(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3541264号
(P3541264)
(45)発行日　平成16年7月7日(2004.7.7)　(24)登録日　平成16年4月9日(2004.4.9)

(51)Int.Cl.[7]　F I
H01C　7/02　H01C　7/02

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-354647
(22)出願日　平成7年12月22日(1995.12.22)
(65)公開番号　特開平9-180906
(43)公開日　平成9年7月11日(1997.7.11)
審査請求日　平成13年11月12日(2001.11.12)

(73)特許権者　000143411
株式会社高純度化学研究所
埼玉県坂戸市千代田５丁目１番２８号
(72)発明者　賀地戸　雄幸
東京都練馬区石神井町３丁目７番２号
(72)発明者　成田　政義
埼玉県鶴ケ島市松ケ丘２丁目９番２２号
(72)発明者　吾妻　敏明
埼玉県入間市大字新光３００番地６１号
(72)発明者　扇野　豊
埼玉県鶴ケ島市富士見１丁目２０番１４号

審査官　竹井　文雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】正温度特性素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電材料として粉末状あるいはファイバー状のグラファイト１０～６０重量部と、該導電材料間の空隙を埋めるカーボンブラック、グラファイトウイスカー、膨張黒鉛のうち一種あるいは一種以上の補助導電材料０．３～３０重量部とを、４０～７０重量部の樹脂中に混合し硬化させた抵抗体において、該粉末状あるいはファイバー状のグラファイトの表面にニッケルを被覆したことおよび該樹脂は非結晶性樹脂であることを特徴とする正温度特性素子。
【請求項２】
グラファイト表面に被覆するニッケル量がグラファイトに対して５～８０重量％であることを特徴とする請求項１の正温度特性素子。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、熱的に安定であり、かつ、特に低抵抗値の領域で再現性のよい温度スイッチとしての働きを示す正特性温度係数素子（以下、ＰＴＣという）に関するものであり、さらに詳しくは、導電材料と樹脂とを混合し硬化させた樹脂系ＰＴＣに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ＰＴＣとは、特定の温度領域において電気抵抗が温度の上昇と共に急激に増加する性質を

示す係数をもつ素子であり、従来、ＰＴＣ特性を示す材料としては、無機化合物系ＰＴＣと樹脂系ＰＴＣが知られている。

【０００３】

樹脂系ＰＴＣとしては、結晶性ポリマーにカーボンブラックや金属粉末を混合して得られる組成物が一般的である。しかし、この樹脂系ＰＴＣはポリマーの融点を利用して抵抗値の増加を計るので、熱的安定性に欠けＰＴＣの再現性が悪いという問題があった。

【０００４】

その改良法として、ＰＴＣ素子の成形後に放射線を照射することによりポリマーを架橋させ、見かけの融点をなくしＰＴＣの再現性を向上させる提案がなされた。しかし、この方法は、放射線照射自体に種々な制限があるため、ポリマーを均一に架橋させることが困難であり必ずしも再現性のよいＰＴＣを得にくいこと、均一照射のため強いエネルギー源を使用すると製造コストが上昇すること等の問題がある。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

樹脂系ＰＴＣにおいて、例えば、結晶性ポリエチレンのような制御温度近くで融点を持つ樹脂を用いればどんな導電材料を用いても大きなＰＴＣ特性をもつ素子を得ることができる。しかし、このような融点を利用したものは経時変化が大きく、また、ＰＴＣ特性のヒステリシスが大きい欠点がある。

【０００６】

また、単なるグラファイトのような導電材料と非結晶性樹脂の配合でのＰＴＣ素子は、ＰＴＣ効果を得ようとすると高抵抗１０ＫΩ／□以上で、低抵抗１００Ω／□程度のものはＰＴＣ特性が得られない。

また、グラファイト表面に融点をもつ結晶性ポリエチレンの分子単位でコーティングしたもの、あるいは、グラファイト表面を有機材あるいは無機材で一部コーティングしたものが知られているが、これらは大きなＰＴＣ特性を得ることができるが、低い抵抗値は得られない。

また、グラファイト表面を銀で被覆した導電材料を用いる場合、低抵抗値は得られるが、銀のマイグレーション、拡散による経時変化、材料コストが高い等の欠点がある。

【０００７】

本発明は、上記のような欠点を克服し、低抵抗特性と急激な立ち上がり特性と熱的安定性と再現性等において優れた特性をもつ樹脂系ＰＴＣを提供することを目的とするものである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明は、導電材料として粉末状あるいはファイバー状のグラファイト１０～６０重量部と、該導電材料間の空隙を埋めるカーボンブラック、グラファイトウイスカー、膨張黒鉛のうち一種あるいは一種以上の補助導電材料０．３～３０重量部とを、４０～７０重量部の樹脂中に混合し硬化させた抵抗体において、該粉末状あるいはファイバー状のグラファイトの表面にニッケルを被覆した正温度特性素子である。さらに、グラファイト表面に被覆するニッケル量はグラファイトに対して５～８０重量％である。

