

(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
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



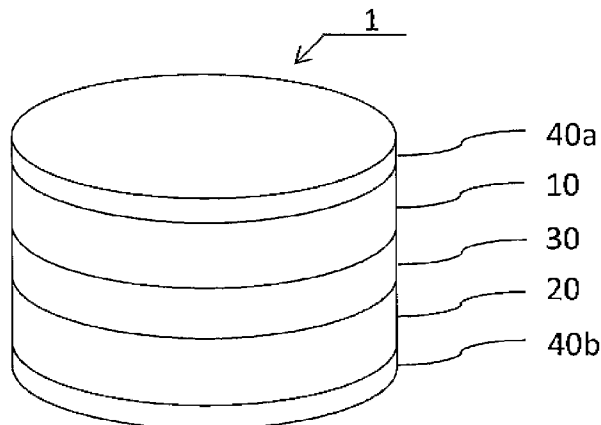
(10) 国際公開番号
WO 2016/181655 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002338
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 12 日(12.05.2016)
- (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 2015-098352 2015 年 5 月 13 日(13.05.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人名古屋大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 石田 順彦 (ISHIDA, Yoshihiko); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 小橋 眞 (KOBASHI, Makoto); 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 藤谷 修 (FUJITANI, Osamu); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内 2 丁目 1 8 番 2 5 号丸の内 K S ビル 1 6 階 Aichi (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, 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: PTC THERMISTOR ELEMENT

(54) 発明の名称: PTCサーミスタ素子

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a PTC thermistor element equipped with a comparatively large PTC effect and high current flow durability. [Solution] A PTC thermistor element 1 has a PTC thermistor member 10, a PTC thermistor member 20, and a PTC thermistor member 30 that is positioned between the PTC thermistor member 10 and the PTC thermistor member 20. The rate of change in the electrical resistivity of the PTC thermistor member 30 is less than the rate of change in the electrical resistivity of the PTC thermistor member 10 and the rate of change in the electrical resistivity of the PTC thermistor member 20. The rate of change in electrical resistivity is a ratio of the electrical resistivity at a second temperature to the electrical resistivity at a first temperature. The first temperature is 25°C. The second temperature is 300°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/181655 A1



【課題】 比較的大きなPTC効果を備えるとともに高い通電耐久性を備えるPTCサーミスタ素子を提供することである。【解決手段】 PTCサーミスタ素子1は、PTCサーミスタ部材10と、PTCサーミスタ部材20と、PTCサーミスタ部材10とPTCサーミスタ部材20との間に位置するPTCサーミスタ部材30と、を有する。PTCサーミスタ部材30の電気抵抗率の変化率は、PTCサーミスタ部材10の電気抵抗率の変化率およびPTCサーミスタ部材20の電気抵抗率の変化率よりも小さい。電気抵抗率の変化率は、第1の温度での電気抵抗率に対する第2の温度での電気抵抗率の比である。第1の温度は、25℃である。第2の温度は、300℃である。

明 細 書

発明の名称： P T Cサーミスタ素子

技術分野

[0001] 本明細書の技術分野は、P T Cヒーターもしくは過電流保護素子等に好適に用いられるP T Cサーミスタ素子に関する。

背景技術

[0002] P T C (P o s i t i v e T e m p e r a t u r e C o e f f i c i e n t o f r e s i s t a n c e) 材料は、特定の温度において急激に電気抵抗値が増加する性質を有する。そのため、例えばリチウムイオン二次電池の短絡電流を抑制する用途、モーターの過負荷電流を防止する用途の限流素子として利用されている。また、通電することで自発的に一定の温度を保持するヒーター材料として利用されている。

[0003] P T C材料としては、特許文献1に示すように、所定の温度で電気的特性が変化するチタン酸バリウム系セラミックスが最もよく知られている。しかし、室温におけるチタン酸バリウム系セラミックスの電気抵抗率は高い。そのため通電による損失が大きい。また、仕様により鉛を添加する必要がある。そのため、地球環境面で問題がある。さらには、製造コストが高い。そこで、他のP T C材料が探索されてきている。

[0004] その結果、ポリマーを母材とするとともに導電性物質を添加剤とする複合材料にP T C特性が見出された。ここで、P T C特性とは、特定の温度において急激に電気抵抗率が増加する定性的な特性のことである。例えば、特許文献2には、絶縁体であるポリエチレン等の結晶性ポリマーにカーボン等の導電粒子を混合した複合材料が開示されている。この複合材料では、特定の混合比においてポリマーマトリックス中に導電パスが形成される。そのため、導電粒子の増加にともなって、電気抵抗率が急激に減少する混合比が存在する。

[0005] このような混合比で製造された複合材料では、ポリマーの熱膨張は導電粒

子の熱膨張よりもはるかに大きい。そのため、この複合材料の温度を上昇させていくと、結晶性ポリマーが溶解する際にこの結晶性ポリマーが急激に膨張する。この膨張する結晶性ポリマーが、ポリマー中で導電パスを形成している導電粒子同士を引き離す。そのため、導電パスは切断されて電気抵抗率は急激に上昇する。これにより、P T C特性が発現する。

[0006] 一方、ポリマー等の有機材料を母材とする複合材料では、耐熱性が低い。そのため、150℃以上の高温に保持するヒーター用途では安定に動作しない。また、カーボンを導電粒子とするため比抵抗が $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 程度のものしか得られない。すなわち、用途が非常に限定される。

[0007] そこで、クリストバライトもしくはトリジマイトに導電粒子を混合した複合材料が開発されてきている。クリストバライトおよびトリジマイトは、熱膨張率の高い無機材料である。特許文献3-5には、ポリマー等を母材とする複合材料に比べて1桁から2桁程度低い室温抵抗率を備える無機複合P T Cサーミスタ部材が開示されている。この無機複合P T Cサーミスタ部材では、ポリマーを用いたP T Cサーミスタ部材に比べて耐熱性が優れている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：WO／2010／038770号

特許文献2：特公昭62-50505号公報

特許文献3：特開平9-180906号公報

特許文献4：特開平10-261505号公報

特許文献5：特開平10-261506号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] クリストバライトは、低温型の結晶構造と高温型の結晶構造とを有している。そのため、クリストバライトの温度を上昇させていくと、相転移温度で低温型の結晶構造から高温型の結晶構造へ相転移する。そして、その際に、

クリストバライトは、比較的顕著に体積膨張する。また、クリストバライトは、脆性材料である。そのため、長時間継続する通電や通電の繰り返しにより、これらの無機複合材料にクラックが生じることがある。トリジマイトについても、クリストバライトと同様の問題が生じる。

[0010] そのため、P T Cサーミスタ部材として使用を継続することにより、複合材料の室温における電気抵抗率が徐々に増加する。つまり、通電の繰り返しによる耐久性の低下がみられる。特に、室温における電気抵抗率に対する高温での相転移後の電気抵抗率の比が大きい複合材料では、通電の繰り返しおよび長時間の通電による耐久性（通電耐久性）の低下が顕著である。

[0011] 本発明者らは、この理由を次のように考えるに至った。この無機複合P T Cサーミスタ部材は、相転移温度で大きく熱膨張する母相の中に比較的熱膨張の小さい導電粒子が分散した構造を有している。そのため、P T Cサーミスタ素子に通電動作をさせる際に、繰り返し回数や通電時間の累積に伴いクラックの進展、あるいは新たなクラックの生成が生じ易い。

[0012] なお、導電粒子の平均粒子径が大きいほど、P T C効果は大きい。また、母相の熱膨張率が大きいほど、P T C効果は大きい。しかし、P T C効果の大きいP T Cサーミスタ部材を作製すると、そのP T Cサーミスタ部材の繰り返し通電や長時間通電に対する耐久性は低い傾向にある。つまり、導電粒子が大きいほど、もしくは母相の熱膨張が大きいほど、導電粒子の周辺に生じる応力が大きい。その結果、繰り返し通電や長時間通電に対する耐久性が低下する。このように、一般的には、電氣的な「P T C効果」と機械的な「通電耐久性」とは、トレードオフの関係にある。

[0013] なお、本明細書において、「P T C効果」とは、室温における電気抵抗率に対する高温での相転移後の電気抵抗率の比のことをいうものとする。また、「通電耐久性」とは、通電に対するP T Cサーミスタ部材の耐久性のことをいう。「通電耐久性」とは、「サイクル耐久性」と「長時間耐久性」とを含むものとする。「サイクル耐久性」とは、通電を繰り返した場合における電気抵抗率の変化のことをいう。「長時間耐久性」とは、電圧を長時間印加

し続けた場合における電気抵抗率の変化のことをいう。

- [0014] 本明細書の技術は、前述した従来の技術が有する問題点を解決するためになされたものである。すなわちその課題とするところは、比較的大きな PTC 効果を備えるとともに高い通電耐久性を備える PTC サーミスタ素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 第 1 の態様における PTC サーミスタ素子は、第 1 の PTC サーミスタ部材と、第 2 の PTC サーミスタ部材と、第 1 の PTC サーミスタ部材と第 2 の PTC サーミスタ部材との間に位置する第 1 の導電性部材と、を有する。第 1 の PTC サーミスタ部材は、電気絶縁性かつ熱膨張性の第 1 の無機材料を含有する第 1 の母相と、第 1 の母相の全体に分散された第 1 の導電粒子と、を含有する。第 2 の PTC サーミスタ部材は、電気絶縁性かつ熱膨張性の第 2 の無機材料を含有する第 2 の母相と、第 2 の母相の全体に分散された第 2 の導電粒子と、を含有する。第 1 の導電性部材の電気抵抗率の変化率は、第 1 の PTC サーミスタ部材の電気抵抗率の変化率および第 2 の PTC サーミスタ部材の電気抵抗率の変化率よりも小さい。電気抵抗率の変化率は、第 1 の温度での電気抵抗率に対する第 2 の温度での電気抵抗率の比である。第 1 の温度は、25℃である。第 2 の温度は、300℃である。
- [0016] この PTC サーミスタ素子は、PTC 効果の高い第 1 の PTC サーミスタ部材および第 2 の PTC サーミスタ部材と、電気抵抗率の変化率の小さい第 1 の導電性部材と、を有する。ここで、熱膨張性とは、相転移温度において、低温型の結晶構造から高温型の結晶構造に相転移するとともに、低温型の結晶構造から高温型の結晶構造に相転移するに伴って体積膨張する性質のことである。電気抵抗率の変化率の小さい第 1 の導電性部材では、通電耐久性が高い。通電耐久性とは、通電に対する PTC サーミスタ部材の耐久性のことをいう。PTC サーミスタ素子の中央付近では、一般に熱応力が集中しやすい。この PTC サーミスタ素子は、その中央付近に通電耐久性に優れた第 1 の導電性部材を有している。そのため、この PTC サーミスタ素子は、高

い PTC 効果と高い通電耐久性とを備える。したがって、この PTC サーミスタ素子は、車載用電気機器、家電製品、情報機器などに内蔵される過電流抑制素子または PTC ヒーター用素子として好適である。

[0017] 第 2 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 1 の導電性部材は、第 3 の PTC サーミスタ部材である。第 3 の PTC サーミスタ部材は、電気絶縁性かつ熱膨張性の第 3 の無機材料を含有する第 3 の母相と、第 3 の母相の全体に分散された第 3 の導電粒子と、を含有する。

[0018] 第 3 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 3 の導電粒子の平均粒子径は、第 1 の導電粒子の平均粒子径および第 2 の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。

