

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5152182号
(P5152182)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/468 (2006.01)

C O 4 B 35/46

N

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2009-519237 (P2009-519237)
(86) (22) 出願日 平成20年6月6日(2008.6.6)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2008/060424
(87) 国際公開番号 W02008/152976
(87) 国際公開日 平成20年12月18日(2008.12.18)
審査請求日 平成21年7月17日(2009.7.17)
(31) 優先権主張番号 特願2007-157420 (P2007-157420)
(32) 優先日 平成19年6月14日(2007.6.14)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006231
株式会社村田製作所
京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(74) 代理人 100085143
弁理士 小柴 雅昭
(72) 発明者 勝 勇人
日本国京都府長岡京市東神足1丁目10番
1号 株式会社村田製作所内

審査官 押見 幸雄

(56) 参考文献 特開昭55-095673(JP, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)
C04B 35/468

(54) 【発明の名称】 半導体セラミック材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

P bを含まず、一般式： $A B O_3$ で表され、かつP T C特性を有する、半導体セラミック材料であって、

Aは、B aを主成分としながら、さらに、C a、アルカリ金属元素、B iおよび希土類元素を含み、BはT iを含み、前記C aは、前記T i 1 0 0モル部に対して、1 2 . 5 ~ 1 7 . 5モル部含み、

S i O₂添加量は、前記T i 1 0 0モル部に対して、0 . 2モル部以下である、
半導体セラミック材料。

【請求項2】

前記アルカリ金属元素、前記B iおよび前記希土類元素の含有量は、アルカリ金属元素の含有量 / (B iの含有量 + 希土類元素の含有量) で表したとき、1 . 0 ~ 1 . 0 6の範囲に選ばれる、請求項1に記載の半導体セラミック材料。

【請求項3】

さらに、M nを、T i 1 0 0モル部に対して、0 . 0 1 ~ 0 . 2モル部含む、請求項1または2に記載の半導体セラミック材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、P T C特性を有する半導体セラミック材料に関するものである。

10

20

【背景技術】

【0002】

正特性サーミスタにおいて用いられる半導体セラミック材料は、昇温過程において所定の温度（キュリー点）に達した時、急激に抵抗が高くなる、というPTC特性を有している。このようなPTC特性を有する半導体セラミック材料として、たとえばBaTiO₃系のものが知られている。

【0003】

また、ヒータ用サーミスタなど、用途によっては、半導体セラミック材料は、より高い温度において使用できることが求められており、キュリー点を高くするため、BaTiO₃系におけるBaの一部をPbで置換した（Ba, Pb）TiO₃系の半導体セラミック材料も知られている。

10

【0004】

しかしながら、上記のように、Pbを添加してキュリー点を上げた場合、たとえば特開昭56-169301号公報（特許文献1）において従来技術の問題点として記載されるように、抵抗温度係数が小さく、電圧依存性があることから、Pbを含まない組成で、高いキュリー点を有する正特性サーミスタ用の半導体セラミック材料が求められている。

【0005】

そこで、最近では、高いキュリー点を有する正特性サーミスタ用の半導体セラミック材料として、たとえば、上記特許文献1または特開2005-255493号公報（特許文献2）に開示されているような（Ba, Na, Bi, Ln）TiO₃系の半導体セラミック材料（Lnは希土類元素）が知られている。

20

【0006】

しかしながら、キュリー点が高くなればなるほど、室温における電気抵抗率が高くなるという傾向があり、上記特許文献1または2に開示された組成では、キュリー点が120以上と高くなっているものの、電気抵抗率は70Ω・cm程度と比較的高く、ヒータ用サーミスタを用途とする場合には、より低い抵抗値を有するものが要望される。

【特許文献1】特開昭56-169301号公報

【特許文献2】特開2005-255493号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

そこで、この発明の目的は、Pbを含まず、キュリー点が高く、さらに電気抵抗率の低い、PTC特性を有する半導体セラミック材料を提供しようとすることである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、Pbを含まず、一般式：ABO₃で表され、かつPTC特性を有する、半導体セラミック材料に向けられるものであって、Aは、Baを主成分としながら、さらに、Ca、アルカリ金属元素、Biおよび希土類元素を含み、BはTiを含み、Caは、Ti100モル部に対して、12.5～17.5モル部含み、SiO₂添加量が、Ti100モル部に対して、0.2モル部以下であることを特徴としている。

