抗と内側領域の比抵抗の比抵抗比は、外側領域に含まれる樹脂ビーズ量を変化させ、外側領域と内側領域のポア含有率を変化させることにより変化させた。なお、上述のとおり、外側領域の比抵抗は、内側領域の比抵抗よりも高いため、外側領域の比抵抗を「高 ρ 」、内側領域の比抵抗を「低 ρ 」と表記することとした。また、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である（高 ρ －低 ρ ）／低 ρ は、 $R\rho$ と表記することとした。

[0058] 素子全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合は、外側領域の厚みと内側領域の厚みを変化させることにより変化させた。なお、一对の外側領域の合計の厚みを「 t_1 」、内側領域の厚みを「 t_2 」、全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合である $t_1 / (t_1 + t_2)$ を「 Rt_1 」と表記することとした。

[0059] 試料番号41～59に係る各正特性サーミスタ素子の、高 ρ と低 ρ の比抵抗比 $R\rho$ 〔（高 ρ －低 ρ ）／低 ρ 〕と、素子全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合 Rt_1 〔 $t_1 / (t_1 + t_2)$ 〕を表3に示す。また、試料番号41～

59に係る各正特性サーミスタの耐圧（3層構造耐圧）〔V〕と、比較のため正特性サーミスタ素子の正特性サーミスタの耐圧（1層構造耐圧）〔V〕と、1層構造での耐圧値を100%としたときの3層構造での耐圧値の向上率を示す耐圧向上率〔%〕を表3に示す。なお、耐圧向上率の欄において、「◎」は耐圧向上率が50%以上であった場合を、「○」は耐圧向上率が50%未満であった場合を示す。

[0060]

[表3]

試料 番号	外側領域厚み t 1 [mm]	内側領域厚み t 2 [mm]	外側領域厚み割合 $\frac{t 1}{t 1 + t 2}$	高 ρ と低 ρ の比抵抗比 $\frac{R \rho}{[(\text{高 } \rho - \text{低 } \rho)] / \text{低 } \rho}$	1 層構造 耐圧 [V]	3 層構造 耐圧 [V]	耐圧向上率
41	2.175	0.325	87%	3%	180	255	○ 42%
42	1.175	1.325	47%	3%	180	250	○ 39%
43	2.300	0.200	92%	5%	180	260	○ 44%
44	2.125	0.375	85%	5%	180	285	◎ 58%
45	1.675	0.825	67%	5%	180	300	◎ 67%
46	1.125	1.375	45%	5%	180	275	◎ 53%
47	0.950	1.550	38%	5%	180	265	○ 47%
48	1.850	0.650	74%	25%	180	265	○ 47%
49	1.675	0.825	67%	25%	180	320	◎ 78%
50	1.125	1.375	45%	25%	180	385	◎ 114%
51	0.675	1.825	27%	25%	180	325	◎ 81%
52	0.500	2.000	20%	25%	180	255	○ 42%
53	1.300	1.200	52%	50%	180	255	○ 42%
54	1.125	1.375	45%	50%	180	345	◎ 92%
55	0.625	1.875	25%	50%	180	405	◎ 125%
56	0.125	2.375	5%	50%	180	355	◎ 97%
57	0.025	2.475	1%	50%	180	250	○ 39%
58	1.075	1.425	43%	52%	180	255	○ 42%
59	0.075	2.425	3%	52%	180	250	○ 39%

[0061] また、試料番号 41～59 の各正特性サーミスタ素子の、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である $R\rho$ と、全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合 Rt_1 を図4に示す。なお、図4において、数字は試料番号を示し、「◎」は耐圧向上率が50%以上であった場合を、「○」は耐圧向上率が50%未満であった場合を示す。

[0062] 図4から分かるように、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である $R\rho$ [(高 ρ －低 ρ) / 低 ρ] が、 $0.05 \leq R\rho \leq 0.50$ を満たすとともに、素子の全体の厚みに占める外側領域 t_1 の厚みの割合である Rt_1 [$t_1 / (t_1 + t_2)$] が、 $-0.8889 \times R\rho + 49.444 \leq Rt_1 \leq -0.8889 \times R\rho + 89.444$ を満たす場合に、耐圧向上率が50%以上となり、好ましいことが分かった。

[0063] [実験例4]

