

# 無鉛 PTC サーミスタ材料の開発とその作動メカニズム解明

## Lead-free PTC thermistor and its electrical characteristics

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 助教 武田博明  
Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology,  
Assistant Professor, Hiroaki Takeda

本研究では、本研究者が見出した高温で作動する無鉛 PTC サーミスタ (**Positive Temperature Coefficient of resistivity**:抵抗の正温度係数) 材料である  $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BT-BNT) に対し、その実用化を見据え、作動温度限界の探索や作製プロセスの検討を行った。大気中焼結した BT-BNT セラミックスに対し強誘電特性や焦電特性の温度依存性を調べ、半導体化したセラミックスに対して抵抗率-温度特性を調査した結果、BNT 置換量 30 mol% までキュリー点が上昇し、また PTC 特性の作動温度( $T_s$ )が最高 220°C を示した。また、新しい半導体化の手法として、焼結時のセパレータとして $\alpha\text{-ZrO}_x$  を用いその還元作用を利用することを考案し、現用の製造プロセスを代えることなく無鉛 PTC サーミスタの作製ができることを見いだした。

The electric properties of  $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$  (BT-BNT) solid solution ceramics were studied as a lead-free PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) thermistor material usable over 130°C. For determining the maximum switching temperature  $T_s$ , the phase diagram of BT-BNT binary system was clarified. Two semiconductorization processes and their electric properties are described. The lanthanum(La)-doped BT-BNT ceramics sintered in air still showed dielectric behaviors, but the niobium(Nb)-doped ones had a low resistivity at room temperature  $\rho_{RT}$ , on the order of  $10^3 \Omega\text{cm}$  and showed a PTC behavior. Sintering under a low  $\text{O}_2$  atmosphere produces BT-BNT ceramics with less than  $10^2 \Omega\text{cm}$  compared to those prepared in air. Our current research produced the BT-BNT ceramics with  $T_s$  values around 220°C by increasing the  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})$  content in the ceramics. We also propose a new method to prepare BT-BNT PTC thermistor ceramics by sintering green bodies in contact with oxygen-containing  $\alpha\text{-ZrO}_x$  powders in air.

### 1. 研究目的

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 of resistivity** (抵抗の正温度係数) 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。現用の高温用 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、本研究者は鉛を使用せず高温で作動する PTC サーミスタの開発を進めてきた。最近、本研究者は高温シフター材である  $\text{Pb}^{2+}$  の代わりに  $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})^{2+}$  を置換させた  $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_x\text{TiO}_3$  (以降、100x mol%BNT) セラミックスを見だし、カーヒータ素子として有望な 170°C で作動する PTC サーミスタの作製に成功した。そこで、本研究ではヘアドライヤ・ホットプレート・洗濯乾燥機等の家電用ヒータ素子へ展開できる、

作動温度  $220^{\circ}\text{C}$  以上の高い作動温度 ( $T_s$ ) を有するセラミックスの作製を試みた。また、PTC 特性を示す BNT 置換量の限界を調査し、PTC 発現機構を明らかにすることも目的としている。尚、本稿では研究推進中に見出された PTC サーミスタの新規製造プロセスについても述べる。

