

サ ー ミ ス タ 材 料 の 研 究

Study on Thermistor Materials

二 木 久 夫*
Hisao Futaki

内 容 梗 概

サーミスタは最近多くの分野に使用されはじめ、使用目的に応じて各種の特性が要求されるので、Mn, Co, Ni, Fe, Cu の 2~4 成分系材料の比抵抗、 B その他の特性を詳細に測定して三角図を作り、要求に応じることができるようになった。またサーミスタ材料の変態の問題、不純物の挙動などが明らかになり、安定度および特性が飛躍的に向上し、ばらつきが少なくなった。またこれをもとにして抵抗変化として 250°C で、年間 0~+0.2% の高い安定度と互換性をもつ計測器用サーミスタが開発された。筆者は Mn, Co, Ni, Fe, Cu の一つまたは二つと Li, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Pb の一つよりなる 2~3 成分系の特性を詳細に測定し、サーミスタとして材料費が低廉で特性のすぐれているものを多数見いだした。

1. 緒 言

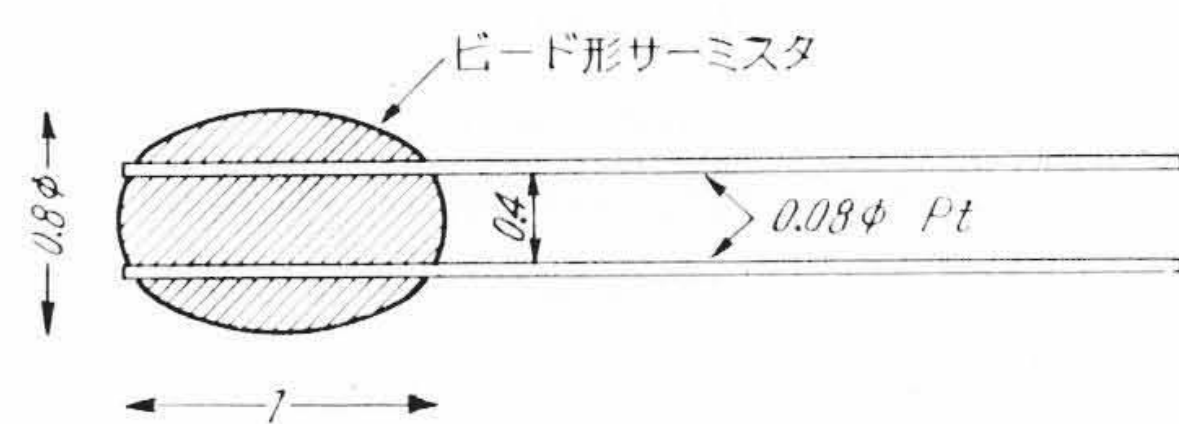
最近国内、国外を問わずサーミスタ半導体酸化物の研究が活発になり、多数の報告および特許が発表されているが^{(1)~(4)(13)~(19)(21)~(24)}、このように多くの組成が開発されるのはサーミスタの応用分野が多岐にわたるので^{(3)(4)(25)(27)(28)(36)~(42)}、抵抗値、温度係数、安定度、温度係数の弯曲率、インパルス電圧に対する安定度、材料費的な問題、焼結条件の容易さの問題、その他数多くの要求があり、単に 2, 3 種の材料だけで要求を満たすことができなくなったためである。そこで筆者はこれらの要求を満たすために Mn, Co, Ni, Fe, Cu 系酸化物について詳細に検討した⁽¹⁰⁾。また Li, Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, La, W, Hg, Pb, Bi, Th の中の一つと Mn, Co, Ni, Fe, Cu の中の一つまたは二つと組み合わせた 2 成分系および 3 成分系について特性の測定を行ない、多数の要求に応じる幾多の組成を見いだした⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

