

無鉛 PTC サーミスタ材料の創製

Development of lead-free PTC thermistor materials

研究代表者

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 助手 武田博明

Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology,
Assistant Professor, Hiroaki Takeda

環境問題の観点から電気・電子機器に使用される有害物質排除の動きがある中、エレクトロニクス分野で広く実用化されている電子セラミックスへの鉛の使用については、その代替材料が無いことから除外されている。この電子セラミックスの代表的なものの一つに、PTC サーミスタがある。PTC とは **Positive Temperature Coefficient** (正温度係数) の略で、PTC サーミスタは温度上昇に伴い、ある温度で急激に電気抵抗が上昇する。この特性を利用して外部に制御回路を必要としないインテリジェントなヒータ素子として応用されている。現用されている PTC サーミスタの原料にはこれまで鉛が不可欠と言われてきたが、本研究では鉛を使用せずに PTC 特性を示す材料の創製を行った。さらに、現用の含鉛 PTC サーミスタと同等の特性を示すことに成功した。

Barium titanate (BaTiO_3 ; BT)-based solid-solution ceramics without lead were synthesized for the development of a lead-free capacitor and PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) use far beyond 130°C . A ferroelectric or antiferroelectric lead-free perovskite-type (LFP) compounds such as $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT, Curie temperature $T_c = 320^\circ\text{C}$), $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT, 380°C), NaNbO_3 (NN, 643°C) and BiFeO_3 (BF, 850°C) was selected as the other end member. The $(1-x)\text{BT}-x\text{LFP}$ (abbreviated as BT-LFP $_x$, e.g. BT-BNT $_x$ for $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$) solid-solution ceramics were fabricated and their electric properties were investigated. In the BT-BNT and BT-BKT systems, the T_c smoothly increased with x . On the other hand, in the BT-NN and BT-BF systems, the T_c decreased to $x=0.4$ (BT-NN) and $x=0.1$ (BT-BF), and then increased with x . For these four systems, the compositions (x) with a T_c near 170°C were determined and these ceramics were characterized in detail. In these systems, the non-doped BT-BNT ceramics showed a high electric resistivity, ρ , and high dielectric constant. The La-doped BT-BNT ceramics demonstrated the low ρ values on the order of $10^2 \Omega\text{cm}$ at room temperature and abruptly changed by 10^5 about 200°C .

1. 研究目的

現在、エレクトロニクスの分野において、半導体セラミックスはその特異な性質から、様々な用途で利用されている。その半導体セラミックスを用いた代表的な素子に PTC サーミスタがある。PTC サーミスタは半導体化したチタン酸バリウム(BaTiO_3 、以下チ

タバリ、BT)セラミックスからなり、その抵抗率がキュリー温度($T_c=130^\circ\text{C}$)付近から急激に増加するという抵抗率の正の温度係数 (Positive Temperature Coefficient of resistivity : PTC)を利用した抵抗体である。その特性を利用して過電流保護素子や定温発熱体として広く利用され、回路の簡素化

や自己温度制御機能など、省エネルギー性の面で非常に優れた特性を持つため、その需要は今後もさらに増加していくものとされる。ここで、PTC サーミスタの動作温度はキュリー温度 T_c と密接に関連し、その温度は添加物により制御することができる。現在、ヒーターエレメントとして用いられている PTC サーミスタは作動温度 170°C 以上であるため、 $T_c=130^\circ\text{C}$ である BT を一部 $T_c=490^\circ\text{C}$ であるチタン酸鉛 (PbTiO_3) で置換している。近年の電子材料の環境低負荷化の流れを受け、今後、PTC サーミスタにおいても無鉛化は急務であると考えられる。そこで本研究では現用の含鉛 PTC サーミスタと同等の特性を示す、無鉛かつ高温で PTC 特性を示す材料の創製を目的とした。