[0019] 第 4 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 1 の導電性部材に占める第 3 の導電粒子の体積分率は、第 1 の PTC サーミスタ部材に占める第 1 の導電粒子の体積分率および第 2 の PTC サーミスタ部材に占める第 2 の導電粒子の体積分率よりも 5 % 以上大きい。

[0020] 第 5 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 1 の導電性部材は、焼結金属、焼結合金、サーメット、導電性無機材料、のうちのいずれかを主成分とするものである。

[0021] 第 6 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 1 の導電性部材の体積膨張率は、第 1 の PTC サーミスタ部材の体積膨張率および第 2 の PTC サーミスタ部材の体積膨張率よりも小さい。

[0022] 第 7 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 1 の無機材料および第 2 の無機材料は、クリストバライト型二酸化珪素と、トリジマイト型二酸化珪素と、クリストバライト型リン酸アルミニウムと、トリジマイト型リン酸アルミニウムと、カーネギアイトと、のうちの少なくとも一つを含有する。

[0023] 第 8 の態様における PTC サーミスタ素子では、第 3 の無機材料は、クリストバライト型二酸化珪素と、トリジマイト型二酸化珪素と、クリストバライト型リン酸アルミニウムと、トリジマイト型リン酸アルミニウムと、カーネギアイトと、のうちの少なくとも一つを含有する。

発明の効果

[0024] 本明細書では、比較的大きなP T C効果を備えるとともに高い通電耐久性を備えるP T Cサーミスタ素子が提供されている。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]第1の実施形態におけるP T Cサーミスタ素子を示す模式図である。

[図2]第2の実施形態におけるP T Cサーミスタ素子を示す模式図である。

[図3]第3の実施形態におけるP T Cサーミスタ素子を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、実施形態について添付図面を参照しつつ説明する。以下の実施形態では、P T Cサーミスタ素子について説明する。以下の実施形態において、「P T C効果」とは、室温における電気抵抗率に対する高温での相転移後の電気抵抗率の比のことをいうものとする。また、「通電耐久性」とは、通電に対するP T Cサーミスタ部材の耐久性のことをいう。「通電耐久性」とは、「サイクル耐久性」と「長時間耐久性」とを含むものとする。「サイクル耐久性」とは、通電を繰り返した場合における電気抵抗率の変化のことをいう。「長時間耐久性」とは、電圧を長時間印加し続けた場合における電気抵抗率の変化のことをいう。

[0027] (第1の実施形態)

1. P T Cサーミスタ素子

1-1. P T Cサーミスタ素子の構造

図1は、本実施形態のP T Cサーミスタ素子1の概略構成を示す図である。P T Cサーミスタ素子1は、無機材料を含有する無機複合P T Cサーミスタ素子である。図1に示すように、P T Cサーミスタ素子1は、P T Cサーミスタ部材10、20、30と、電極40a、40bと、を有している。P T Cサーミスタ部材10は、第1のP T Cサーミスタ部材である。P T Cサーミスタ部材20は、第2のP T Cサーミスタ部材である。P T Cサーミスタ部材30は、第3のP T Cサーミスタ部材である。第3のP T Cサーミスタ部材(P T Cサーミスタ部材30)は、第1の導電性部材のうちの一つで

ある。

[0028] PTCサーミスタ部材10は、電極40aとPTCサーミスタ部材30との間に位置している。PTCサーミスタ部材20は、電極40bとPTCサーミスタ部材30との間に位置している。PTCサーミスタ部材30は、PTCサーミスタ部材10とPTCサーミスタ部材20との間に位置している。

[0029] 電極40aは、PTCサーミスタ部材10の上に形成されている。そのため、電極40aは、PTCサーミスタ部材10と電氣的に接続されている。電極40bは、PTCサーミスタ部材20の上に形成されている。そのため、電極40bは、PTCサーミスタ部材20と電氣的に接続されている。

[0030] 2. PTCサーミスタ部材

本実施形態では、PTCサーミスタ部材10、20、30は、いずれも、無機複合PTCサーミスタ部材である。そのため、これらの原材料等は、共通している。したがって、まず、これらに共通する事項について説明する。

[0031] PTCサーミスタ部材10は、電気絶縁性かつ熱膨張性の第1の無機材料を含有する第1の母相と、第1の母相の全体に分散された第1の導電粒子と、を含有する。PTCサーミスタ部材20は、電気絶縁性かつ熱膨張性の第2の無機材料を含有する第2の母相と、第2の母相の全体に分散された第2の導電粒子と、を含有する。PTCサーミスタ部材30は、電気絶縁性かつ熱膨張性の第3の無機材料を含有する第3の母相と、第3の母相の全体に分散された第3の導電粒子と、を含有する。ここで、熱膨張性とは、相転移温度において、低温型の結晶構造から高温型の結晶構造に相転移するとともに、低温型の結晶構造から高温型の結晶構造に相転移するに伴って体積膨張する性質のことである。つまり、この無機材料は、相転移温度で結晶構造が相転移するとともに体積変化するものである。

[0032] PTCサーミスタ部材10、20、30の電氣的特性および機械的特性は、原材料の条件や製造工程の条件に依存する。例えば、導電粒子の材質や平均粒子径、無機材料の材質や平均粒子径を変えることにより、異なる特性の

P T C サーミスタ部材 1 0、2 0、3 0 が得られる。

[0033] 2 - 1 . 無機材料

第 1 の無機材料および第 2 の無機材料および第 3 の無機材料は、電気絶縁性かつ熱膨張性の材料である。また、これらの無機材料は、粒子状の材料である。そのため、これらの無機材料は、相転移温度で結晶構造が相転移するとともに体積変化するものである。第 1 の無機材料および第 2 の無機材料および第 3 の無機材料は、クリストバライト型二酸化珪素と、トリジマイト型二酸化珪素と、クリストバライト型リン酸アルミニウムと、トリジマイト型リン酸アルミニウムと、カーネギアイト (NaAlSiO_4) と、のうち少なくとも 1 つ以上の材料を含有する。

[0034] これらの無機材料のうち、クリストバライト型二酸化珪素と、トリジマイト型二酸化珪素と、クリストバライト型リン酸アルミニウムと、トリジマイト型リン酸アルミニウムとについては、急激な熱膨張が起こる相転移温度が 120°C 以上 250°C 以下の範囲内にある。そのため、これらの材料は、P T C サーミスタ部材 1 0、2 0、3 0 の母相として好適である。

[0035] これら無機材料における相転移温度前後での熱膨張率は、0.3%以上 1.3%以下の程度である。表 1 に示すように、クリストバライト型二酸化珪素の熱膨張率は、1.3%である。トリジマイト型二酸化珪素の熱膨張率は、0.8%である。クリストバライト型リン酸アルミニウムの熱膨張率は、0.6%である。トリジマイト型リン酸アルミニウムの熱膨張率は、0.5%である。カーネギアイトの熱膨張率は、0.3%である。なお、これらの無機材料では、高温型の結晶構造における体積は、低温型の結晶構造の体積よりも大きい。

[0036] [表 1]

無機材料	熱膨張率
クリストバライト型二酸化珪素	1.3%
トリジマイト型二酸化珪素	0.8%
クリストバライト型リン酸アルミニウム	0.6%

トリジマイト型リン酸アルミニウム	0.5%
カーネギアイト	0.3%

[0037] 無機材料の平均粒子径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であるとよい。平均粒子径の測定は「JIS Z 8827-1:2008 粒子径解析—画像解析法」に基づく。試料には対象の無機材料の研磨面試料を用い、研磨面の電子顕微鏡写真から対象粒子を抽出して「円相当径」を用いる。計測対象サンプリング数は「JIS Z 8827-1:2008」中の表3に定義される最小サンプリング数を適用する。無機材料の平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ 以下の場合には、焼結温度を低く設定しても母相全体の焼結密度は高い。

[0038] 2-2. 導電粒子

導電粒子は、母相に導電性を付与するためのものである。導電粒子は、導電性フィラーと呼ばれることもある。導電粒子は、金属材料、金属炭化物、金属珪化物、金属窒化物、金属ホウ化物、のうちのいずれかであるとよい。具体的には、導電粒子として、タングステン、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、クロム、バナジウム、タンタル、炭化タングステン、炭化チタン、窒化チタン、珪化モリブデン、のうちのいずれかが挙げられる。または、 TiB_2 、ステンレス鋼、 ZrB_2 、 Ni 、 Fe 、等が挙げられる。または、ニッケル合金、ニッケルモリブデン合金、 Ni-Mo-Cr-Nb 合金等を用いてもよい。

[0039] ここで、前述のように、PTCサーミスタ部材10は、第1の導電粒子を含有する。PTCサーミスタ部材20は、第2の導電粒子を含有する。PTCサーミスタ部材30は、第3の導電粒子を含有する。

[0040] 第1の導電粒子の材質は、第2の導電粒子の材質と同じであるとよい。

[0041] 第3の導電粒子と第1の導電粒子とは、同じ種類の材質であってもよいし、異なる種類の材質であってもよい。ただし、第3の導電粒子の平均粒子径は、第1の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。第3の導電粒子の平均粒子径は、第2の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。また、第3の母相に占める第3の導電粒子の体積分率は、第1の母相に占める第1の導電粒子の体積

分率よりも大きい。第3の母相に占める第3の導電粒子の体積分率は、第2の母相に占める第2の導電粒子の体積分率よりも大きい。これにより、PTCサーミスタ部材30の体積膨張率は、PTCサーミスタ部材10の体積膨張率およびPTCサーミスタ部材20の体積膨張率よりも小さい。

[0042] 第1の導電粒子の平均粒子径は、 $15\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下である。好ましくは、第1の導電粒子の平均粒子径は、 $20\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは、第1の導電粒子の平均粒子径は、 $25\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。第1の導電粒子の平均粒子径の測定方法は、無機材料の平均粒子径の測定方法と同じである。第1の母相に占める第1の導電粒子の体積分率は、 15% 以上 30% 以下の範囲内である。好ましくは、第1の母相に占める第1の導電粒子の体積分率は 18% 以上 28% 以下の範囲内である。なお、第1の導電粒子の平均粒子径や母相に占める体積分率により、PTCサーミスタ部材10の内部における導電パスの様相が変わる。

[0043] 第2の導電粒子の平均粒子径および体積分率は、第1の導電粒子の平均粒子径および体積分率と同じであるとよい。

[0044] 第3の導電粒子の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下である。好ましくは、第3の導電粒子の平均粒子径は、 $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下である。より好ましくは、第3の導電粒子の平均粒子径は、 $10\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下である。第3の導電粒子の平均粒子径の測定方法は、無機材料の平均粒子径の測定方法と同じである。第3の母相に占める第3の導電粒子の体積分率は、 25% 以上 60% 以下の範囲内である。好ましくは、第3の母相に占める第3の導電粒子の体積分率は 28% 以上 50% 以下の範囲内である。より好ましくは、第3の母相に占める第3の導電粒子の体積分率は 30% 以上 45% 以下の範囲内である。なお、第3の導電粒子の平均粒子径や母相に占める体積分率により、PTCサーミスタ部材30の内部における導電パスの様相が変わる。

[0045] 3. PTCサーミスタ部材の共通点

本実施形態のPTCサーミスタ部材10、20、30は、相転移温度で結

晶構造が相転移する無機材料を含有している。無機材料は、熱膨張により、ある導電粒子と別の導電粒子とを引き離す役割を担っている。この熱膨張により、導電粒子が形成する導電パスのうちの大部分が切断される。そのため、高い PTC 効果が発揮される。