実験例4では、使用する半導体セラミックの組成を種々変更することにより、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である $R\rho$ [(高 ρ －低 ρ) / 低 ρ] を45%に維持したまま、また、素子の全体の厚みに占める外側領域 t_1 の厚みの割合である Rt_1 [$t_1 / (t_1 + t_2)$] を25%に維持したまま、耐圧の異なる7種類の正特性サーミスタ素子（試料番号61～66）を作製した。

[0064] また、試料番号61～66の正特性サーミスタそれぞれと比較するために、試料61～66それぞれの低 ρ 材料を用いて1層構造で作製した比較のための正特性サーミスタを作製した。

[0065] 試料番号61～66に係る各正特性サーミスタの、高 ρ と低 ρ の比抵抗比 $R\rho$ [(高 ρ －低 ρ) / 低 ρ] と、素子全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合 Rt_1 [$t_1 / (t_1 + t_2)$] を表4に示す。また、試料番号61～66に係る各正特性サーミスタの耐圧（3層構造耐圧）[V]と、比較のため正特性サーミスタの正特性サーミスタの耐圧（1層構造耐圧）[V]と、1層構造での耐圧値を100%としたときの3層構造での耐圧値の向上率を示す耐圧向上率[%]を表4に示す。なお、耐圧向上率の欄において、「◎」は耐圧向上率が50%以上であった場合を、「○」は耐圧向上率が50%未満

であった場合を示す。

[0066] [表4]

試料 番号	外側領域厚み t_1 [mm]	内側領域厚み t_2 [mm]	外側領域厚み割合 $R t_1$ [$t_1 / (t_1 + t_2)$]	高 ρ と低 ρ の比抵抗比 $R \rho$ [$(\text{高}\rho - \text{低}\rho) / \text{低}\rho$]	1層構造 耐圧[V]	3層構造 耐圧[V]	耐圧向上率
61	0.625	1.875	25%	45%	180	455	◎ 153%
62	0.625	1.875	25%	45%	160	355	◎ 122%
63	0.625	1.875	25%	45%	280	600	◎ 114%
64	0.625	1.875	25%	45%	355	750	◎ 111%
65	0.625	1.875	25%	45%	450	825	◎ 83%
66	0.625	1.875	25%	45%	450	955	◎ 112%

[0067] 表4から分かるように、 $0.05 \leq R_p \leq 0.50$ 、および、 $-0.8889 \times R_p + 49.444 \leq R_{t1} \leq -0.8889 \times R_p + 89.444$ の範囲内において、 R_p および R_{t1} を一定に維持したまま、使用する半導体セラミックの組成を種々変更しても、50%以上の高い耐圧向上率が得られることが分かった。

符号の説明

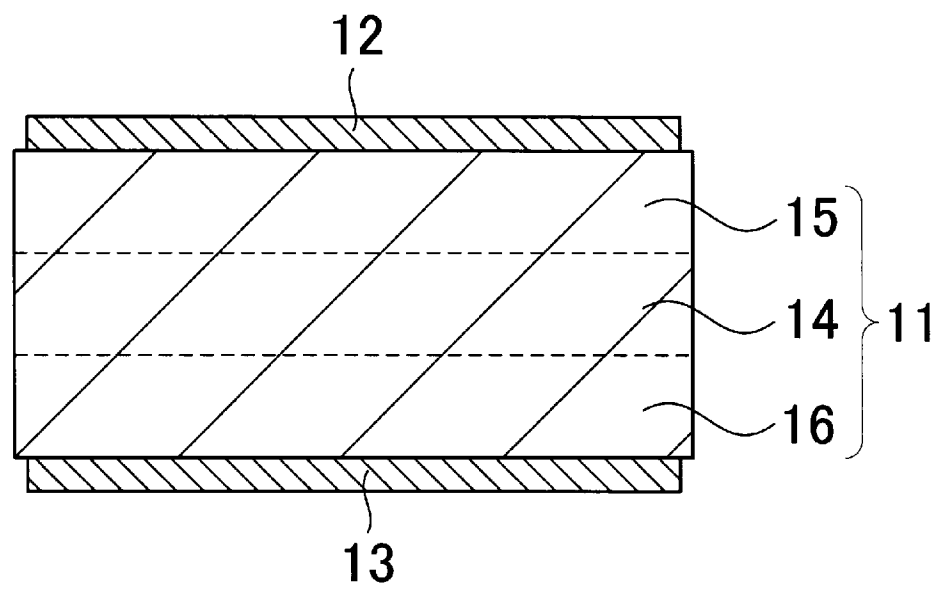
- [0068] 1 正特性サーミスタ素子
11 半導体セラミック
12、13 電極
14 内側領域
15、16 外側領域