また、本発明に用いられる樹脂は非結晶性樹脂である。

【０００９】

本発明において、グラファイト表面にニッケルを被覆する理由は、ニッケル層はグラファイトと極めて密着性がよいためニッケル層の剥離等の問題が起こりにくく、また素子の低抵抗化に寄与するからである。

本発明においては、グラファイト表面にニッケルを被覆したのち、熱処理を施すことが好ましい。これはニッケル層の表面に薄いニッケル酸化膜を形成させるためである。

【００１０】

次に、本発明における導電粒子間の導電性について説明すると、低温領域では非結晶性樹脂であるゴム等の収縮力が強いためその拘束力で表面の極く薄い酸化膜を通して十分な導

電性が得られて低抵抗となる。また、高温領域では樹脂が熱膨張することによってその拘束力が弱くなり部分的に導電路が断たれると同時に、ニッケル酸化膜の導電性も弱くなり極めて高抵抗になる。このため急激な立ち上がり特性をもつ大きなＰＴＣ特性が得られる。

【００１１】

本発明における補助導電材料は、導電材料間の空隙を埋めＰＴＣ素子の熱的安定性と再現性の向上に寄与する。

【００１２】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の正温度特性素子は、－２０～２００℃の操作温度範囲において抵抗比が３桁以上変化するものである。

Ｎｉ被覆を行う母材のグラファイトは、それ自身低抵抗のもので用途に応じて形状、大きさを選択すればよい。

【００１３】

グラファイト表面へのニッケルの被覆は、無電解メッキ法あるいはカルボニルニッケルの熱分解法等が好ましい。

グラファイト表面に被覆するニッケル量はグラファイトに対して５～８０ｗｔ％の範囲であり、好ましくは７～６０ｗｔ％の範囲である。ニッケル量が５ｗｔ％以下であると、素子の低抵抗化に寄与せず、また、急激な立ち上がり特性に効果がない。また、８０ｗｔ％以上では比重が大きくなるため、樹脂との分散が悪くなり抵抗値のバラツキが大きくなる。また、材料コストも高くなる。

【００１４】

導電材料間の空隙を埋める補助導電材料は０．３～３０重量部の範囲であり、３０重量部を越えて混合するとそれのみで導電路ができてＰＴＣ特性を示さなくなる。補助導電材料としては、０．０１μ程度のカーボンブラック、０．３×１２μ程度のグラファイトウイスカー、０．１×２０μ程度の膨張黒鉛が使用できる。これらは一種のみを用いてもよいが、三種を適当に組み合わせて用いることによって低抵抗で経時変化を小さくすることができると同時に生産時での抵抗値のバラツキを小さくすることができる。

【００１５】

本発明に用いる非結晶性樹脂は、ウレタン樹脂、フェノキシ樹脂等の熱可塑性樹脂およびアクリルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ブタジェンゴム、ＮＢＲ等のゴム類である。

【００１６】

導電材料、補助導電材料、樹脂等の混合は十分に行う必要がある。混合不足は諸特性のバラツキの原因となるため三本ロールで混合することが好ましい。ニッケル被覆したグラファイトは三本ロールで混合中破砕が起きることがあるので、場合によってはあらかじめ補助導電材料のインクを作ったあとニッケル被覆グラファイトを加えロール間隔を多少広めにして混合するのがよい。

混合時に混合物に気泡が入り易いため真空脱泡加圧硬化を行うことが最も好ましい。

【００１７】

本発明になる正温度特性素子の電極は、該素子に含まれている同じＮｉでオーミック性を得るべく接する面を電解、無電解あるいは溶射材料の塗布等の方法で凹凸面とすることによって該素子と電極との接触面積が増加し、見かけの電極ギャップが狭くなり低抵抗値が得られる。

【００１８】

電極の取り出し方法は、上下の電極で該素子をサンドウッチする構造や絶縁材料あるいは絶縁フイルム上に一対のダブルクシ電極を形成し、その上に該素子インクを印刷あるいは塗布する構造等がある。この場合、大面積の素子を製造することができる。また、絶縁フイルムに印刷電極あるいは金属箔電極を使用することによってフレキシブルな素子を製造することができる。

【００１９】

電極材料はＣｕ、Ｎｉ、Ｓｎ、Ａｌ、Ａｇ、Ａｕ、Ｐｄ、Ｐｔ、真ちゅう等の金属材料あるいはＩＴＯ等の非金属材料のいずれを用いてもよい。また、素子とのオーミック性を得るために中間でＡｇレジン、カーボンレジンの導電層を加えてもよい。

【００２０】

【実施例および比較例】

ニッケル被覆導電材料と補助導電材料と非結晶性樹脂を種々選択し、表１に示す本発明になる実施例▲１▼、▲２▼、▲３▼、▲４▼、▲５▼、▲６▼の６種類の正温度特性素子を作製した。