[0046] また、粒径の大きい導電粒子を用いた場合や、熱膨張の大きな無機材料を用いた場合であっても、通電耐久性を犠牲にすることなく PTC 効果の高い PTC サーミスタ部材 10、20、30 が得られる。相転移温度以上の温度における PTC サーミスタ部材 10、20、30 の電気抵抗率は、室温での PTC サーミスタ部材 10、20、30 の電気抵抗率に比べて大きい。

[0047] また、本実施形態で用いる無機材料は、PTC サーミスタ部材 10、20、30 の母材として好適である。無機材料の融点あるいは分解温度は全て 1000℃以上と高い。また、無機材料は、有機材料であるポリマーに比して耐熱性に優れ、長時間高温にさらされた場合でも母材の溶融等による変化がない。

[0048] また、導電粒子の条件を設定することにより、PTC サーミスタ部材 10、20、30 の電気抵抗率を 0.005 Ωcm から 1000 Ωcm までの範囲内で調整することができる。そして、このような PTC サーミスタ部材 10、20、30 のうち、電気抵抗率の小さいものは、過電流保護素子として好適である。一方、電気抵抗率の大きいものは、PTC ヒーターに好適である。

[0049] 4. PTC サーミスタ部材の相違点

本実施形態の特徴点は、PTC サーミスタ部材 30 と、PTC サーミスタ部材 10、20 と、について異なる性質の材料を用いることである。そのため、PTC サーミスタ部材 30 と、PTC サーミスタ部材 10、20 と、の間の相違点について説明する。なお、PTC サーミスタ部材 10 の構成と PTC サーミスタ部材 20 の構成とは、ほぼ同じである。そのため、PTC サーミスタ部材 10、20 の性質はほぼ等しい。

[0050] 4-1. 電気抵抗率の変化率

第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材30）の電気抵抗率の変化率は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）の電気抵抗率の変化率および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）の電気抵抗率の変化率よりも小さい。なお、PTCサーミスタ部材20の電気抵抗率の変化率は、PTCサーミスタ部材10の電気抵抗率の変化率とほぼ同じである。

[0051] ここで、電気抵抗率の変化率は、第1の温度での電気抵抗率に対する第2の温度での電気抵抗率の比である。第1の温度は、25℃である。第2の温度は、300℃である。第1の温度（25℃）では、PTCサーミスタ部材10、20、30におけるそれぞれの無機材料は、低温型の結晶構造をしている。第2の温度（300℃）では、PTCサーミスタ部材10、20、30におけるそれぞれの無機材料は、高温型の結晶構造をしている。

[0052] 4-2. PTC効果

このように、上記のような電気抵抗率の変化率の関係があるため、もちろん、第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材30）のPTC効果は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）のPTC効果および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）のPTC効果よりも小さい。第1の実施形態のPTCサーミスタ素子1では、PTCサーミスタ部材10、20が、高いPTC効果を担っている。

[0053] 4-3. 通電耐久性

また、上記のような電気抵抗率の変化率の関係があるため、PTCサーミスタ部材30の通電耐久性は、PTCサーミスタ部材10の通電耐久性よりも高い。また、PTCサーミスタ部材30の通電耐久性は、PTCサーミスタ部材20の通電耐久性よりも高い。第1の実施形態のPTCサーミスタ素子1では、熱応力の集中しやすい中心付近に位置するPTCサーミスタ部材30が、高い通電耐久性を備えている。そのため、PTCサーミスタ素子1の全体の通電耐久性は高い。

[0054] 4-4. 体積膨張率

第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材30）の体積膨張率は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）の体積膨張率および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）の体積膨張率よりも小さい。

[0055] 4-3. 導電粒子の平均粒子径

第3の導電粒子の平均粒子径は、第1の導電粒子の平均粒子径および第2の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。このとき、第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材30）のPTC効果は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）のPTC効果および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）のPTC効果よりも小さい。

[0056] 4-5. 導電粒子の体積分率

第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材30）に占める第3の導電粒子の体積分率は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）に占める第1の導電粒子の体積分率および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）に占める第2の導電粒子の体積分率よりも5%以上大きい。

[0057] 5. PTCサーミスタ素子の効果の比較

5-1. 一般のPTCサーミスタ素子の効果

一般に、PTCサーミスタ素子の表面付近では、熱が逃げやすい。PTCサーミスタ素子の表面が大気等に接しているからである。一方、PTCサーミスタ素子の中央付近では、熱が逃げにくい。そのため、PTCサーミスタ素子の中央付近の熱応力は、PTCサーミスタ素子の表面付近の熱応力よりも大きい。したがって、PTCサーミスタ素子の中央付近で、クラックが発生しやすい。

[0058] 5-2. 第1の実施形態のPTCサーミスタ素子の効果

しかし、本実施形態では、PTCサーミスタ素子1の中央付近に通電耐久性の高いPTCサーミスタ部材30を配置している。PTCサーミスタ部材30は、通電耐久性に優れている。その代わりに、PTCサーミスタ部材3

0は、PTC効果はそれほど高くなくてよい。本実施形態では、PTCサーミスタ素子1の中央付近にPTCサーミスタ部材30が配置されている。そのため、このPTCサーミスタ素子1では、熱応力に対して、耐久性が高い。

[0059] そして、本実施形態のPTCサーミスタ素子1では、PTCサーミスタ部材10およびPTCサーミスタ部材20が高いPTC効果を担う。また、前述したように、PTCサーミスタ部材30が高い通電耐久性を担っている。したがって、高いPTC効果を発揮するとともに通電耐久性に優れたPTCサーミスタ素子1が実現されている。

[0060] 6. 原材料の調製方法

6-1. 無機材料の調製方法

無機材料のうち工業原料として販売されているものについてはそのまま利用すればよい。例えば、クリストバライト型二酸化珪素は、コート紙のコーティング材等として用いられている。また、クリストバライト型リン酸アルミニウムおよびトリジマイト型リン酸アルミニウムは、鋼板の化成処理剤として広く工業的に生産されている。これらの原材料のうち粒度が大きいものは湿式ポットミル粉砕などの方法により粉砕すればよい。

[0061] クリストバライト型二酸化珪素およびトリジマイト型二酸化珪素は、出発原料に石英(SiO_2)粉末を用いるとともに、結晶系が安定な高い温度領域で仮焼することにより得られる。または、結晶系を安定化させるアルカリ金属やアルカリ土類金属の存在下ではより低温の仮焼により得ることができる。または、石英を原料として用いるとともに、結晶系の安定化剤としてアルカリ金属やアルカリ土類金属を添加して、例えば成形後の焼成工程などの工程中に石英をクリストバライト型二酸化珪素またはトリジマイト型二酸化珪素に変換してもよい。

[0062] カーネギアイト(NaAlSiO_4)は、例えば、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、石英(SiO_2)の各原料粉末を所定のモル比に混合する。そして、混合した原料粉末を850℃で脱炭酸を

行った後に、 900°C 以上 1350°C 以下の温度で仮焼することで粉末原料を得ることができる。

[0063] このようにして得られた無機材料のうち、平均粒子径の好適なものについては、そのまま用いればよい。また、平均粒子径の大きな無機材料については、その粉末を湿式ポットミルで粉砕する。これにより、例えば、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末が得られる。

[0064] 6-2. 導電粒子の調製方法

導電粒子は、工業原料として入手できるものは所定の粒度に篩分級する。また、新たに合成した導電粒子については粉砕後に分級して用いる。

[0065] 7. PTCサーミスタ素子の製造方法

以下、本実施形態のPTCサーミスタ素子1の製造方法について説明する。

[0066] 7-1. 第1の成形体作製工程

7-1-1. 原材料の調製工程

上記に示した方法により、第1の無機材料と、第1の導電粒子と、を調製する。これにより、平均粒子径等の好適な原材料が得られる。

[0067] 7-1-2. 混合工程

次に、第1の無機材料と第1の導電粒子とを混合する。そこで、第1の無機材料と第1の導電粒子とをそれぞれ所定の割合で計量する。そして、これらの原材料にバインダーを乾式混合もしくは湿式混合することにより、混合物が得られる。バインダーとして、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラール（PVB）、あるいはセルロース系の材料などが挙げられる。

[0068] また、成形助剤として粘土粉末を乾式または湿式で混合してもよい。また、焼結助剤としてガラス粉末や、第1の無機材料と反応して液相を形成する材料を加えてもよい。なお、粘土粉末は焼結助剤としても機能する。

[0069] 7-1-3. 成形工程

次に、この混合物を成形する。そのために、上記の混合物を乾式プレス成

形することにより成形体を得る。もしくは、成形用のバインダーを添加して湿式押出成形することにより第1の成形体を得る。ここで、第1の成形体は、焼結後にPTCサーミスタ部材10となるものである。

[0070] 7-2. 第2の成形体作製工程

この工程では、第2の成形体を作製する。ここで、第2の成形体は、焼結後にPTCサーミスタ部材20となるものである。第2の成形体を作製するに際して、第1の成形体作製工程と同様の工程を行えばよい。または、第1の成形体作製工程において、作製した2つの成形体のうち、一方を第1の成形体として用い、他方を第2の成形体として用いてもよい。

[0071] 7-3. 第3の成形体作製工程

この工程では、第3の成形体を作製する。ここで、第3の成形体は、焼結後にPTCサーミスタ部材30となるものである。第3の成形体を作製するに際して、第1の成形体作製工程と同様の工程を行えばよい。ただし、第3の成形体を作製する際には、第1の導電粒子の代わりに、第3の導電粒子を用いる。そして、第1の無機材料の代わりに、第3の無機材料を用いる。これにより、PTCサーミスタ部材10等よりも通電耐久性に優れたPTCサーミスタ部材30を作製することができる。

[0072] 7-4. 焼結工程

次に、第1の成形体と第2の成形体との間に第3の成形体を挟んだ積層成形体を形成する。そして、その積層成形体を焼結する。そのために、積層成形体を水素ガス、窒素ガス、アルゴンガスなどの非酸化性ガス気流中で導電粒子が酸化しない条件で焼結する。焼結における処理温度は、例えば、1000℃以上1500℃以下の範囲内である。もちろん、上記以外の温度範囲であってもよい。ただし、処理温度は、無機材料の材質に依存する。また、焼結における圧力は大気圧である。この焼結工程により、緻密な焼結体が得られる。

[0073] 7-5. 電極形成工程

次に、焼結体に電極を形成する。そのために、焼結体の両側に電極用ペー

ストを塗布する。その後、焼結体を加熱し、電極用ペーストを焼結体に焼き付ける。以上により、P T Cサーミスタ素子 1 が製造される。

[0074] 8. 製造条件とP T Cサーミスタ部材の特性との関係

本実施形態においては、焼結したP T C材料の相対密度を95%以上に緻密化することが好ましい。そのためには、無機材料の平均粒子径を小さくするとよい。また、無機材料に合わせた焼結助剤の材質および粒度を選定し、焼結条件を設定する。これにより、相対密度を95%以上にする事ができる。相対密度が95%以下では欠陥やクラックが比較的多く内在していることがある。そのため、通電動作の繰り返しによりこれらを基点に破壊が進行し、通電耐久性が損なわれることがある。

[0075] P T C効果の大きいP T Cサーミスタ部材 10、20を製造するためには、次の事項が重要である。つまり、母相として熱膨張率の大きいものを選定するとともに、導電粒子として平均粒子径の大きいものを選定する。表1に示す無機材料では、相転移点における熱膨張の変化率が無機材料としては非常に大きい。そのため、無機材料の熱膨張を阻害しないようにするとよい。

[0076] 母相全体の熱膨張率を小さくするためには、L i、N a、K、M g、C a等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンを添加する方法、無機材料の粒径を小さくする方法、焼成温度を高温にして無機材料の結晶構造を一部他の相に変換する方法、等を用いればよい。