2. 研究経過

2.1. 非鉛シフター材料候補選択

チタン酸鉛の代替材料として、①環境負荷物質から低負荷物質への代替を目的としていることから、EUで制定されたWEEE&RoHS指令の禁止リストにある元素を含まない物質を用いること、②PTCサーミスタ材料の主成分である BaTiO_3 がペロブスカイト型構造をしているため、添加する化合物も同じ結晶構造を持つこと、③ BaTiO_3 の $T_c=130^\circ\text{C}$ より高温の T_c を持つ物質であること、の3つ条件を満たす材料を探索した。そこでLandolt-Börnstein vol.III(1969)より、これらの条件を満たす材料としてTable Iに示す、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BNT)、 $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ (BKT)、 NaNbO_3 (NN)、 BiFeO_3 (BF) の4種を無鉛ペロブスカイト型酸化物 (Lead-Free Peorvskite-type oxides: 以降、LFPとする) を候補として選択した。ここで、ペロブスカイト型酸化物は一般式 ABO_3 で表され、Aは酸素12個で囲まれる体心位置を占有する陽イオンサイト、Bは酸素6個で形成される八面体席を占有する陽イオンサイトを表す。BTでは Ba^{2+} がAサイト、 Ti^{4+} がBサイトを占有する。この観点から、BNTおよびBKTをBTに添加することは、Aサイト

Table I. Candidates of end member for lead-free PTCR materials

Compound	Symmetry at RT	T_c (°C)
$(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$	Tetragonal	380
$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$	Rhombohedral	320
NaNbO_3	Orthorhombic	643
BiFeO_3	Rhombohedral	850

の Ba^{2+} をそれぞれ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^{2+}$ および $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})^{2+}$ で置換すること(以降、Aサイト置換と呼ぶ)を意味する。また、NNおよびBF添加は、Aサイトの Ba^{2+} を Na^+ および Bi^{3+} で、Bサイトの Ti^{4+} を Nb^{5+} および Fe^{3+} でそれぞれ置換するABサイト置換である。これまでAサイトが Ba^{2+} でBサイトが Ti^{4+} 以外からなる、Bサイト置換であるペロブスカイト型酸化物でBTより高い T_c を有するものは報告されていない。また、本研究で対象とする上記の4種のLFPについて、それらの圧電特性および強誘電特性は報告されているものの、PTC特性に関する報告例は無い。そこで、これらLFPをBTに置換させることで高い T_c を有するチタバリ系セラミックスを合成し、半導体化させ、そのPTC特性の有無を調査した。

2.2. 材料の合成およびセラミックス評価

試料は固相反応法により作製した。まず、出発原料として、 BaCO_3 (4N)、 TiO_2 (4N)、 Bi_2O_3 (3N)、 Na_2CO_3 (4N)、 K_2CO_3 (4N)、 Nb_2O_5 (4N)、 Fe_2O_3 (4N)粉末を使用し、所望の組成で秤量した。ここで便宜上、セラミックス組成をBT-LFP(x) {BTに対するLFP置換量： x ($0 \leq x \leq 1$)} で表し、LFPがBNTのときはBT-BNT(x)とする。秤量した粉末をアセトン中にて湿式混合し、十分に乾燥させた後、 800°C で2時間、 900°C で2時間、 1000°C で2時間の条件で仮焼を行った。仮焼粉末を粉碎した後、バインダとして2wt%のPVAを添加し粉碎、造粒を行いBT-LFP粉末の作製を行った。この粉末を用いて一軸加圧成型でペレットを作製し、 $1070\text{-}1300^\circ\text{C}$ で2時間保

持することで焼結を行った。焼結体の表面を研磨し、アルキメデス法により密度を測定した。また、オーム性接触を示すAg系ペーストの焼付けにより試料に電極を施し、誘電率、強誘電性評価を行った。

焼結によりほとんどの試料で相対密度が90%を超える緻密体を得られたが、端成分であるBNT、BKTおよびNNでは他試料に比べ相対密度が10%以上も低い値となった (Fig.1)。Fig.2に作製した焼結体試料用いて粉末X線回折による相の同定を行った結果、Fig.3に各系における誘電率温度特性評価よりキュリー温度 T_c を求めた結果を示す。BT-BNT系、BT-BKT系ではほぼ全組成において単一相が得られ、結晶構造はBTと同じ正方晶系を示した。また、置換量 x に伴い格子定数の c/a 比が大きくなることがわかった。キュリー温度に関して、BT-BNT系、BT-BKT系共に置換量 x が増加すると共に T_c は上昇し、全ての組成でBTの T_c より高い温度を示した。BT-NN系は $0.1 \leq x \leq 0.8$ で立方晶、 $x \geq 0.8$

で斜方晶となった。 T_c は $0.1 \leq x \leq 0.8$ でBTより低くなり $x=0.3$ では最も低い -120°C を示したが、 $x=0.9$ では 240°C を示した。BT-BF系は $x \leq 0.3$ で正方晶、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ で立方晶、 $x \geq 0.8$ で稜面体晶となることがわかった。 T_c は $x=0.1$ で 80°C になるものの、 $x \geq 0.2$ では増加し $x=0.6$ で 420°C を示した。以上より、Aサイト置換であるBT-BNT系、BT-BKT系では T_c が全ての組成でBTのものより高くなることが分かった。一方、ABサイト置換であるBT-NN系、BT-BF系では T_c は置換量 x に伴い一旦下降し、その後上昇するという傾向が得られた。