また、ニッケル被覆導電材料を用い、実施例▲３▼の導電材料重量部を少し減らし補助導電材料の量を３０重量部以上を混合した比較例▲７▼および実施例▲１▼と同一配合でニッケルを被覆しない導電材料を用いた比較例▲８▼を製作した。それらの組成も表１に示す。

いずれの例も素子の寸法は１０×１０ｍｍ×０．２５ｍｍｔであり、素子の上下に１０×１０ｍｍ×０．０２５ｍｍｔのＮｉ箔の電極を取り付けた。

【００２１】

【表１】

		被覆法	実施例						比較例	
			①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
導電材料	２０％Ｎｉ－ＧＦ	メッキ	16		17		8		14	
	４０％Ｎｉ－ＧＦ	メッキ		11.6		10.6		6.5		
	２５％Ｎｉ－Ｇ	カーボ			16				12	
	６０％Ｎｉ－Ｇ	カーボ	16	16			14	38.7		
	７５％Ｎｉ－Ｇ	カーボ				26				
	２０％Ｎｉ－ＣＦ	カーボ					7.6			
	被覆無－ＧＦ									16
	被覆無－Ｇ									16
補助材	カーボンブラック		3.2	3.2	3.2	4.0	3.2	2.6	10	3.2
	Ｇウイスカー		2.4	4.8	2.4	4.0	4.8	1.9	10	2.4
	膨張黒鉛		2.4	6.4	6.4	8.0	2.4	1.9	14	2.4
樹脂	シリコンゴム		60	58		47.4		48.4		60
	アクリルゴム				55		60		40	

（註）　表中の記号の説明

1．ＧＦはグラファイトファイバー、Ｇはグラファイト、ＣＦはカーボンファイバーを表す。％Ｎｉはニッケルの被覆量を表す。

2．被覆法のメッキは無電解メッキ、カーボはカーボニルＮｉの熱分解を表す。

3．補助材は補助導電材料、Ｇウイスカーはグラファイトウイスカーを表す。

4．表中の数字の単位はｇである。

【００２２】

実施例、比較例の各々について、初期抵抗値および２０℃の抵抗値に対する２００℃の抵抗値の抵抗値変化桁数を測定した結果を表２に示す。

【００２３】

【表２】

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
初期抵抗値	0.376	0.029	2.1	0.309	0.942	0.064	0.033	19.88
抵抗値変化桁数	7	9	6	7	8	6	0	1

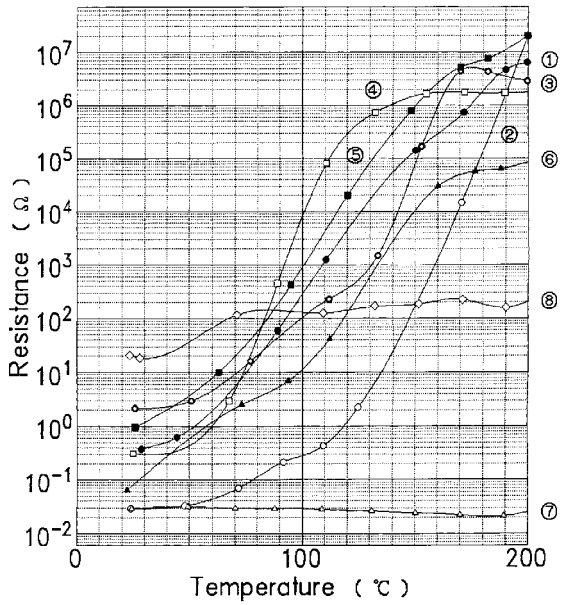
（註） 表中、初期抵抗値の単位はΩである。

【００２４】
表２から明かなように、本発明になる正温度特性素子は急激な立ち上がり特性をもつ大きなＰＴＣ特性を有するものであり、かつ、低抵抗性にも優れた素子であることがわかった。また、再現性についても実験した結果、極めて再現性が優れていた。これに比較し、比較例▲７▼は補助導電材料の量が３０重量部を越えたためＰＴＣ特性を示さず、比較例▲８▼はニッケル被覆無のグラファイトを用いたため、実施例▲１▼と比較して初期抵抗値が高く、また、抵抗値変化桁数が小さく急激な立ち上がり特性を示さなかった。次に、上記実施例▲１▼～▲６▼および比較例▲７▼、▲８▼について温度－抵抗特性を図１に示す。

【００２５】
【発明の効果】
本発明によれば、低抵抗特性と急激な立ち上がり特性をもち、かつ、再現性においても極めて優れた正温度特性素子を得ることができる特徴がある。

【図面の簡単な説明】
【図１】実施例▲１▼ ▲２▼ ▲３▼ ▲４▼ ▲５▼ ▲６▼ 比較例▲７▼ ▲８▼ の温度－抵抗特性図

【図１】


Resistance（Ω）
10^7
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^{-1}
10^{-2}
0
100
200
Temperature（℃）
①
②
③
④
⑤
⑥
⑦
⑧

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－０３７７０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１８５０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１１４５０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８９９０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１３２９４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０４５８０４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０７５７０５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０１０５９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01C7/02-7/22