[0077] 逆に母相の熱膨張率を大きくするためには、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン量を少なくする方法、無機材料の粒径を大きくする方法、低温で焼成する方法、等を用いればよい。焼成を酸素分圧の低い水素気流中で行うことも、無機材料の熱膨張を上げることに効果がある。導電粒子の粒径を大きくすると、母相が膨張する際に導電粒子の連結ネットワークが切断される確率が上昇する。したがって、平均粒子径の大きな導電粒子を用いることが、そのまま「P T C効果」の向上につながる。

[0078] 9. 変形例

9-1. P T C効果

P T Cサーミスタ部材 3 0 の P T C 効果は、1 0 0 0 倍以下であってもよい。P T Cサーミスタ部材 1 0 および P T Cサーミスタ部材 2 0 が高い P T C 効果を奏するからである。つまり、P T Cサーミスタ部材 1 0 および P T Cサーミスタ部材 2 0 が、高い P T C 効果を担うとともに、P T Cサーミスタ部材 3 0 が、高い通電耐久性を担うのである。

[0079] 9-2. 成形工程

成形工程において、湿式押出成形の際に、シート状の成形体に圧縮ねじりを加える方法を適用してもよい。また、この成形体に対して、さらに等方加圧を行ってもよい。さらに密度の高い成形体を得ることができる。

[0080] 9-3. 焼結工程

焼結工程では、同様の非酸化性ガス気流中で、所定の荷重をかけながら高温下で保持するホットプレスを施してもよい。これにより、より高密度の焼結体を得ることができる。この焼結体に対し、乾燥後にさらに等方加圧成形を行い密度の高い焼結体を得ることもできる。そして、ホットプレス法での焼成時に圧縮と同時にねじりを加える圧縮ねじり法を用いてもよい。また、成形体の乾燥後に必要に応じて有機バインダーを 3 0 0 °C 程度の温度で分解する脱バインダー工程を加えてもよい。

[0081] 9-4. 原材料の調製方法

本実施形態では、無機材料を調製済みの状態で混合するとともに、高温で焼結することとした。しかし、焼結工程の最中に、最終的に無機材料が母相中に生成するようにしてもよい。

[0082] 9-5. 組み合わせ

上記の各変形例等を自由に組み合わせてもよい。

[0083] 10. 第1の実施形態のまとめ

本実施形態の P T Cサーミスタ素子 1 は、P T C効果の高い P T Cサーミスタ部材 1 0 と P T Cサーミスタ部材 2 0 との間に、通電耐久性に優れる P T Cサーミスタ部材 3 0 を挟んだ積層構造を有している。そのため、P T Cサーミスタ素子 1 の中央付近で熱応力が好適に緩和される。そのため、クラ

ックが発生しにくいPTCサーミスタ素子1が実現されている。

[0084] (第2の実施形態)

第2の実施形態について説明する。

[0085] 1. PTCサーミスタ素子

図2は、本実施形態のPTCサーミスタ素子2の概略構成を示す図である。PTCサーミスタ素子2は、無機材料を含有する無機複合PTCサーミスタ素子である。図2に示すように、PTCサーミスタ素子2は、PTCサーミスタ部材110と、PTCサーミスタ部材120と、PTCサーミスタ部材130と、PTCサーミスタ部材140と、PTCサーミスタ部材150と、電極40a、40bと、を有している。PTCサーミスタ部材110、130は、第1のPTCサーミスタ部材である。PTCサーミスタ部材120は、第2のPTCサーミスタ部材である。PTCサーミスタ部材140は、第1の導電性部材のうちの一つである。PTCサーミスタ部材150は、第1の導電性部材のうちの一つである。

[0086] PTCサーミスタ部材110は、電極40aとPTCサーミスタ部材140との間に位置している。PTCサーミスタ部材140は、PTCサーミスタ部材110とPTCサーミスタ部材120との間に位置している。PTCサーミスタ部材120は、PTCサーミスタ部材140とPTCサーミスタ部材150との間に位置している。PTCサーミスタ部材150は、PTCサーミスタ部材120とPTCサーミスタ部材130との間に位置している。PTCサーミスタ部材130は、電極40bとPTCサーミスタ部材150との間に位置している。

[0087] 電極40aは、PTCサーミスタ部材110の上に形成されている。そのため、電極40aは、PTCサーミスタ部材110と電氣的に接続されている。電極40bは、PTCサーミスタ部材130の上に形成されている。そのため、電極40bは、PTCサーミスタ部材130と電氣的に接続されている。

[0088] 2. PTCサーミスタ部材の相違点

2-1. 電気抵抗率の変化率

第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材140）の電気抵抗率の変化率は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材110）の電気抵抗率の変化率および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材120）の電気抵抗率の変化率よりも小さい。第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材150）の電気抵抗率の変化率は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材130）の電気抵抗率の変化率および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材120）の電気抵抗率の変化率よりも小さい。

[0089] ここで、電気抵抗率の変化率は、第1の温度での電気抵抗率に対する第2の温度での電気抵抗率の比である。第1の温度は、25℃である。第2の温度は、300℃である。第1の温度（25℃）では、PTCサーミスタ部材110、120、130、140、150におけるそれぞれの無機材料は、低温型の結晶構造をしている。第2の温度（300℃）では、PTCサーミスタ部材110、120、130、140、150におけるそれぞれの無機材料は、高温型の結晶構造をしている。

[0090] 2-2. PTC効果

このように、上記のような電気抵抗率の変化率の関係があるため、もちろん、第1の導電性部材（PTCサーミスタ部材140）のPTC効果は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材110）のPTC効果および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材120）のPTC効果よりも小さい。

[0091] 2-3. 通電耐久性

また、上記のような電気抵抗率の変化率の関係があるため、PTCサーミスタ部材140の通電耐久性は、PTCサーミスタ部材110の通電耐久性よりも高い。また、PTCサーミスタ部材140の通電耐久性は、PTCサーミスタ部材120の通電耐久性よりも高い。

[0092] 2-4. その他

P T Cサーミスタ部材の体積膨張率、導電粒子の平均粒子径および体積分率については、第 1 の実施形態と同様の関係が成り立つ。

[0093] 3. P T Cサーミスタ素子の効果の比較

第 2 の実施形態の P T Cサーミスタ素子 2 の効果は、第 1 の実施形態の P T Cサーミスタ素子 1 の効果と同様である。

[0094] 4. 変形例

4-1. P T Cサーミスタ部材の数

P T Cサーミスタ部材の数は、図 2 に示すより多くてもよい。そして、電気抵抗率の変化率の高い P T Cサーミスタ部材と、電気抵抗率の変化率の低い P T Cサーミスタ部材と、を交互に配置するようにしてもよい。

[0095] 4-2. 第 1 の P T Cサーミスタ部材および第 2 の P T Cサーミスタ部材

本実施形態では、P T Cサーミスタ部材 1 1 0、1 3 0 は、第 1 の P T Cサーミスタ部材であり、P T Cサーミスタ部材 1 2 0 は、第 2 の P T Cサーミスタ部材である。しかし、便宜上このように定義しただけである。そのため、P T Cサーミスタ部材 1 2 0 を第 1 の P T Cサーミスタ部材としてもよい。もちろん、P T Cサーミスタ部材 1 1 0、1 3 0 を第 2 の P T Cサーミスタ部材としてもよい。

[0096] 4-3. 組み合わせ

変形例を含む第 2 の実施形態の技術と、変形例を含む第 1 の実施形態の技術とを、自由に組み合わせてもよい。

[0097] (第 3 の実施形態)

第 3 の実施形態について説明する。

[0098] 1. P T Cサーミスタ素子

図 3 は、本実施形態の P T Cサーミスタ素子 3 の概略構成を示す図である。P T Cサーミスタ素子 3 は、無機材料を含有する無機複合 P T Cサーミスタ素子である。図 3 に示すように、P T Cサーミスタ素子 3 は、P T Cサーミスタ部材 1 0 と、P T Cサーミスタ部材 2 0 と、金属層 2 3 0 と、電極 4 0 a、4 0 b と、を有している。ここで、P T Cサーミスタ部材 1 0 は、第

1のPTCサーミスタ部材である。PTCサーミスタ部材20は、第2のPTCサーミスタ部材である。金属層230は、金属もしくは合金から成る層である。そして金属層230は、第1の導電性部材のうちの一つである。

[0099] PTCサーミスタ部材10は、電極40aと金属層230との間に位置している。PTCサーミスタ部材20は、電極40bと金属層230との間に位置している。金属層230は、PTCサーミスタ部材10とPTCサーミスタ部材20との間に位置している。

[0100] 電極40aは、PTCサーミスタ部材10の上に形成されている。そのため、電極40aは、PTCサーミスタ部材10と電氣的に接続されている。電極40bは、PTCサーミスタ部材20の上に形成されている。そのため、電極40bは、PTCサーミスタ部材20と電氣的に接続されている。

[0101] 2. PTCサーミスタ部材の相違点

2-1. 電気抵抗率の変化率

第1の導電性部材（金属層230）の電気抵抗率の変化率は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）の電気抵抗率の変化率および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）の電気抵抗率の変化率よりも小さい。

[0102] ここで、電気抵抗率の変化率は、第1の温度での電気抵抗率に対する第2の温度での電気抵抗率の比である。第1の温度は、25℃である。第2の温度は、300℃である。第1の温度（25℃）では、PTCサーミスタ部材10、20におけるそれぞれの無機材料は、低温型の結晶構造をしている。第2の温度（300℃）では、PTCサーミスタ部材10、20におけるそれぞれの無機材料は、高温型の結晶構造をしている。

[0103] 2-2. PTC効果

このように、上記のような電気抵抗率の変化率の関係があるため、もちろん、第1の導電性部材（金属層230）のPTC効果は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）のPTC効果および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）のPTC効果よりも小さい。

[0104] 2-3. 通電耐久性

また、上記のような電気抵抗率の変化率の関係があるため、第1の導電性部材（金属層230）の通電耐久性は、第1のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材10）の通電耐久性および第2のPTCサーミスタ部材（PTCサーミスタ部材20）の通電耐久性よりも高い。

[0105] 2-4. その他

PTCサーミスタ部材の体積膨張率、導電粒子の体積分率については、第1の実施形態と同様の関係が成り立つ。ただし、導電粒子の平均粒子径については、第1の実施形態と異なる関係が成り立ってもよい。つまり、第1の導電性部材の平均粒子径は、第1の導電粒子および第2の導電粒子の平均粒子径より小さくてもよい。また、第1の導電性部材の平均粒子径は、第1の導電粒子および第2の導電粒子の平均粒子径以上であってもよい。

[0106] 3. PTCサーミスタ素子の効果の比較

第3の実施形態のPTCサーミスタ素子3の効果は、第1の実施形態のPTCサーミスタ素子1の効果と同様である。

[0107] 4. 変形例

4-1. サーメット層

金属層230の代わりに、サーメット層を用いてもよい。サーメット層の通電耐久性は、PTCサーミスタ部材10およびPTCサーミスタ部材20の通電耐久性よりも高い。この場合、サーメット層は、第1の導電性部材のうちの一つである。

[0108] 4-2. 導電性無機材料

金属層230の代わりに、導電性無機材料を用いてもよい。この導電性無機材料は、PTC効果を有さない。つまり、通電による構造の相転移はない。よって、このような導電性無機材料の通電耐久性は、PTCサーミスタ部材10およびPTCサーミスタ部材20の通電耐久性よりも高い。この場合、導電性無機材料は、第1の導電性部材のうちの一つである。