2.3. BT-LFP セラミックスの PTC 特性

ヒータ素子用材料としての指針となる PTC 特性を出現させるため、BT より高い T_c を有する BT-BNT($x=0.1$)、BT-BKT($x=0.1$)、BT-NN($x=0.9$)、BT-BF($x=0.3$)の各組成に対して、 La_2O_3 添加および不活性ガス雰囲気下での焼結を行い、半導体化を試みた。得られ

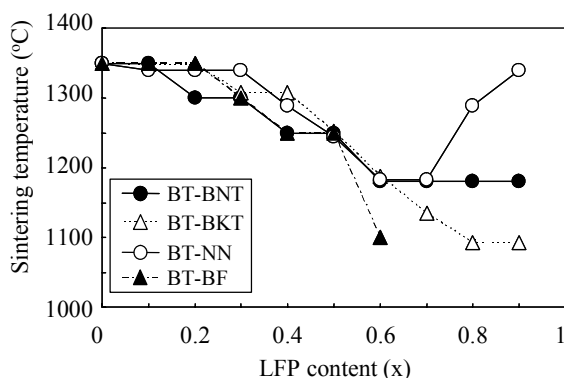


Fig. 1 Sintering temperature change of BT-LFP ceramics with the relative density $D_r > 90\%$.

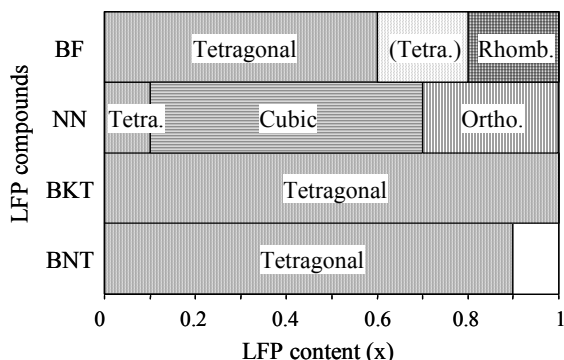


Fig. 2 Crystal structure changes in BT-LFP(x) systems at room temperature.

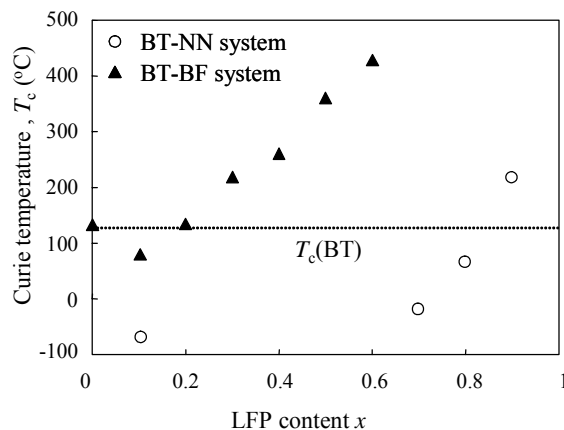
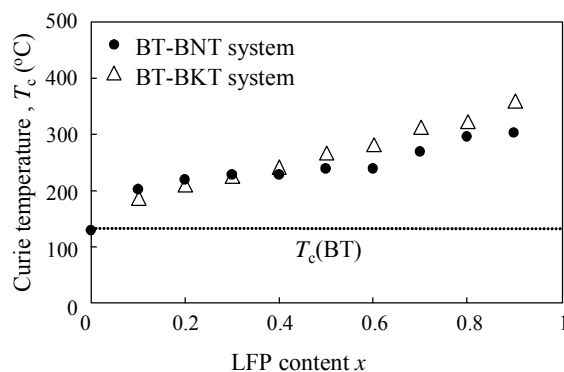


Fig.3 Curie temperature T_c changes with x in BT-LFP(x) system.