40

【0010】

アルカリ金属元素、Biおよび希土類元素の含有量は、アルカリ金属元素の含有量 / （Biの含有量 + 希土類元素の含有量）で表したとき、1.0～1.06の範囲に選ばれることが好ましい。

【0011】

この発明に係る半導体セラミック材料は、さらに、Mnを、Ti100モル部に対して、0.01～0.2モル部含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

この発明に係る半導体セラミック材料によれば、Ti100モル部に対して、5～20

50

モル部の含有量となるように、Aサイト(Baサイト)の一部がCaで置換されているので、後述する実験例から明らかなように、キュリー点を高く保ちながら、電気抵抗率を低くすることができる。したがって、この発明に係る半導体セラミック材料を正特性サーミスタに適用したとき、大電流を流すことが可能になり、大電力のPTCヒータを得ることができる。

【0014】

アルカリ土類金属元素の含有量/(Biの含有量+希土類元素の含有量)を1.0~1.06の範囲に選ぶと、良好なキャリアバランスが得られるとともに、抵抗変化率を高め、PTC特性を向上させることができる。

【0015】

また、この発明に係る半導体セラミック材料が、さらに、アクセプタとしてのMnを、Ti100モル部に対して、0.01~0.2モル部含んでいると、粒界でのアクセプタ準位を形成し、抵抗変化率を高め、PTC特性をさらに向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実験例1において作製された評価用試料について、X線回折により算出した、セラミック結晶のa軸およびc軸の各軸長および軸比(c/a軸比)を、Ca含有量との関係で示す図である。

【図2】実験例1において得られた焼結体の試料について、ケミカルエッチングした研磨面のSEM像に現れたセラミック結晶の粒界をトレースして作成した図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

この発明に係るPTC特性を有する半導体セラミック材料は、Pbを含まず、一般式： ABO_3 で表される組成を有する。Aは、Baを主成分としながら、さらに、Ca、アルカリ金属元素(Na、K、Liなど)、Biおよびドナーとしての希土類元素(Laなど)を含み、BはTiを含む。そして、上記Caは、Ti100モル部に対して、12.5~17.5モル部含む。

【0018】

一般に、BaTiO₃系の半導体セラミック材料において、PTCサーミスタとしての耐電圧を向上させるため、Caを添加することがある。これは、Caを添加するほど、微粒化が進み、それによって耐電圧を向上させようとするものである。言い換えると、Caを添加するほど、微粒化が進むため、電気抵抗率が上昇する傾向にある。したがって、この発明のように、Caを添加することにより、電気抵抗率が低下するという効果は、一般的には通用しないものである。

【0019】

この発明に係る半導体セラミック材料の組成である(Ba, Na, Bi, Ln)TiO₃系(Naは他のアルカリ金属元素に置き換えられることもある。Lnは希土類元素である。)の場合には、元々、粒子が微粒な状態になっており、ここにCaを添加することによって、粒子が粒成長することがわかった(後述する実験例参照)。

【0020】

また、PTC特性を有する半導体セラミック材料においては、セラミック結晶の粒内の自発分極により粒界障壁を打ち消して低抵抗化している。この発明に従って、Baの一部をCaで置換することによって、結晶の正方晶度が上がる、すなわち、結晶の軸比(c/a軸比)が大きくなることがわかった。その結果、自発分極が大きくなり、粒界障壁が打ち消され、低抵抗化したとも推測することができる。

【0021】

この発明に係る半導体セラミック材料において、アルカリ金属元素、Biおよびドナーとしての希土類元素の含有量は、アルカリ金属元素の含有量/(Biの含有量+希土類元素の含有量)で表したとき、1.0~1.06の範囲に選ばれることが好ましい。この範囲において、キャリアバランスが良好であり、また、高い抵抗変化率が得られ、PTC特