[0109] 4-3. 焼結金属または焼結合金

金属層 230 は、焼結金属または焼結合金であってもよい。この焼結金属または焼結合金は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の程度の金属粒子または合金粒子を焼結したものである。この場合、焼結金属または焼結合金は、第 1 の導電性部材のうちの一つである。

[0110] このように、PTC サーミスタ部材 10 と PTC サーミスタ部材 20 との間に位置する第 1 の導電性部材は、焼結金属または焼結合金等の金属層、サーメット層、導電性無機材料のうちのいずれかを主成分とする。

[0111] 4-4. 組み合わせ

変形例を含む第 3 の実施形態の技術と、変形例を含む第 1 の実施形態および第 2 の実施形態の技術とを、自由に組み合わせてもよい。

実施例

[0112] (A) 実験 1

ここで、実験 1 について説明する。

[0113] 1. PTC サーミスタ部材（試験体）の原材料

無機材料として、クリストバライト型二酸化珪素を用いた。第 1 の導電粒子および第 2 の導電粒子として、金属 (W) と、金属炭化物 (TiC 、 ZrC 、 Mo_2C 、 WC) と、金属窒化物 (TiN 、 ZrN 、 Mo_2N) と、金属珪化物 (MoSi_2 、 TiSi_2 、 NbSi_2) と、を用いた。第 3 の導電粒子として、金属 (Ni、Fe) と、合金 (Ni 合金、SUS304、SUS406) と、金属炭化物 (TiC) と、金属珪化物 (MoSi_2 、 NbSi_2) と、金属ホウ化物 (TiB_2 、 ZrB_2) と、を用いた。

[0114] 2. PTC サーミスタ部材（試験体）の作製方法

本実験では、各種原材料を各製造条件で PTC サーミスタ素子のサンプルを作製した。その「標準製法」は次のとおりである。無機材料の調製方法については、第 1 の実施形態に記載のとおりである。また、導電粒子については工業原料として購入可能な材料を用いた。その際に、篩分け法を用いて導電粒子を選定した。

[0115] まず、無機材料と導電粒子とを所定の比率で乾式混合した。そして、その

混合物をさらに成形用バインダーとしてメチルセルローズ粉末を2.0体積%加え、さらに成形助剤および焼結助剤として粘土粉末を1.0体積%加え、乾式で混合した。

[0116] この混合物に純水を加えた上で湿式押出成形して成形体を得た。そして、第1の成形体と第2の成形体と第3の成形体とを重ねて積層成形体を得た。ここで、第1の成形体は、PTCサーミスタ部材10となる成形体である。第2の成形体は、PTCサーミスタ部材20となる成形体である。第3の成形体は、PTCサーミスタ部材30となる成形体である。つまり、第3の成形体を第1の成形体および第2の成形体の間に配置した。さらに積層成形体の乾燥後に320℃で脱バインダーを行った。その後、水素99%および窒素1%の雰囲気ガスで焼成を行った。雰囲気ガスの温度は、1200℃であった。焼成時間は、3時間であった。

[0117] 通電試験を実施するために、焼結後の試験体の表面にタングステンを主成分とする焼き付け型の電極材を焼成後の試験体に塗布した。その後、電極材を焼き付けて、低抵抗の電極層を形成した。試験体の寸法は、5mm×5mm×2mmであった。ここで、試験体の厚みは2mmである。

[0118] 3. 評価方法

本実験では、「PTC効果」と、「サイクル耐久性」と、「長時間耐久性」とを評価した。「PTC効果」を算出するために、室温での試験体の電気抵抗率と、相転移温度より高い温度での試験体の電気抵抗率と、を測定した。また、「サイクル耐久性」を評価するために、予め定めた電圧で500サイクル通電する前後の室温での電気抵抗率（室温抵抗率）を測定した。そして、室温抵抗率の変化率を算出した。そして、その予め定めた電圧として、自動車用途に要求される15Vと、トラックなどで要求される24Vと、2種類の条件で評価した。ここで、1サイクルにおける通電時間は30秒である。また、「長時間耐久性」を評価するために、15Vの電圧を72時間連続して印加した。そして、通電の前後で試験体の電気抵抗率を測定した。

[0119] なお、PTC効果は高いほどよい。繰り返し通電に対するサイクル耐久性

については、室温抵抗率の変化率が小さいほどよい。室温抵抗率の変化率は、次式で与えられる。

$$R_x = (R_f - R_i) / R_i \times 100$$

R_x : 室温抵抗率の変化率

R_f : サイクル通電後の室温抵抗率

R_i : サイクル通電前の室温抵抗率

[0120] 4. 実験結果 1

以下、PTCサーミスタ部材のサンプルに対して評価した結果について説明する。

[0121] 4-1. 好適なPTCサーミスタ部材

表2に実施例2. 1-2. 19を示す。実施例2. 1-2. 19では、無機材料としてクリストバライト型二酸化珪素を用いた。そして、クリストバライト型二酸化珪素の平均粒子径は $5\mu\text{m}$ である。実施例2. 1-2. 13では、第1のPTCサーミスタ部材と第2のPTCサーミスタ部材とは、同じ構成である。実施例2. 14-2. 19では、第1のPTCサーミスタ部材と第2のPTCサーミスタ部材とは、互いに異なる構成である。

[0122] 実施例2. 1-2. 17では、第3の導電粒子の平均粒子径は、第1の導電粒子の平均粒子径および第2の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。また、実施例2. 1-2. 19では、第3の導電粒子の体積分率は、第1の導電粒子の体積分率および第2の導電粒子の体積分率よりも12%大きい。

[0123] 実施例2. 1-2. 19では、PTC効果は32000倍以上である。実施例2. 6-2. 8、2. 17では、PTC効果は10万倍以上である。

[0124] 実施例2. 1-2. 19では、15Vにおけるサイクル耐久性が12%以下である。特に、実施例2. 1-2. 13では、15Vにおけるサイクル耐久性が1%以下である。そのため、実施例2. 1-2. 19のPTCサーミスタ部材は、自動車用途に適している。また、実施例2. 1-2. 13のPTCサーミスタ部材は、特に好適である。つまり、第1のPTCサーミスタ部材と第2のPTCサーミスタ部材とは、同じ構成であることが好ましい。

[0125] 実施例 2. 1-2. 19 では、24 V におけるサイクル耐久性が 21 % 以下である。特に、実施例 2. 1-2. 13 では、24 V におけるサイクル耐久性が 3 % 以下である。また、実施例 2. 1-2. 19 の PTC サーミスタ部材は、自動車用途に加えて、トラックなどの用途に適している。また、実施例 2. 1-2. 13 の PTC サーミスタ部材は、特に好適である。

[0126] 4-2. 導電粒子の平均粒子径

導電粒子の平均粒子径は、表 2 に示されている。導電粒子の平均粒子径の測定方法は、第 1 の実施形態で説明した平均粒子径の測定方法と同じである。第 1 の導電粒子の平均粒子径は、15 μm 以上 60 μm 以下である。好ましくは、第 1 の導電粒子の平均粒子径が 20 μm 以上 50 μm 以下である。第 2 の導電粒子の平均粒子径は、第 1 の導電粒子の平均粒子径と同様である。第 3 の導電粒子の平均粒子径は、5 μm 以上 25 μm 以下である。好ましくは、第 3 の導電粒子の平均粒子径が 10 μm 以上 20 μm 以下である。

[0127] 4-3. 導電粒子の体積分率

平均粒子径は、表 2 に示されている。第 1 の母相に占める第 1 の導電粒子の体積分率は、18 % 以上 27 % 以下の範囲内である。好ましくは、第 1 の母相に占める第 1 の導電粒子の体積分率は 20 % 以上 25 % 以下の範囲内である。第 2 の導電粒子については、第 1 の導電粒子と同様である。第 3 の母相に占める第 3 の導電粒子の体積分率は、28 % 以上 60 % 以下の範囲内である。好ましくは、第 3 の母相に占める第 3 の導電粒子の体積分率は 30 % 以上 50 % 以下の範囲内である。第 3 の PTC サーミスタ部材 30 に占める第 3 の導電粒子の体積分率は、第 1 の PTC サーミスタ部材 10 に占める第 1 の導電粒子の体積分率および第 2 の PTC サーミスタ部材 20 に占める第 2 の導電粒子の体積分率よりも 5 % 以上大きい。

[0128] なお、この実験では、トリジマイト型二酸化珪素、クリストバライト型リン酸アルミニウム、トリジマイト型リン酸アルミニウム、カーネギアイトについては記載されていない。しかし、これらの材質は、表 1 に示したように、相転移温度で結晶構造の相転移を引き起こす。そのため、無機材料として

使用可能である。

[0129] 4－4．長時間耐久性

なお、長時間耐久性については、サイクル耐久性とほぼ同様の傾向であった。そのため、各表における記載を省略した。

[0130] 本明細書の技術の範囲は、以上の実施例で示した無機材料と導電粒子についての材料の種類、材料の組合せ、粒子径、製造方法について、各例で記載した内容に限定されるものではない。

[0131] [表2]

	条件(原材料)												結果(性能)			
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久性 電圧経年劣化率(%)		
	第1の導電粒子		母相		第2の導電粒子		母相		第3の導電粒子		母相					
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	(倍)	試験電圧	15V	24V
実施例2.1	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	0%	0%	1%
実施例2.2	TiSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	73,000	0%	0%	1%
実施例2.3	Mo2N	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Mo2N	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	38,000	0%	0%	0%
実施例2.4	TiN	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiN	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	41,000	0%	0%	1%
実施例2.5	ZrN	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrN	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	32,000	0%	0%	1%
実施例2.6	Mo2C	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Mo2C	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	180,000	0%	2%	2%
実施例2.7	TiC	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiC	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	180,000	0%	2%	2%
実施例2.8	ZrC	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrC	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	120,000	1%	2%	2%
実施例2.9	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrB2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	0%	1%	1%
実施例2.10	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Fe	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	0%	2%	2%
実施例2.11	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	SUS304	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	1%	3%	3%
実施例2.12	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Ni	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	1%	3%	2%
実施例2.13	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Ni合金	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	1%	2%	3%
実施例2.14	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Mo2N	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	67,000	11%	19%	19%
実施例2.15	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiN	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	69,000	11%	18%	18%
実施例2.16	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrN	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	64,000	12%	21%	21%
実施例2.17	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Mo2C	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	130,000	12%	21%	21%
実施例2.18	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrB2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	33,000	12%	20%	20%
実施例2.19	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiSi2	18 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrB2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	33,000	12%	20%	20%

[0132] 5．実験結果2

表3に実施例3．1－3．5を示す。実施例3．1－3．5では、表3に記載されている以外の条件については、実験1（表2）と同様である。実施例3．1－3．5では、第1のPTCサーミスタ部材と第2のPTCサーミスタ部材とは、同じ構成である。実施例3．1－3．5では、第3の導電粒子の平均粒子径は、第1の導電粒子の平均粒子径および第2の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。また、実施例3．1－3．5では、第3の導電粒子の体積分率は、第1の導電粒子の体積分率および第2の導電粒子の体積分率よりも12%大きい。

[0133] 実施例3. 1-3. 5では、PTC効果は、96000倍である。

[0134] 実施例3. 1-3. 5では、15Vにおけるサイクル耐久性が8%以下である。特に、実施例3. 1-3. 3では、15Vにおけるサイクル耐久性が1%以下である。そのため、実施例3. 1-3. 5のPTCサーミスタ部材は、自動車用途に適している。また、実施例3. 1-3. 3のPTCサーミスタ部材は、特に好適である。