請求の範囲

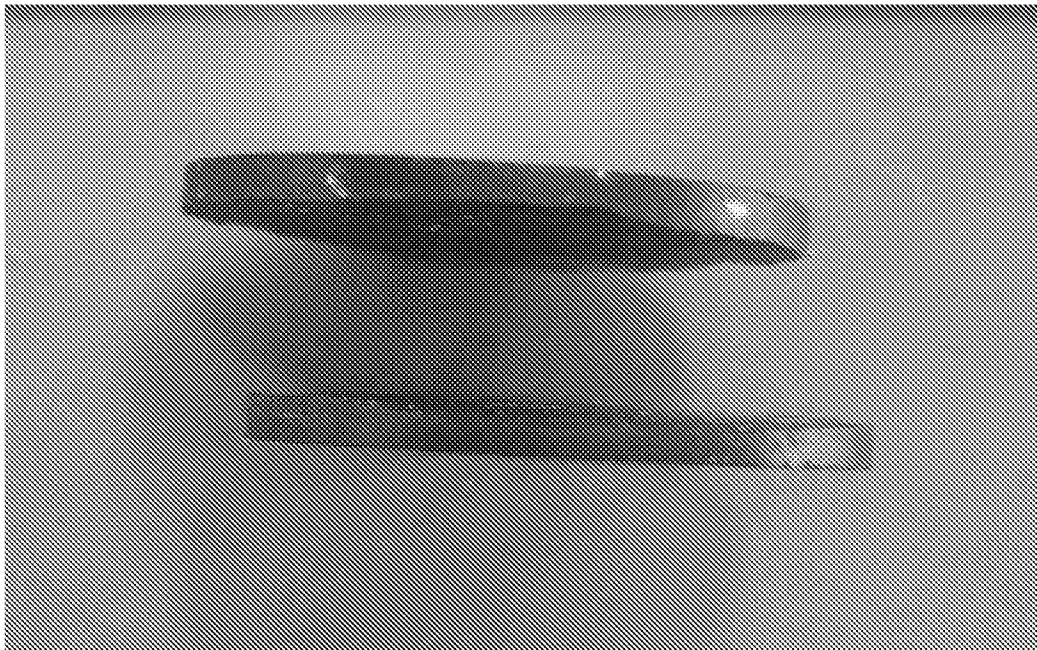
- [請求項1] BaTiO_3 （ただし、Baの一部はCa、Sr、及び希土類元素のうち少なくとも1つの元素で置換しても良い）を主成分として含む半導体セラミックと、
- 前記半導体セラミックの両主面に形成されている一対の電極と、
- を備える正特性サーミスタ素子であって、
- 前記半導体セラミックは、前記一対の電極とそれぞれ接する一対の外側領域と、前記一対の外側領域に挟まれている内側領域と、を有し、前記外側領域のポア含有率が前記内側領域のポア含有率よりも大きいことを特徴とする正特性サーミスタ素子。
- [請求項2] 前記主成分は一般式 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ln}_z)\text{TiO}_3$ （ただし、Lnは希土類元素であり、前記x、y、zは、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.20$ 、 $0.0035 \leq z \leq 0.0085$ 、の各条件を満足する）で表される化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の正特性サーミスタ素子。
- [請求項3] 前記外側領域のポア含有率が12.5%以上25.0%以下であり、前記外側領域と内側領域のポア含有率の差が5%以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の正特性サーミスタ素子。
- [請求項4] 前記外側領域の比抵抗が、前記内側領域の比抵抗よりも高く、
- 前記外側領域の比抵抗を高 ρ 、前記内側領域の比抵抗を低 ρ 、高 ρ と低 ρ の比抵抗比である $(\text{高}\rho - \text{低}\rho) / \text{低}\rho$ を $R\rho$ と表したとき、 $0.05 \leq R\rho \leq 0.50$ を満たすとともに、
- 前記一対の外側領域の合計の厚みを t_1 、前記内側領域の厚みを t_2 、全体の厚みに占める外側領域の厚みの割合である $t_1 / (t_1 + t_2)$ を Rt_1 と表したとき、
- $-0.8889 \times R\rho + 49.444 \leq Rt_1 \leq -0.8889 \times R\rho + 89.444$ を満たすことを特徴とする、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の正特性サーミスタ。