た焼結体に対して電気抵抗率 ρ の温度特性を評価した。その結果を Fig.4 に示す。BT-BNT($x=0.1$)および BT-BKT($x=0.1$)では、室温でそれぞれ $\rho=10^4$ および $10^6\Omega\text{cm}$ と半導体化し、 T_c 近傍でその抵抗率は前者で 10^4 倍、後者で 10 倍の上昇を示した。一方、BT-NN($x=0.9$)では室温で $\rho=10^{10}\Omega\text{cm}$ 以上を示す絶縁体のままであり、温度とともにその抵抗率が減少した。また、BT-BF($x=0.3$)では室温で $\rho=10^7\Omega\text{cm}$ と半導体化するものの、PTC 特性を示さなかった。以上より、A サイト置換された BT-LFP では PTC 特性を示し、AB サイト置換によるものでは特性を示さないことがわかった。

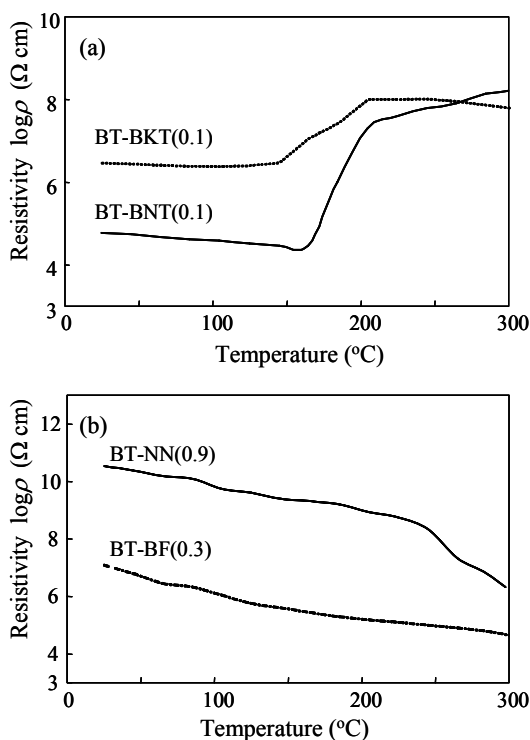


Fig. 4 Temperature dependence of resistivity of La-doped BT-LFP solid-solution ceramics sintered under N_2 atmosphere.

2. 4. BT-BNT セラミックスの PTC 特性向上

前節で報告した結果から、BT-BNT 系で良好な PTC 特性を示したため、詳細な検討を行った。焼結温度、保持時間、冷却速度を変化させて BT-BNT($x=0.06$)試料を焼結し、Fig.5 に示すようなスイッチング温度が 170°C を示す PTC サーミスタ材料の創

成に成功した。同材料はカーヒーター用 PTC サーミスタ材料として実用化可能である。

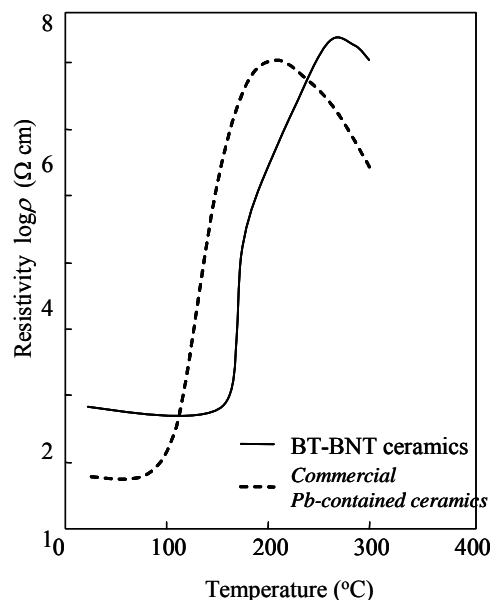


Fig. 5 Temperature dependence of resistivity of BT-BNT and commercial Pb-contained BT semiconductive ceramics

3. 研究成果

本研究は環境調和型ヒーター用 PTC サーミスタの開発を目的に、BT と高 T_c を有する無鉛ペロブスカイト型強誘電体との固溶体セラミックスを作製し、鉛を用いずに T_c を高温にシフトさせることに成功した。さらに、半導体化を試み、PTC 特性が発現する材料を見出し、特に BT-BNT 系において良好な特性を得た。この系について詳細な検討を行った結果、BT-BNT 系セラミックスは含鉛 PTC サーミスタと同程度のスイッチング温度、室温抵抗率、抵抗率温度係数を有し、カーヒーター素子用無鉛 PTC サーミスタ材料として有望であることがわかった。

4. 発表論文リスト

- 1) Hiroaki Takeda, Wataru Aoto and Tadashi Shiosaki, "BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ Solid-Solution Semiconducting Ceramics with $T_c > 130^{\circ}\text{C}$," *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 102104-1-3.