[0135] 実施例3. 1-3. 5では、長時間耐久性が16%以下である。特に、実施例3. 1-3. 3では、長時間耐久性が3%以下である。

[0136] このように、第3の導電粒子の平均粒子径が小さくなるほど、通電耐久性は向上する傾向にある。第3の導電粒子の平均粒子径は、10 μ m以上35 μ m以下の範囲内であるとよい。好ましくは、15 μ m以上25 μ m以下の範囲内である。

[0137] [表3]

	条件(原材料)												結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	通電耐久性	
	第1の導電粒子		母相		第2の導電粒子		母相		第3の導電粒子		母相			変遷抵抗率の变化率(%)	繰返し
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分			
														(倍)	15V
実施例3.1	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiO	15 μm	35	クリストバライト型SiO2	96,000	0%	0%
実施例3.2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	18 μm	35	クリストバライト型SiO2	96,000	0%	1%
実施例3.3	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	25 μm	35	クリストバライト型SiO2	96,000	1%	3%
実施例3.4	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Ni	25 μm	35	クリストバライト型SiO2	96,000	5%	9%
実施例3.5	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	Ni	32 μm	35	クリストバライト型SiO2	96,000	8%	16%

[0138] 6. 実験結果3

表4に実施例4. 1-4. 8および比較例4. 1-4. 3を示す。実施例4. 1-4. 8および比較例4. 1-4. 3では、表4に記載されている以外の条件については、実験1(表2)と同様である。実施例4. 1-4. 8では、PTC効果は、64000倍である。15Vにおけるサイクル耐久性は4%以下である。24Vにおけるサイクル耐久性は19%以下である。

[0139] ここで、第1のPTCサーミスタ部材および第2のPTCサーミスタ部材の熱膨張率は0.61である。第3のPTCサーミスタ部材の熱膨張率は0.38以上0.57以下である。つまり、第3のPTCサーミスタ部材の体積膨張率は、第1のPTCサーミスタ部材の体積膨張率および第2のPTC

サーミスタ部材の体積膨張率よりも小さい。なお、比較例 4. 1 - 4. 3 では、PTC 効果が低い。第 1 の導電粒子および第 2 の導電粒子の平均粒子径が第 3 の導電粒子の平均粒子径よりも小さいからであると考えられる。

[0140] [表4]

	条件(原材料)												結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久性 室温抵抗率の変化率(%)	
	第1の導電粒子				第2の導電粒子				第3の導電粒子						
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	熱膨張率 %(25~300℃)	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	熱膨張率 %(25~300℃)	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	熱膨張率 %(25~300℃)			
実施例 4.1	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	18 μm	28	0.49	64,000	2%	6%
実施例 4.2	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	18 μm	30	0.47	64,000	1%	3%
実施例 4.3	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	18 μm	35	0.42	64,000	0%	1%
実施例 4.4	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	18 μm	40	0.36	64,000	0%	0%
実施例 4.5	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	25 μm	28	0.57	64,000	4%	19%
実施例 4.6	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	25 μm	30	0.55	64,000	3%	11%
実施例 4.7	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	25 μm	35	0.49	64,000	1%	3%
実施例 4.8	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	38 μm	23	0.61	MoSi2	25 μm	40	0.44	64,000	0%	1%
比較例 4.1	MoSi2	18 μm	23	0.55	MoSi2	18 μm	23	0.55	MoSi2	38 μm	20	0.72	3,700	14%	69%
比較例 4.2	MoSi2	18 μm	23	0.55	MoSi2	18 μm	23	0.55	MoSi2	38 μm	21	0.70	3,000	11%	53%
比較例 4.3	MoSi2	18 μm	23	0.55	MoSi2	18 μm	23	0.55	MoSi2	38 μm	22	0.69	2,500	8%	40%

[0141] 7. 実験結果 4

表 5 に実施例 5. 1 - 5. 5 および比較例 5. 1 - 5. 4 を示す。実施例 5. 1 - 5. 5 および比較例 5. 1 - 5. 4 では、表 5 に記載されている以外の条件については、実験 1 (表 2) と同様である。

[0142] 実施例 5. 1 - 5. 5 では、第 1 の導電粒子および第 2 の導電粒子の平均粒子径が 53 μm もしくは 63 μm とやや大きい。そして、第 3 の導電粒子の平均粒子径が第 1 の導電粒子の平均粒子径および第 2 の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。実施例 5. 1 - 5. 5 では、PTC 効果は 20 万倍以上である。15 V におけるサイクル耐久性は 6 % 以下である。24 V におけるサイクル耐久性は 18 % 以下である。

[0143] 一方、比較例 5. 1 - 5. 4 では、第 3 の導電粒子の平均粒子径が第 1 の導電粒子の平均粒子径および第 2 の導電粒子の平均粒子径よりも大きい。第 1 の導電粒子および第 2 の導電粒子の平均粒子径は、5 μm 以上 18 μm 以下の程度である。第 3 の導電粒子の平均粒子径は、38 μm である。比較例 5. 1 - 5. 4 では、PTC 効果は 1000 倍から 6000 倍の程度である。15 V におけるサイクル耐久性は 7 % 以上である。24 V におけるサイクル耐久性は 30 % 以上である。比較例 5. 1 - 5. 4 では、PTC 効果が十

分でない。これは、第3のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率が、第1のPTCサーミスタ部材および第2のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率よりも大きいためであると考えられる。

[0144] [表5]

	条件(原材料) 母相:クリストバライト型SiO ₂												結果(性能)			
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久 性 高温低抵抗率の変化率 (%)		
	第1の導電粒子			母相	第2の導電粒子			母相	第3の導電粒子			母相		(倍)	15V	24V
	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)		PTC効果	材料	粒径		導電粒子 の分率(%)	PTC効果	材料					
実施例 5.1	TiC	53 μm	23	220,000	TiC	53 μm	23	220,000	MoSi ₂	18 μm	35		14	220,000	3%	6%
実施例 5.2	WC	53 μm	23	260,000	WC	53 μm	23	260,000	MoSi ₂	18 μm	35		14	260,000	3%	7%
実施例 5.3	TiC	63 μm	23	380,000	TiC	63 μm	23	380,000	MoSi ₂	18 μm	35		14	380,000	6%	18%
実施例 5.4	WC	63 μm	23	450,000	WC	63 μm	23	450,000	MoSi ₂	18 μm	35		14	450,000	6%	18%
実施例 5.5	MoSi ₂	63 μm	23	320,000	MoSi ₂	63 μm	23	320,000	MoSi ₂	18 μm	35		14	320,000	5%	18%
比較例 5.1	TiSi ₂	5 μm	23	1,600	TiSi ₂	5 μm	23	1,600	MoSi ₂	38 μm	23		4,400	1,800	7%	30%
比較例 5.2	TiC	8 μm	23	2,200	TiC	8 μm	23	2,200	MoSi ₂	38 μm	23		4,400	2,400	9%	32%
比較例 5.3	W	12 μm	23	3,100	W	12 μm	23	3,100	MoSi ₂	38 μm	23		4,400	3,100	55%	257%
比較例 5.4	MoSi ₂	18 μm	23	5,700	MoSi ₂	18 μm	23	5,700	MoSi ₂	38 μm	23		4,400	5,700	10%	40%

[0145] 8. 実験結果 5

表6に実施例6. 1-6. 3を示す。実施例6. 1-6. 3では、表6に記載されている以外の条件については、実験1(表2)と同様である。実施例6. 1-6. 3では、第1の導電性部材としてサーメットを用いている。実施例6. 1-6. 3では、PTC効果は64000倍である。15Vにおけるサイクル耐久性は9%以下である。長時間耐久性は22%以下である。

[0146] [表6]

	条件(原材料)												結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				サーメット(厚み0.2mm)				PTC効果	通電耐久性	
	第1の導電粒子			母相	第2の導電粒子			母相	導電性材料			窒素抵抗率の変化率(%)		繰返し	長時間
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)		材料	粒径	導電粒子の分率(%)		材料	粒径	導電粒子の分率(%)				
													(倍)	15V	15V
実施例 6.1	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrB2	18 μm	60	Ni合金	64,000	4%	5%
実施例 6.2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiC	25 μm	60	Ni合金	64,000	9%	20%
実施例 6.3	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiB2	15 μm	60	Ni合金	64,000	8%	22%

[0147] 9. 実験結果 6

表7に実施例7. 1-7. 4を示す。実施例7. 1-7. 4では、表7に記載されている以外の条件については、実験1(表2)と同様である。実施例7. 1-7. 4では、第1の導電性部材として焼結合金を用いている。具体的には、焼結合金として、平均粒子径が5 μmのSUS304もしくはSUS406を用いている。

[0148] 表7に示すように、実施例7. 1－7. 4では、PTC効果は64000倍である。15Vにおけるサイクル耐久性は2%以下である。長時間耐久性は11%以下である。したがって、このPTCサーミスタ部材は、自動車用途に適している。

[0149] [表7]

	条件(原材料)											結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				焼結合金(厚み0.2mm)			PTC効果	通電耐久性	
	第1の導電粒子		母相		第2の導電粒子		母相		導電性材料(多孔質)				室温抵抗率の変化率(%)	繰返し
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	気孔率(%)			
												(倍)		
実施例7.1	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	SUS304	5 μm	10	64,000	2%	9%
実施例7.2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	SUS406	5 μm	10	64,000	2%	11%
実施例7.3	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	SUS304	5 μm	20	64,000	1%	5%
実施例7.4	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	SUS406	5 μm	20	64,000	1%	6%

[0150] 10. 実験結果7

表8に実施例8. 1－8. 4を示す。実施例8. 1－8. 4では、表8に記載されている以外の条件については、実験1(表2)と同様である。実施例8. 1－8. 4では、第1の導電性部材として導電性無機材料を用いている。具体的には、導電性無機材料として、TiB₂もしくはZrB₂を用いている。

[0151] 表8に示すように、実施例8. 1－8. 4では、PTC効果は96000倍である。15Vにおけるサイクル耐久性は3%以下である。長時間耐久性は12%以下である。したがって、このPTCサーミスタ部材は、自動車用途に適している。

[0152] [表8]

	条件(原材料)											結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				導電性無機材料(厚み0.2mm)			PTC効果	通電耐久性	
	第1の導電粒子		母相		第2の導電粒子		母相		導電性無機材料				室温抵抗率の変化率(%)	
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	気孔率(%)	(倍)	繰返し	長時間
													15V	15V
実施例8.1	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiB2	15 μm	10	96,000	3%	11%
実施例8.2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrB2	18 μm	10	96,000	3%	12%
実施例8.3	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	TiB2	15 μm	20	98,000	1%	5%
実施例8.4	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト型SiO2	ZrB2	18 μm	20	98,000	2%	6%

[0153] 11. 実験結果8

表9に比較例9. 1－9. 5を示す。比較例9. 1－9. 5では、表9に記載されている以外の条件については、実験1(表2)と同様である。比較

例 9. 1 - 9. 5 では、電気抵抗率の変化率の小さな部材を第 1 の PTC サーミスタ部材および第 2 の PTC サーミスタ部材として用いるとともに、電気抵抗率の変化の大きな部材を第 3 の PTC サーミスタ部材として用いた。そのため、例えば、第 3 の導電粒子の平均粒子径は、第 1 の導電粒子の平均粒子径および第 2 の導電粒子の平均粒子径よりも大きい。