[図1]

1



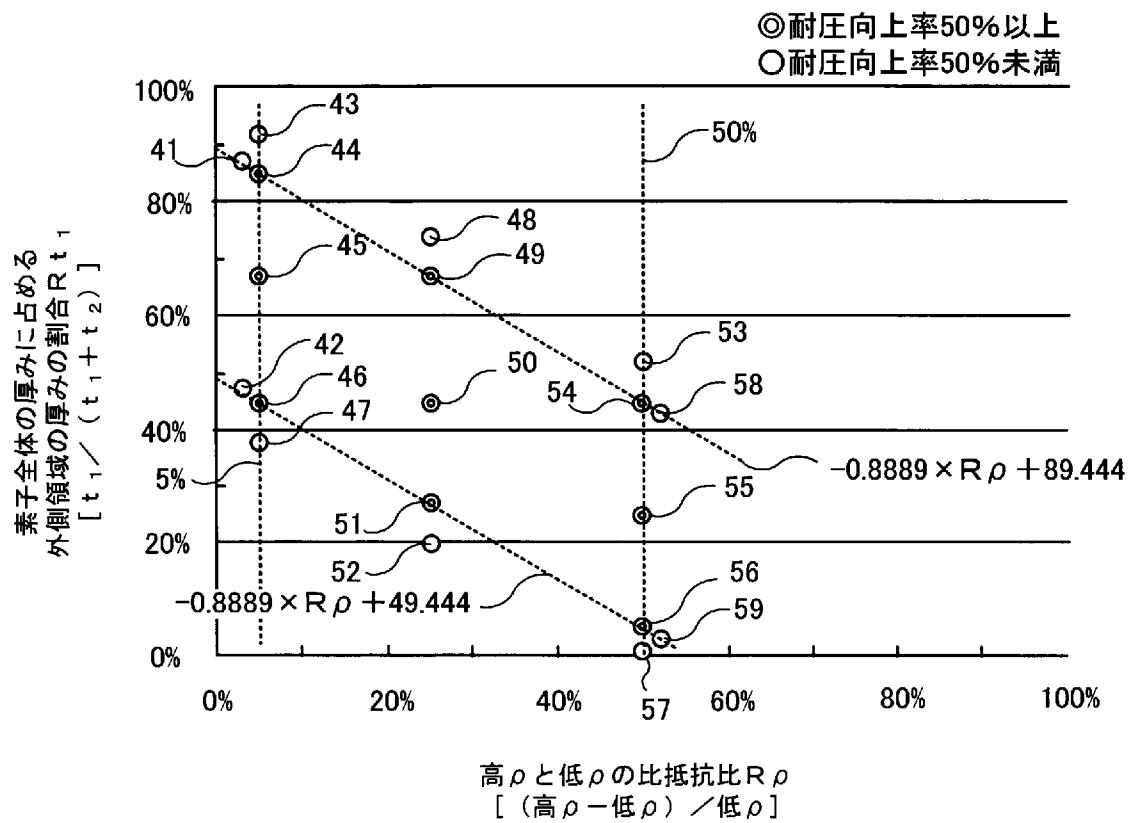
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C7/02(2006.01) i

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

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
X Y A	JP 9-17606 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 17 January 1997 (17.01.1997), entire text; all drawings & US 5790011 A & EP 751539 A2 & DE 69631398 D & DE 69631398 T & KR 10-0228295 B & CN 1152785 A	1 2 3, 4
Y A	JP 2009-177017 A (TDK Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraph [0079] (Family: none)	2 3, 4
A	JP 2005-93574 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☐ 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
20 April, 2012 (20.04.12)Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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

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

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X	JP 9-17606 A (株式会社村田製作所) 1997.01.17, 全文, 全図 & US	1
Y	5790011 A & EP 751539 A2 & DE 69631398 D & DE 69631398 T & KR	2
A	10-0228295 B & CN 1152785 A	3, 4
Y	JP 2009-177017 A (TDK株式会社) 2009.08.06, 段落【0079】	2
A	(ファミリーなし)	3, 4
A	JP 2005-93574 A (株式会社村田製作所) 2005.04.07, 全文, 全図 (フ	1-4
	ァミリーなし)	

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

2 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

重田 尚郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 3 4

5 J

9 2 9 8