10

20

30

40

50

性を向上させることができる。

【0022】

また、この発明に係る半導体セラミック材料は、さらに、アクセプタとなるMnを、Ti100モル部に対して、0.01～0.2モル部含むことが好ましい。このようなMnの添加は、粒界でのアクセプタ準位を形成し、抵抗変化率を高め、PTC特性をより向上させる。

【0023】

SiO₂はBiやNaとガラス成分を作りやすい。したがって、たとえば、主成分を仮焼成し、後にSiO₂を添加して焼成したとしても、仮焼成時に反応せずに残っていたNaおよびBiと一緒に焼成時に容易にガラス中に取り込まれる。その結果、母結晶の組成ずれを起こし、抵抗が上昇する場合がある。よって、SiO₂を添加する場合は、Ti100モル部に対して、0.2モル部以下とされる。

【0024】

以下に、この発明の範囲を決定するため、およびこの発明による効果を確認するために実施した実験例について説明する。

【0025】

[実験例1]

原料となるBaCO₃、CaCO₃、Na₂CO₃、Bi₂O₃、TiO₂、および半導体化剤であるLa₂O₃の各粉末を、焼成後において、表1に示す組成となるように、秤量し、調合した。

【0026】

次に、調合された混合粉末に、エタノール系溶剤を加えて、ジルコニアボールとともに24時間混合粉碎し、溶剤を乾燥させて、50メッシュにて整粒した。次に、整粒された混合粉末を、800～1000の温度範囲で2時間熱処理し、仮焼粉末を得た。

【0027】

そして、この仮焼粉末に、有機バインダとしての酢酸ビニル、分散剤としてのポリカルボン酸アンモニウムおよび水を加えて、ジルコニアボールとともに16時間混合粉碎処理した。粉碎処理後のスラリーを乾燥させ、50メッシュを用いて整粒し、プレス用の原料を得た。

【0028】

この原料を一軸プレスにて1000kgf/cm²の圧力にて円板状に成形し、円板試料を得た。次に、この円板試料を、大気中で脱脂した後、トップ温度を1250～1400としながら、窒素雰囲気中において2時間焼成した。これによって、円板試料を、直径12mm、厚み2mmのものとした。表1に示した組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)にて分析して求めたものである。

【0029】

次に、上記のように焼成された円板試料の両主面をサンドペーパーにて研磨し、Ni/Ni-Cu合金/Agからなる電極を乾式めっきによって研磨面上に形成することによって、評価用試料を得た。そして、この評価用試料を用いて表1に示すような特性を評価した。

【0030】

「電気抵抗率」については、室温(25)において、0.1Vの直流電圧を評価用試料に印加し、直流四端子法により室温抵抗値を測定し、この室温抵抗値の単位長さ当たりの抵抗を計算して電気抵抗率とした。

【0031】

「PTC桁数」については、25における抵抗値(R₂₅)と250における抵抗値(R₂₅₀)とを、上記室温抵抗値の場合と同じ方法により測定し、 $\Delta R = \log(R_{250} / R_{25})$ の式から求めた抵抗変化率 ΔR を「PTC桁数」とした。

【0032】

「Tc」(キュリー点)については、上記電気抵抗率が2倍となる点の温度をキュリー

10

20

30

40

50

点と定義した。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

試料 番号	組成(Ti100モル部に対するモル部)					特性		
	Ba	Ca	Na	Bi	La	電気抵抗率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	PTC析数	Tc[$^{\circ}\text{C}$]
1	89.9	0	5.0	4.9	0.2	42	3.0	179
2	88.0	1.9	5.0	4.9	0.2	40	3.1	179
3	85.6	4.3	5.0	4.9	0.2	33	3.1	178
4	84.9	5.0	5.0	4.9	0.2	15	3.7	172
5	80.0	9.9	5.0	4.9	0.2	14	3.6	169
6	77.4	12.5	5.0	4.9	0.2	12	3.7	169
7	74.9	15.0	5.0	4.9	0.2	11	3.4	159
8	72.4	17.5	5.0	4.9	0.2	12	3.3	158
9	69.9	20.0	5.0	4.9	0.2	24	3.4	150
10	67.4	22.5	5.0	4.9	0.2	38	3.0	152
11	64.9	25.0	5.0	4.9	0.2	96	2.5	168
12	59.9	30.0	5.0	4.9	0.2	378	1.6	160