[0154] 表 9 に示すように、比較例 9. 1 - 9. 5 では、PTC 効果は 650 倍以下と非常に低い。そのため、この PTC サーミスタ素子は、自動車用途およびトラック用途に用いるのに適していない。これは、第 3 の PTC サーミスタ部材の電気抵抗率の変化率が、第 1 の PTC サーミスタ部材および第 2 の PTC サーミスタ部材の電気抵抗率の変化率よりも大きいためであると考えられる。

[0155] [表 9]

	条件(原材料)												結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久 性 室温抵抗率の変化率 (%)	
	第1の導電粒子		母相		第2の導電粒子		母相		第3の導電粒子		母相				
	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	母相の主成 分	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	母相の主成 分	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	母相の主成 分		試験電圧	
													(倍)	15V	24V
比較例 9.1	TiSi2	5 μm	24	クリストバライト 型SiO2	TiSi2	5 μm	24	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	18 μm	23	クリストバライト 型SiO2	650	3%	6%
比較例 9.2	TiSi2	5 μm	26	クリストバライト 型SiO2	TiSi2	5 μm	26	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	18 μm	23	クリストバライト 型SiO2	110	2%	4%
比較例 9.3	TiSi2	5 μm	28	クリストバライト 型SiO2	TiSi2	5 μm	28	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	18 μm	23	クリストバライト 型SiO2	18	1%	2%
比較例 9.4	TiC	8 μm	28	クリストバライト 型SiO2	TiC	8 μm	28	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	18 μm	23	クリストバライト 型SiO2	25	1%	3%
比較例 9.5	MoSi2	15 μm	28	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	15 μm	28	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	18 μm	23	クリストバライト 型SiO2	5	12%	38%

[0156] 1 2. 実験結果 9

表 10 に比較例 10. 1 - 10. 4 を示す。比較例 10. 1 - 10. 4 では、表 10 に記載されている以外の条件については、実験 1 (表 2) と同様である。比較例 10. 1 - 10. 4 では、第 1 の PTC サーミスタ部材と第 2 の PTC サーミスタ部材と第 3 の PTC サーミスタ部材とでほぼ同じものを用いることとした。

[0157] 表 10 に示すように、比較例 10. 1 - 10. 4 では、PTC 効果は 64000 倍以上と高い。しかし、15V におけるサイクル耐久性は 19% 以上である。また、24V におけるサイクル耐久性は 88% 以上である。このようにサイクル耐久性が十分でない。これは、第 3 の PTC サーミスタ部材の電気抵抗率の変化率が、第 1 の PTC サーミスタ部材および第 2 の PTC サ

ーミスタ部材の電気抵抗率の変化率と同程度であるためと考えられる。このようにサイクル耐久性が十分ではないため、このPTCサーミスタ素子は、自動車用途およびトラック用途に用いるのに適していない。

[0158] [表10]

	条件(原材料)												結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久性 基抵抗率の変化率 (%)	試験電圧
	第1の導電粒子		母相		第2の導電粒子		母相		第3の導電粒子		母相				
	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	母相の主成分	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	母相の主成分	(倍)	15V	24V
比較例 10.1	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	64,000	20%	96%
比較例 10.2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	96,000	27%	99%
比較例 10.3	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	64,000	19%	88%
比較例 10.4	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	NbSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	MoSi2	38 μm	23	クリストバライト 型SiO2	96,000	28%	107%

[0159] 1 3. 実験結果 1 0

表 1 1 から表 1 3 に第 1 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果と、第 2 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果と、第 3 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果と、を示す。表 1 1 の実施例 2. 1 の試験体は、表 2 の実施例 2. 1 の試験体と同じである。つまり、表 1 1 は、表 2 の実施例 2. 1 の試験体において第 1 の P T C サーミスタ部材から第 3 の P T C サーミスタ部材までのそれぞれの部分の P T C 効果の内訳を示している。また、表 1 2、表 1 3 についても同様である。

[0160] 表 1 1 に示すように、実施例 2. 1 では、第 1 の P T C サーミスタ部材および第 2 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果は、6 4 0 0 0 倍である。第 3 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果は、1 4 倍である。そして、これらのサーミスタ部材を 3 層に重ねた P T C サーミスタ素子の P T C 効果は、6 4 0 0 0 倍である。このように、第 3 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果が小さくとも、P T C サーミスタ素子のトータルでの P T C 効果は十分に高い。

[0161] このように、第 3 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果は、第 1 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果および第 2 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果よりも小さい。実施例 2. 1 では、第 1 の P T C サーミスタ部材および第 2 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果は、第 3 の P T C サーミスタ部材の P T C 効果の 4 5 0 0 倍以上である。ここで、P T C 効果は、電気抵抗率の

変化率である。例えば、25℃での電気抵抗率に対する300℃での電気抵抗率の比である。第3のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率は、第1のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率および第2のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率よりも小さい。

[0162] 実施例2. 1の第3の導電粒子の平均粒子径は18 μm であり、実施例2. 1の第1の導電粒子および第2の導電粒子の平均粒子径は38 μm である。このように、第3の導電粒子の平均粒子径は、第1の導電粒子の平均粒子径および第2の導電粒子の平均粒子径よりも小さい。また、第3の導電粒子の平均粒子径が小さいと、第3のPTCサーミスタ部材のPTC効果は比較的小さい。

[0163] 実施例2. 1の第3の導電粒子の体積分率は35%であり、実施例2. 1の第1の導電粒子および第2の導電粒子の体積分率は23%である。このように、第1の導電性部材に占める第3の導電粒子の体積分率は、第1のPTCサーミスタ部材に占める第1の導電粒子の体積分率および第2のPTCサーミスタ部材に占める第2の導電粒子の体積分率よりも5%以上大きい。

[0164] 上記の事項は、表11および表12のその他の実施例についても同様である。

[0165] 表13に示すように、実施例4. 5-4. 8では、第3のPTCサーミスタ部材のPTC効果は、第1のPTCサーミスタ部材および第2のPTCサーミスタ部材のPTC効果よりも十分に小さい。つまり、第3のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率は、第1のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率および第2のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率よりも小さい。ここで、電気抵抗率の変化率とは、25℃での電気抵抗率に対する300℃での電気抵抗率の比である。そのため、PTCサーミスタ素子のPTC効果は、64000倍と十分に高い。また、PTCサーミスタ素子のサイクル耐久性も十分である。

[0166] 一方、比較例4. 1-4. 3のPTC効果の大小関係は、実施例4. 5-4. 8のPTC効果の大小関係と逆になっている。つまり、比較例4. 1-

4. 3では、第3のPTCサーミスタ部材のPTC効果は、第1のPTCサーミスタ部材および第2のPTCサーミスタ部材のPTC効果よりも十分に大きい。この場合のPTCサーミスタ素子のPTC効果は、4000倍以下である。また、15Vにおけるサイクル耐久性は8%以上である。24Vにおけるサイクル耐久性は40%以上である。このように、比較例4. 1-4. 3のPTCサーミスタ素子は、十分なPTC効果および十分な通電耐久性を備えていない。

[0167] [表11]

条件(原材料) 母相:クリストバライト型SiO2													結果(性能)		
第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久性 室温抵抗率の変化率 (%)		
第1の導電粒子			母相	第2の導電粒子			母相	第3の導電粒子			母相				
	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	PTC効果	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	PTC効果	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	PTC効果	試験電圧		
													(倍)	15V	24V
実施例2.1	MoSi2	38 μm	23	64,000	MoSi2	38 μm	23	64,000	MoSi2	18 μm	35	14	64,000	0%	1%
実施例2.2	TiSi2	38 μm	23	73,000	TiSi2	38 μm	23	73,000	MoSi2	18 μm	35	14	73,000	0%	1%
実施例2.3	Mo2N	38 μm	23	38,000	Mo2N	38 μm	23	38,000	MoSi2	18 μm	35	14	38,000	0%	0%
実施例2.4	TiN	38 μm	23	41,000	TiN	38 μm	23	41,000	MoSi2	18 μm	35	14	41,000	0%	1%
実施例2.5	ZrN	38 μm	23	32,000	ZrN	38 μm	23	32,000	MoSi2	18 μm	35	14	32,000	0%	1%
実施例2.6	Mo2C	38 μm	23	160,000	Mo2C	38 μm	23	160,000	MoSi2	18 μm	35	14	160,000	0%	2%

[0168] [表12]

条件(原材料) 母相:クリストバライト型SiO2													結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	通電耐久性	
	第1の導電粒子			母相	第2の導電粒子			母相	第3の導電粒子			母相		室温抵抗率の変化率(%)	繰返し
	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	PTC効果	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	PTC効果	材料	粒径	導電粒子の分率(%)	PTC効果	(倍)		
	実施例3.1	NbSi2	38 μm	23	96,000	NbSi2	38 μm	23	96,000	TiC	15 μm	35	7	96,000	0%
実施例3.2	NbSi2	38 μm	23	96,000	NbSi2	38 μm	23	96,000	MoSi2	18 μm	35	14	96,000	0%	1%
実施例3.3	NbSi2	38 μm	23	96,000	NbSi2	38 μm	23	96,000	MoSi2	25 μm	35	21	96,000	1%	3%
実施例3.4	NbSi2	38 μm	23	96,000	NbSi2	38 μm	23	96,000	Ni	25 μm	35	14	96,000	5%	9%
実施例3.5	NbSi2	38 μm	23	96,000	NbSi2	38 μm	23	96,000	Ni	32 μm	35	17	96,000	8%	16%

[0169] [表13]

	条件(原材料) 母相:クリストバライト型SiO ₂												結果(性能)		
	第1のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第2のPTCサーミスタ部材(厚み1.0mm)				第3のPTCサーミスタ部材(厚み0.2mm)				PTC効果	繰返し通電耐久性 室温抵抗率の変化率 (%)	試験電圧
	第1の導電粒子		第2の導電粒子		第3の導電粒子										
	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	PTC効果	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	PTC効果	材料	粒径	導電粒子 の分率(%)	PTC効果	(倍)	15V	24V
実施例 4.5	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	25 μm	28	140	64,000	4%	19%
実施例 4.6	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	25 μm	30	67	64,000	3%	11%
実施例 4.7	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	25 μm	35	21	64,000	1%	3%
実施例 4.8	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	38 μm	23	64,000	MoSi ₂	25 μm	40	11	64,000	0%	1%
比較例 4.1	MoSi ₂	18 μm	23	1,900	MoSi ₂	18 μm	23	1,900	MoSi ₂	38 μm	20	760,000	3,700	14%	69%
比較例 4.2	MoSi ₂	18 μm	23	1,900	MoSi ₂	18 μm	23	1,900	MoSi ₂	38 μm	21	78,000	3,000	11%	53%
比較例 4.3	MoSi ₂	18 μm	23	1,900	MoSi ₂	18 μm	23	1,900	MoSi ₂	38 μm	22	15,000	2,500	8%	40%

産業上の利用可能性

[0170] 本明細書の技術は、車載用電気機器、家電製品、情報機器などに内蔵され

る過電流抑制素子として好適に利用できる。また、本明細書の技術は、P T Cヒーター用素子として好適に利用できる。

符号の説明

[0171] 1、2、3…P T Cサーミスタ素子

1 0、2 0、3 0、1 1 0、1 2 0、1 3 0、1 4 0、1 5 0…P T Cサーミスタ部材

4 0 a、4 0 b…電極

2 3 0…金属層

請求の範囲

[請求項1]