## 2. 研究経過

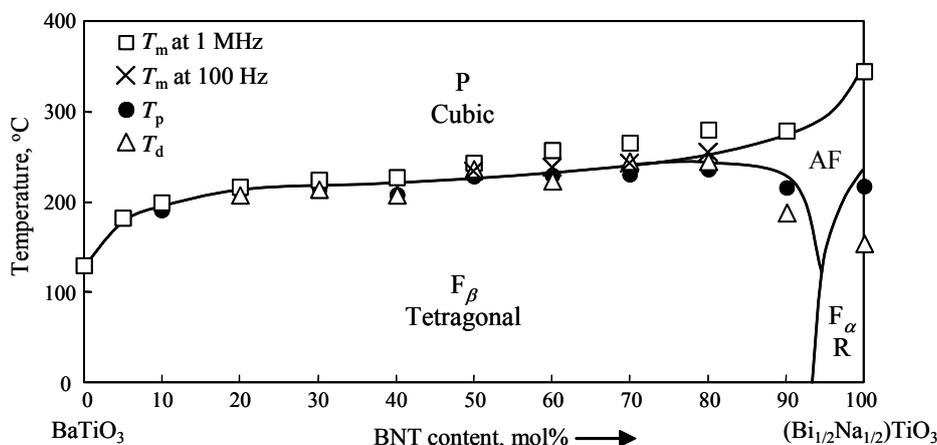
### 2.1. BT-BNT 系セラミックスの作動温度

作動温度  $T_s \geq 220$  を有する高温動作型 PTC サーミスタの作製を行うに当たり、キュリー温度 ( $T_c$ ) が  $220^{\circ}\text{C}$  程度かそれ以上の値を示す試料の組成の選定を行った。10 mol% から 100 mol% BNT に対して誘電率温度特性評価を行ったところ、BNT 置換量が増加するに従い、誘電率温度特性より得られる誘電率のピークはシャープさを失い、ブロードなピークが得られるようになった。また、置換量の増加に伴い誘電率ピーク温度は上昇し、BNT 置換量  $100x \geq 30$  の組成で  $220^{\circ}\text{C}$  を越すことが分かった。誘電損失の最大値温度  $T_d$  は置換量  $100x \leq 30$  では置換量の増加に伴い上昇するが、その後ほぼ変化が無い。また、40-80 mol% BNT に対して誘電率の周波数特性を詳細に調査したところ、40 および 50 mol% BNT では周波数による  $T_m$  のシフトは見られず通常の強誘電体であった。さらに、60-80 mol% BNT では周波数による  $T_m$  のシフトが確認されたことから、置換量  $100x \geq 60$  ではリラクサ強誘電体の性質を示

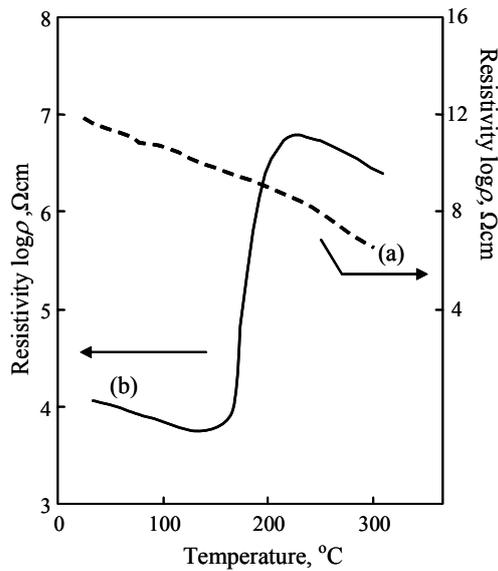
す。  $T_c$  の指標となる焦電損失温度 ( $\cong T_c$ ) を焦電係数の最大値温度  $T_p$  を測定することにより求めた。結果、置換量  $100x \leq 50$  においては置換量の増加に伴い  $T_p$  は上昇しかつ  $T_m$  と一致する。置換量  $100x \geq 70$  では置換量の増加に伴い上昇する傾向は見せなかった。これより置換量  $100x \leq 50$  における  $T_m$  は強誘電相から常誘電相への相転移温度であることが分かった。また、置換量  $100x \geq 60$  におけるは強誘電相から反強誘電相への相転移温度であると考えられる。以上の結果を元に、**Figure 1** に示す相図を作成した。この相図より、BT に BNT を固溶させていくに従い、10 mol% で既に  $T_c$  が  $200^{\circ}\text{C}$  になり、30 mol% まで  $230^{\circ}\text{C}$  まで上昇する。それ以降では殆ど上昇せず、50 mol% 以上では誘電率温度特性でピーク温度が周波数依存を示し始める。PTC サーミスタの作動温度は  $T_c$  と深く関係しているため、BT-BNT 系を用いた PTC セラミックスで得られる最大  $T_s$  は  $230^{\circ}\text{C}$  付近であることが示唆された。

### 2.2. BT-BNT 系セラミックスの半導体化

チタバリ系セラミックスに PTC 特性を付与させるべく半導体化させるには、①原子価制御による方法、②還元雰囲気下での焼結による方法がある。そこで本研究では、まず原子価制御によるものとして  $\text{Ba}^{2+}$  (A サイト) を置換する  $\text{La}^{3+}$  および  $\text{Ti}^{4+}$  (B サイト) を置換する  $\text{Nb}^{5+}$  を添加した 2 種類を用意し、BT-BNT セラミックスを作製した。



**Figure 1** Phase diagram of a BT-BNT binary system constructed from the results of di-, pyro-, and ferro-electric measurements of BT-BNT ceramics.



**Figure 2** Temperature dependence of resistivity  $\rho$  of (a) La- and (b) Nb-doped BNT 6mol% ceramics sintered in air.