【 0 0 3 4 】

表 1 からわかるように、Ti 1 0 0 モル部に対する Ca の含有量が 5 ~ 2 0 モル部の範囲にある試料 4 ~ 9 によれば、Tc が 1 5 0 以上と高いキュリー点を維持しながら、3 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電気抵抗率が得られている。特に、Ca の含有量が 1 2 . 5 ~ 1 7 . 5 モル部というように、この発明の範囲内にある試料 6 ~ 8 によれば、さらに低い電気抵抗率が得られている。

【 0 0 3 5 】

これらに対して、Ca の含有量が 5 モル部未満または 2 0 モル部を超える試料 1 ~ 3 および 1 0 ~ 1 2 では、3 0 $\Omega \cdot \text{cm}$ を超える電気抵抗率を示している。

【 0 0 3 6 】

このように、試料 4 ~ 9 において、特に、この発明の範囲内にある試料 6 ~ 8 において、低い電気抵抗率が得られたのは、以下のように推察することができる。

【 0 0 3 7 】

図 1 には、X 線回折 (XRD) により算出した、セラミック結晶の a 軸および c 軸の各軸長および軸比 (c / a 軸比) が、Ca 含有量との関係で示されている。図 1 に示すように、Ca 含有量が増加するに従って、c / a 軸比が増加する傾向にある。つまり、セラミック結晶が、より高い強誘電性を持つことが推測される。したがって、自発分極によって低抵抗化する PTC 特性を有する半導体セラミック材料では、このことが有利に寄与し、Ca の含有およびこの含有量の増加により、低抵抗化したものと思われる。なお、表 1 に示すように、Ca 含有量が 2 0 モル部を超えたとき、電気抵抗率が再び上昇するのは、Ca の固溶限界を超えたためであると思われる。

【 0 0 3 8 】

図 2 (a)、(b)、(c) および (d) には、Ca 含有量が、それぞれ、0 モル部、5 モル部、2 0 モル部および 2 5 モル部とされた試料 1、4、9 および 1 1 に係る各焼結体について、ケミカルエッチングした研磨面の SEM 像に現れたセラミック結晶の粒界をトレースして作成した図である。

【 0 0 3 9 】

図 2 から、Ca 含有量が 5 モル部以上と増加し、2 0 モル部に達するまで、セラミック結晶の粒成長が見られ、粒径がより大きくなっていることがわかる。このことから、Ca 含有量を 5 ~ 2 0 モル部の範囲に選ぶことにより、焼結体の単位厚み当たりの粒界数を減らすことができるので、低抵抗化に寄与するものと考えられる。

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

図2(d)に示したCa含有量25モル部の場合にも、若干、粒成長が見られるが、粒界に白い異相(図において、ハッチングを施した部分で示す。)が析出している。これは、Caがセラミック結晶の粒界に析出し、その結果、電気抵抗率が上昇したものと考えられる。

【0041】

[実験例2]

Mn₃O₄粉末をさらに準備し、これを、焼成後において表2に示すような組成となるように、前述の仮焼粉末に加えたことを除いて、実験例1の場合と同様の方法により、評価用試料を作製し、かつ同様の評価を行なった。

【0042】

【表2】

試料番号	組成(Ti100モル部に対するモル部)						特性		
	Ba	Ca	Na	Bi	La	Mn	電気抵抗率 [Ω・cm]	PTC桁数	Tc[°C]
21	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0	11	3.3	159
22	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.001	13	3.4	158
23	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.01	15	4.2	156
24	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.1	21	4.6	155
25	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.2	25	5.3	150
26	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.5	29	5.0	139

【0043】

表2から、Mnの添加により、電気抵抗率が若干高くなっていく傾向が見られるものの、試料23~25のように、Mn添加量を、Ti100モル部に対して、0.01~0.2モル部の範囲に選ぶことにより、電気抵抗率の上昇をそれほど招かず、また、Tc(キュリー点)をそれほど低下させずに、PTC桁数を4.0桁以上に上昇させることができる。このように、PTC特性が向上したのは、Mnを所定量添加することで、セラミック結晶の粒界にアクセプタ準位が形成されたためであると考えられる。