第1のPTCサーミスタ部材と、
第2のPTCサーミスタ部材と、
前記第1のPTCサーミスタ部材と前記第2のPTCサーミスタ部材との間に位置する第1の導電性部材と、
を有し、
前記第1のPTCサーミスタ部材は、
電気絶縁性かつ熱膨張性の第1の無機材料を含有する第1の母相と、
前記第1の母相の全体に分散された第1の導電粒子と、
を含有し、
前記第2のPTCサーミスタ部材は、
電気絶縁性かつ熱膨張性の第2の無機材料を含有する第2の母相と、
前記第2の母相の全体に分散された第2の導電粒子と、
を含有し、
前記第1の導電性部材の電気抵抗率の変化率は、
前記第1のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率および前記第2のPTCサーミスタ部材の電気抵抗率の変化率よりも小さく、
前記電気抵抗率の変化率は、
第1の温度での電気抵抗率に対する第2の温度での電気抵抗率の比であり、
前記第1の温度は、
25℃であり、
前記第2の温度は、
300℃であること
を特徴とするPTCサーミスタ素子。

[請求項2]

請求項1に記載のPTCサーミスタ素子において、

前記第1の導電性部材は、

第3のPTCサーミスタ部材であり、

前記第3のPTCサーミスタ部材は、

電気絶縁性かつ熱膨張性の第3の無機材料を含有する第3の母相と、

前記第3の母相の全体に分散された第3の導電粒子と、
を含有すること
を特徴とするPTCサーミスタ素子。

[請求項3] 請求項2に記載のPTCサーミスタ素子において、

前記第3の導電粒子の平均粒子径は、

前記第1の導電粒子の平均粒子径および前記第2の導電粒子の平均粒子径よりも小さいこと
を特徴とするPTCサーミスタ素子。

[請求項4] 請求項2または請求項3に記載のPTCサーミスタ素子において、

前記第1の導電性部材に占める前記第3の導電粒子の体積分率は、

前記第1のPTCサーミスタ部材に占める前記第1の導電粒子の体積分率および前記第2のPTCサーミスタ部材に占める前記第2の導電粒子の体積分率よりも5%以上大きいこと
を特徴とするPTCサーミスタ素子。

[請求項5] 請求項1に記載のPTCサーミスタ素子において、

前記第1の導電性部材は、

焼結金属、焼結合金、サーメット、導電性無機材料、のうちのいずれかを主成分とするものであること
を特徴とするPTCサーミスタ素子。

[請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか1項に記載のPTCサーミスタ素子において、

前記第1の導電性部材の体積膨張率は、

前記第1のPTCサーミスタ部材の体積膨張率および前記第2の

P T C サーミスタ部材の体積膨張率よりも小さいことを特徴とする P T C サーミスタ素子。

[請求項7] 請求項 1 から請求項 6 までのいずれか 1 項に記載の P T C サーミスタ素子において、

前記第 1 の無機材料および前記第 2 の無機材料は、

クリストバライト型二酸化珪素と、トリジマイト型二酸化珪素と、クリストバライト型リン酸アルミニウムと、トリジマイト型リン酸アルミニウムと、カーネギアイトと、のうちの少なくとも一つを含有すること

を特徴とする P T C サーミスタ素子。

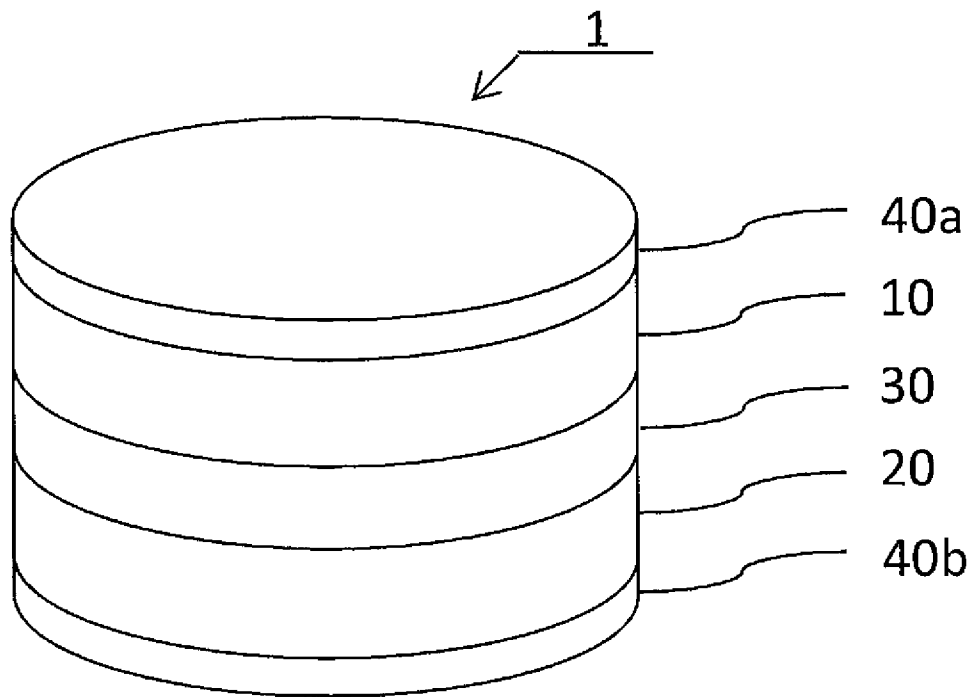
[請求項8] 請求項 2 から請求項 4 までのいずれか 1 項に記載の P T C サーミスタ素子において、

前記第 3 の無機材料は、

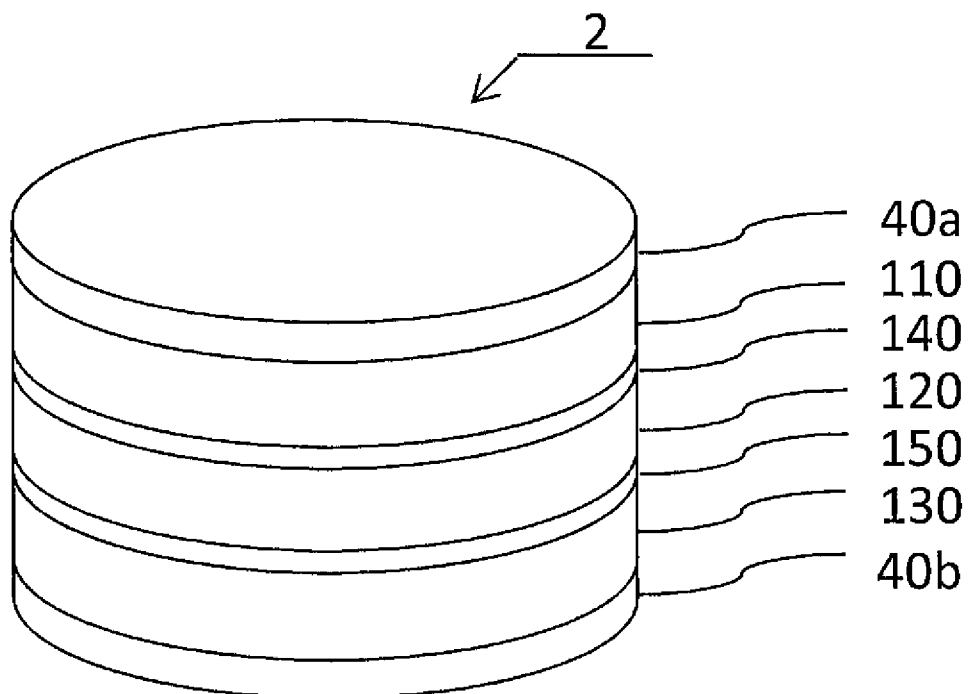
クリストバライト型二酸化珪素と、トリジマイト型二酸化珪素と、クリストバライト型リン酸アルミニウムと、トリジマイト型リン酸アルミニウムと、カーネギアイトと、のうちの少なくとも一つを含有すること

を特徴とする P T C サーミスタ素子。

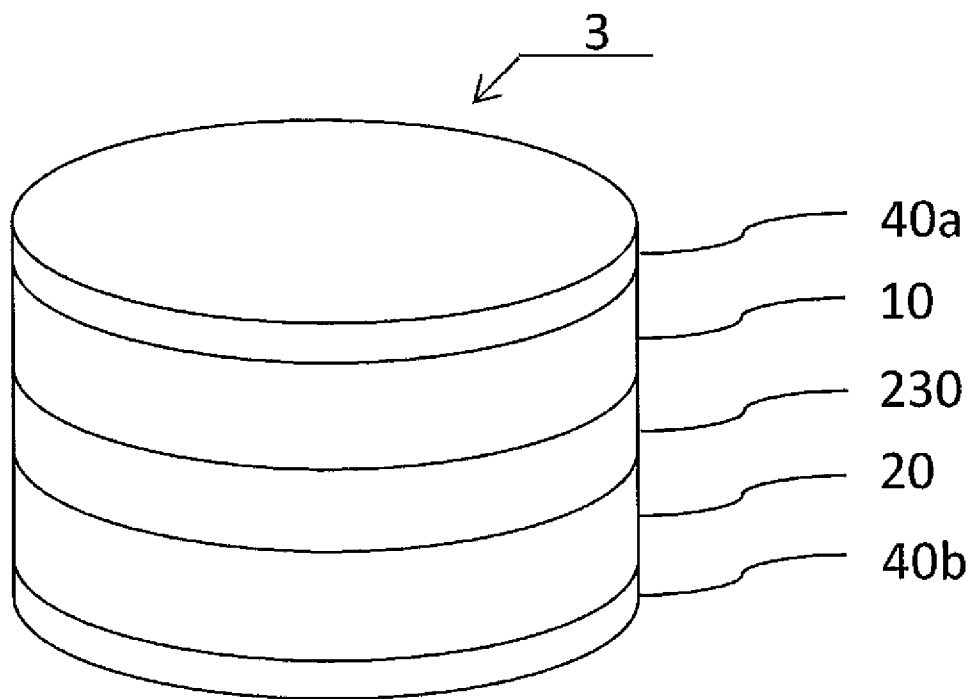
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002338

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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
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 A	JP 2002-170701 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), paragraphs [0021] to [0029]; fig. 1 (Family: none)	1, 5, 7 2-4, 6, 8
Y A	JP 2009-239271 A (AVX Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), paragraphs [0024] to [0028] & US 2009/0244811 A1 paragraphs [0026] to [0030] & CN 101546654 A & GB 2458550 A	1-2, 5-8 3-4
Y A	JP 2006-86215 A (TDK Corp.), 30 March 2006 (30.03.2006), paragraphs [0007] to [0017], [0049] to [0050]; fig. 1 (Family: none)	1-2, 5-8 3-4
☒ 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 26 July 2016 (26.07.16)		Date of mailing of the international search report 02 August 2016 (02.08.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-99431 A (Nobuhiko ISHIDA), 29 May 2014 (29.05.2014), paragraphs [0026] to [0030]; fig. 1 (Family: none)	1-8

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で利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 A	JP 2002-170701 A（日本碍子株式会社）2002.06.14, 段落 [0021] - [0029], 図1（ファミリーなし）	1, 5, 7 2-4, 6, 8
Y A	JP 2009-239271 A（エイヴィーエックス コーポレーション） 2009.10.15, 段落 [0024] - [0028] & US 2009/0244811 A1, 段落 [0026] - [0030] & CN 101546654 A & GB 2458550 A	1-2, 5-8 3-4

☒ 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

26.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

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100-8915

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）

多田 幸司

5 D

6298

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y A	JP 2006-86215 A (TDK株式会社) 2006.03.30, 段落 [0007] - [0017], [0049] - [0050], 図 1 (ファミリーなし)	1-2, 5-8 3-4
A	JP 2014-99431 A (石田 順彦) 2014.05.29, 段落 [0026] - [0030], 図 1 (ファミリーなし)	1-8