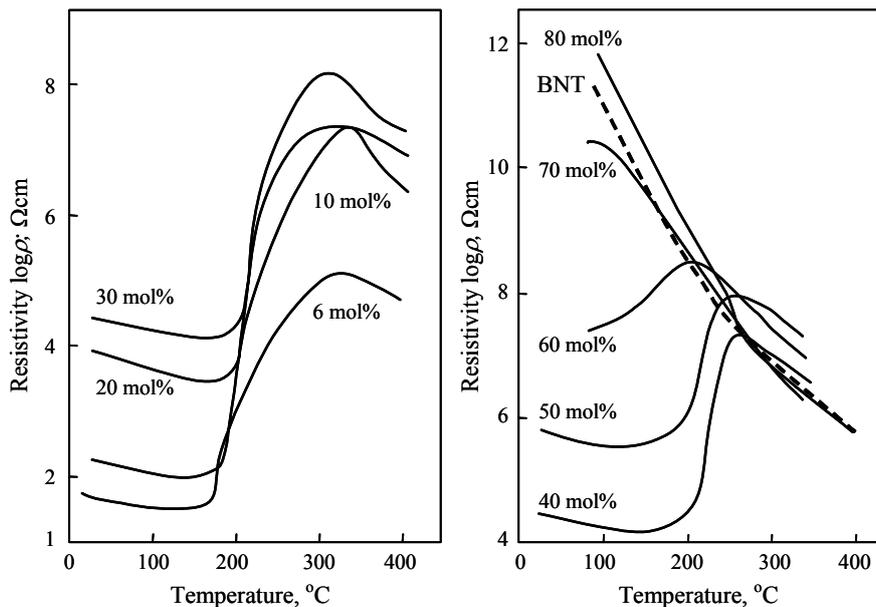
それぞれ大気中にて焼結した試料の抵抗率-温度特性を **Figure 2** に示す。図より  $\text{La}^{3+}$  添加のものは半導体化せず、 $\text{Nb}^{5+}$  添加した試料で PTC 特性を示した。また、大気中にて作製した試料で得られる最小の室温抵抗率 ( $\rho_{\text{RT}}$ ) は  $10^4 \Omega\text{cm}$  程度である。A サイト置換により半導体化が困難である理由は、固溶させた BNT を構成する  $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Na}^+$  が共

に揮発性元素であり、 $\text{La}^{3+}$  ドープによる電子注入が有効に行われなかったためと考えられる。

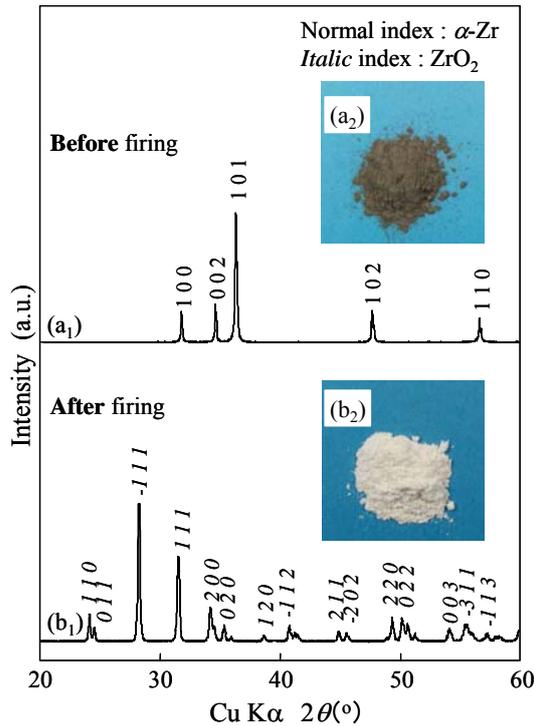
もう一つの半導体化手法である窒素雰囲気での焼結を行った。出発組成はノンドープの BT-BNT セラミックスである。その結果、置換量  $100x \leq 50$  において半導体化かつ PTC 特性を示した (**Figure 3**)。図より BNT 置換量の増加に伴い  $T_s$  も上昇し、30 mol%BNT セラミックスで最大  $220^\circ\text{C}$  を示した。また BNT 置換量の増加に伴い  $\rho_{\text{RT}}$  が上昇し、60 mol%BNT ではほとんど半導体化せず、 $70 \leq 100x$  ではほぼ絶縁体に近い抵抗率を示すことがわかった。今後、 $\text{H}_2$  ガス導入による積極的な還元雰囲気下で焼結することにより、全組成に渡り PTC 特性を得ることができると考えられる。

### 2.3. 新規半導体化プロセス

本研究を推進中に、大気中焼結のみで PTC 特性を示すセラミックスが見つかった。これは通常、電子セラミックスを焼結する際に他の材料と反応しないよう、セパレータとしてジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) 粉末を試料の下に敷くが、このジルコニアをいろいろ試している最中、PTC 特性を示すものと示さ



**Figure 3** Temperature dependence of resistivity  $\rho$  of BT-BNT ceramics sintered at  $1340^\circ\text{C}$  for 2 h in  $\text{N}_2$  atmosphere with 300-400 ppm of oxygen concentration.