【0044】

[実験例3]

表3に示すように、焼成後の組成において、「Na/(Bi+La)」の比率を種々に変更したことを除いて、実験例1の場合と同様の方法により、評価用試料を作製し、かつ同様の評価を行なった。

【0045】

【表3】

試料番号	組成(Ti100モル部に対するモル部)						特性		
	Ba	Ca	Na	Bi	La	Na/(Bi+La)	電気抵抗率 [Ω・cm]	PTC桁数	Tc[°C]
31	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.96154	11	3.3	159
32	74.9	15.0	5.0	4.9	0.2	0.98039	8	3.4	158
33	74.8	15.0	5.1	4.9	0.2	1.00000	15	4.2	156
34	74.7	15.0	5.2	4.9	0.2	1.01961	21	4.6	155
35	74.8	15.0	5.2	4.8	0.2	1.04000	22	5.3	155
36	74.7	15.0	5.3	4.8	0.2	1.06000	24	4.4	154
37	74.8	15.0	5.3	4.7	0.2	1.08163	26	2.1	158

【0046】

表3に示すように、「Na/(Bi+La)」が1.0~1.06の範囲にある試料33~36によれば、この範囲を外れる試料31、32および37に比べて、PTC桁数をより大きくすることができ、PTC特性の向上を図ることができる。

【0047】

[実験例4]

Mn₃O₄ 粉末およびSiO₂ 粉末をさらに準備し、これを、焼成後において表4に示すような組成となるように、前述の仮焼粉末に加えたことを除いて、実験例1の場合と同様の方法により、評価用試料を作製し、かつ同様の評価を行なった。

【0048】

【表4】

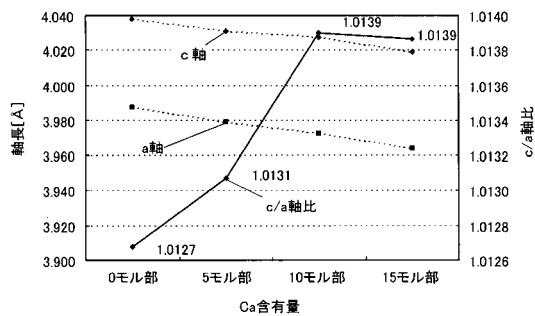
試料番号	組成(Ti100モル部に対するモル部)						特性		
	Ba	Ca	Na	Bi	La	SiO ₂	電気抵抗率 [Ω・cm]	PTC桁数	Tc[°C]
56	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0	11	3.4	159
57	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.001	11	3.0	162
58	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.003	14	3.3	160
59	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.01	16	3.5	158
60	74.8	15.0	5.0	5.0	0.2	0.03	17	3.4	154
61	74.8	5.0	5.0	5.0	0.2	0.1	20	3.1	156
62	74.8	6.0	5.0	5.0	0.2	0.2	28	4.1	150
63	71.2	5.0	5.0	5.0	0.2	0.3	42	2.9	148

【0049】

表4から、試料56～62のように、SiO₂の添加量が、Ti100モル部に対して、0モル部または0.2モル部以下の場合、電気抵抗率が低く、PTC桁数が大きく、Tcが高いことがわかる。一方、SiO₂が、Ti100モル部に対して、0.3モル部添加された試料63の場合、電気抵抗率が高くなり、PTC桁数が小さくなっている。

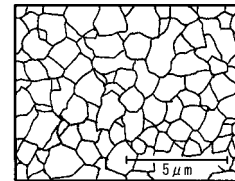
なお、試料61～63は、Caの含有量が、Ti100モル部に対して、12.5～17.5モル部の範囲を外れる点で、この発明の範囲外の参考例である。

【図1】

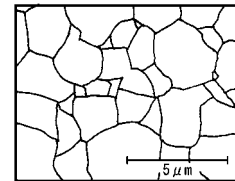


【図2】

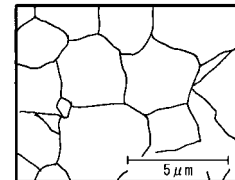
(a) Ca含有量：0モル部



(b) Ca含有量：5モル部



(c) Ca含有量：20モル部



(d) Ca含有量：25モル部