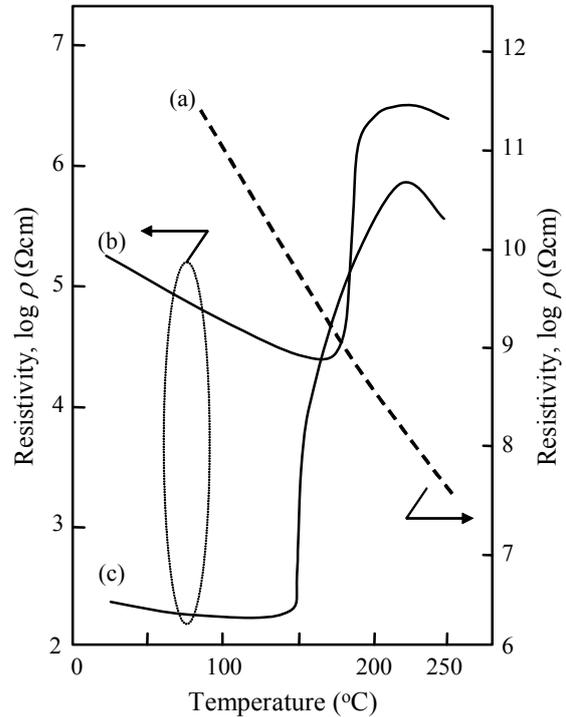


**Figure 4** X-ray diffraction profiles (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>) and photograph (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>) of  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> powders before and after sintering process, respectively.

ないものがあった。その後、PTC 特性を示すジルコニア中には酸素含有の金属 Zr ( $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub>) が含まれていることが分かった。この  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> が大気中加熱されることにより、大気中の酸素と反応し酸化することによってジルコニアとなる (Figure 4)。そこでアーク熔融法により  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> を合成し、同粉末をセパレータに用いて大気中焼結を行ったところ、BT-BNT 試料は  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> に触れている場合のみ還元され半導体化し、PTC 特性を示した (Figure 5)。この  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> との同時焼結によって低酸素濃度雰囲気を実現させる手法は新規半導体化プロセスとして期待できる。

### 3. 研究成果および今後の発展

本研究は環境調和型ヒータ用 PTC サーミスタの開発を目的に、BT-BNT 系半導体セラミックスを開発した。BT-BNT 系で 220°C 以上の高い作動温度  $T_s$  を有する PTC セラミックスが作製可能であることを示し、家電用ヒータ素子へ展開が見込めることが明らかとなった。また、 $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> をセパレータに



**Figure 5** Effect of oxidation of  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> during sintering process on temperature dependences of resistivity of BBNT ceramics. The resistivity data of (a and b) non-doped 6 mol% BNT and (c) 0.4%La doped 5 mol% BNT ceramics are plotted. At sintering process, mixture powders of  $\alpha$ -ZrO<sub>x</sub> and normal ZrO<sub>2</sub> with 1:9 weight ratio were (a and c) put directly under the green bodies and (b) set around the ones. All ceramic samples were sintered at 1340°C for 2 h in air.

用いることで、大気中で PTC 特性を示す条件を見出した。この合成プロセスは従来装置がそのまま使えるため、居住空間から鉛を排除できる無鉛 PTC 素子の実用化に近づけられる。

### 4. 発表論文リスト

- 1) H. Takeda, T. Shimada, Y. Katsuyama and T. Shiosaki, "Fabrication and operation limit of lead-free PTCR ceramics using BaTiO<sub>3</sub>-(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> system," *J Electroceram.*, in press & online available.
- 2) H. Takeda, Y. Hoshi, T. Kinoshita, T. Shishido, T. Nishida and T. Shiosaki, "Fabrication of lead-free and high  $T_c$  BaTiO<sub>3</sub>-based thermistor ceramics using deoxidizing effect of oxygen-containing  $\alpha$ -zirconium", *Ceram. Inter.*, in press & online available.