2. 硝酸塩分解法による Mn, Co, Ni, Fe, Cu 系酸化物系 2~4 成分系材料の特性

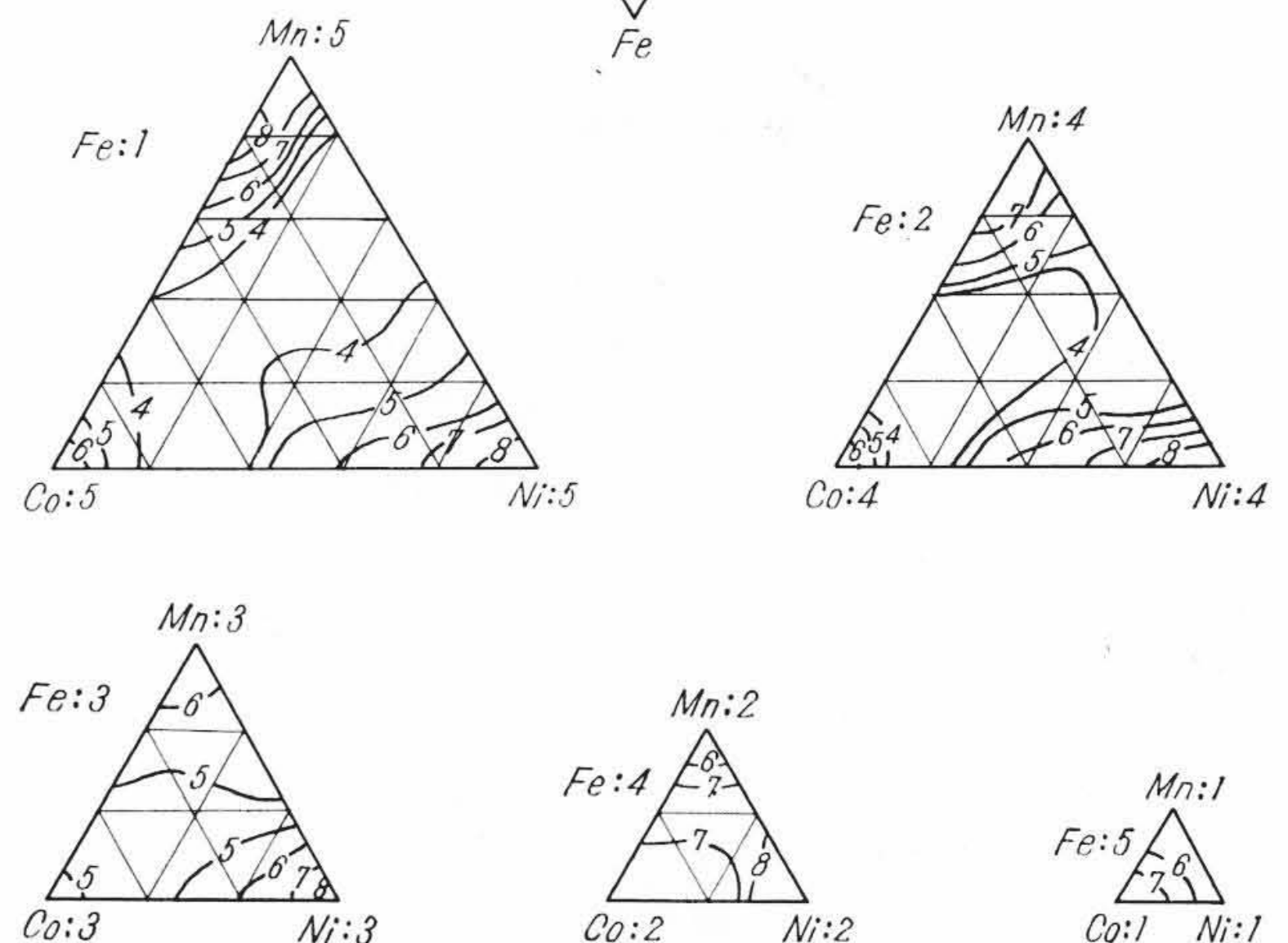
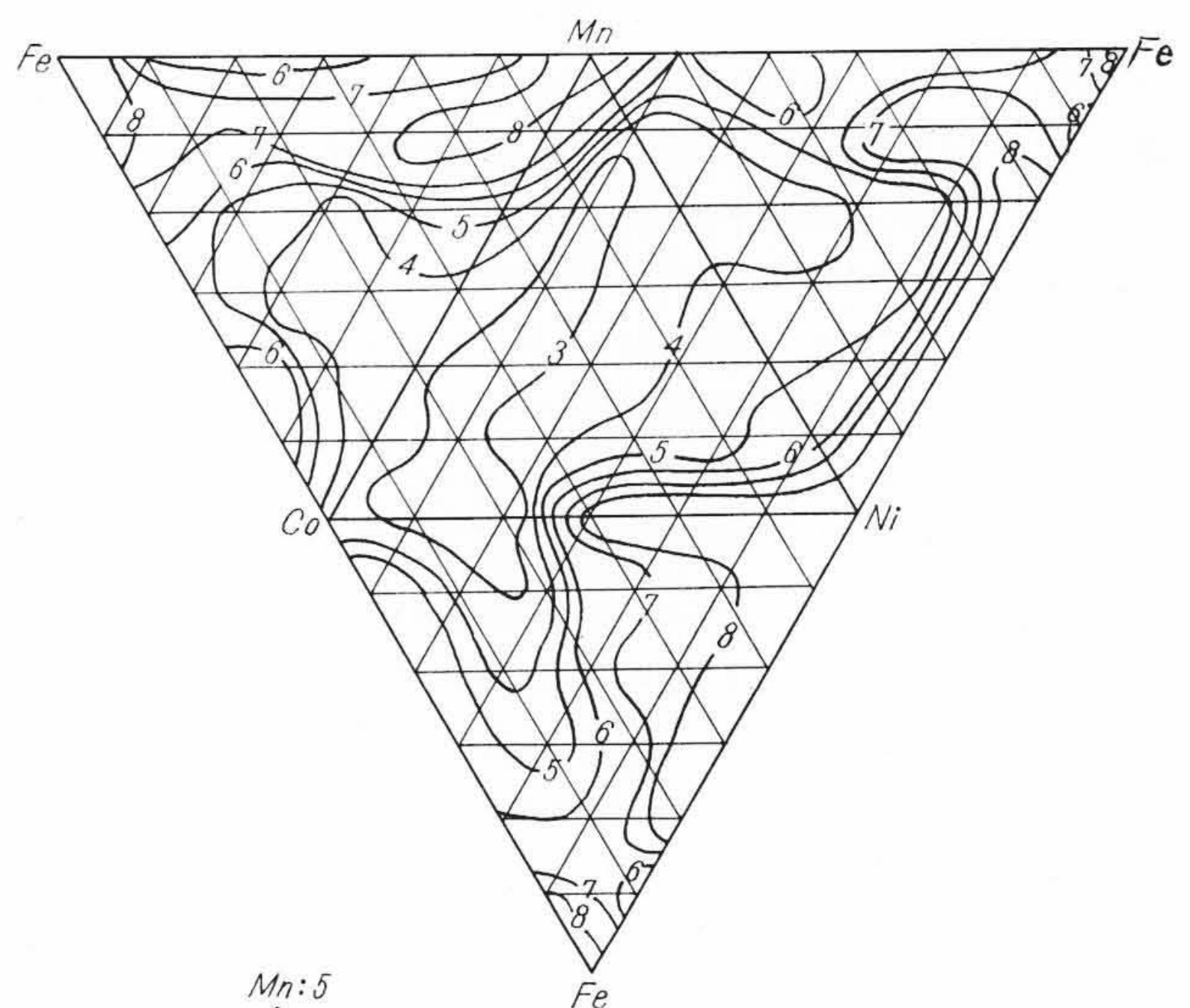
Mn-Co, Ni-Fe, Co-Ni, Mn-Co-Ni, Mn-Co-Fe 系について Dearborn 氏⁽²⁾、麻生、小貫、西沢氏⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽³⁴⁾ および川口氏⁽⁷⁾ によって比抵抗および温度係数の測定が行なわれたが、それ以外の 3 成分系については断片的なデータしかなく、系統的にまとめた状態図は得られていない。筆者は硝酸塩混合法を用いて、Mn, Co, Ni, Fe, Cu 中の 2~4 種を組み合わせた酸化物半導体を作り、電気抵抗、 B 、安定度などを測定し、それぞれの状態図を作った⁽¹⁰⁾。この酸化物半導体粉末を作るには、種々の方法があるが、本研究では最も均一に成分元素が混合される点ですぐれている硝酸塩混合分解法を用いた。この粉末を第 1 図の寸法のビード形サーミスタに焼結して試料とした。

2.1 材料組成と比抵抗 ρ_{20} との関係

ビード形サーミスタは、その材料組成によって 20°C の比抵抗 ρ_{20} が大きく異なる。これはビード形サーミスタの構造が正確に押えられないこと、および物理的にも多少抵抗が異なる可能性があることから、抵抗値はばらつきを持っている。そこで ρ_{20} を求めるに当たって 20°C における 10 個の抵抗値の平均を求め、特にばらつきが大きいものには相乗平均を用いた。標準ビードの抵抗値は ρ_{20} の約 10 倍に相当する。第 2 図は Mn-Co-Ni-Fe の 2~4 成分系材料について求めた ρ_{20} の三角図である。Mn-Co-Ni 系については Dearborn

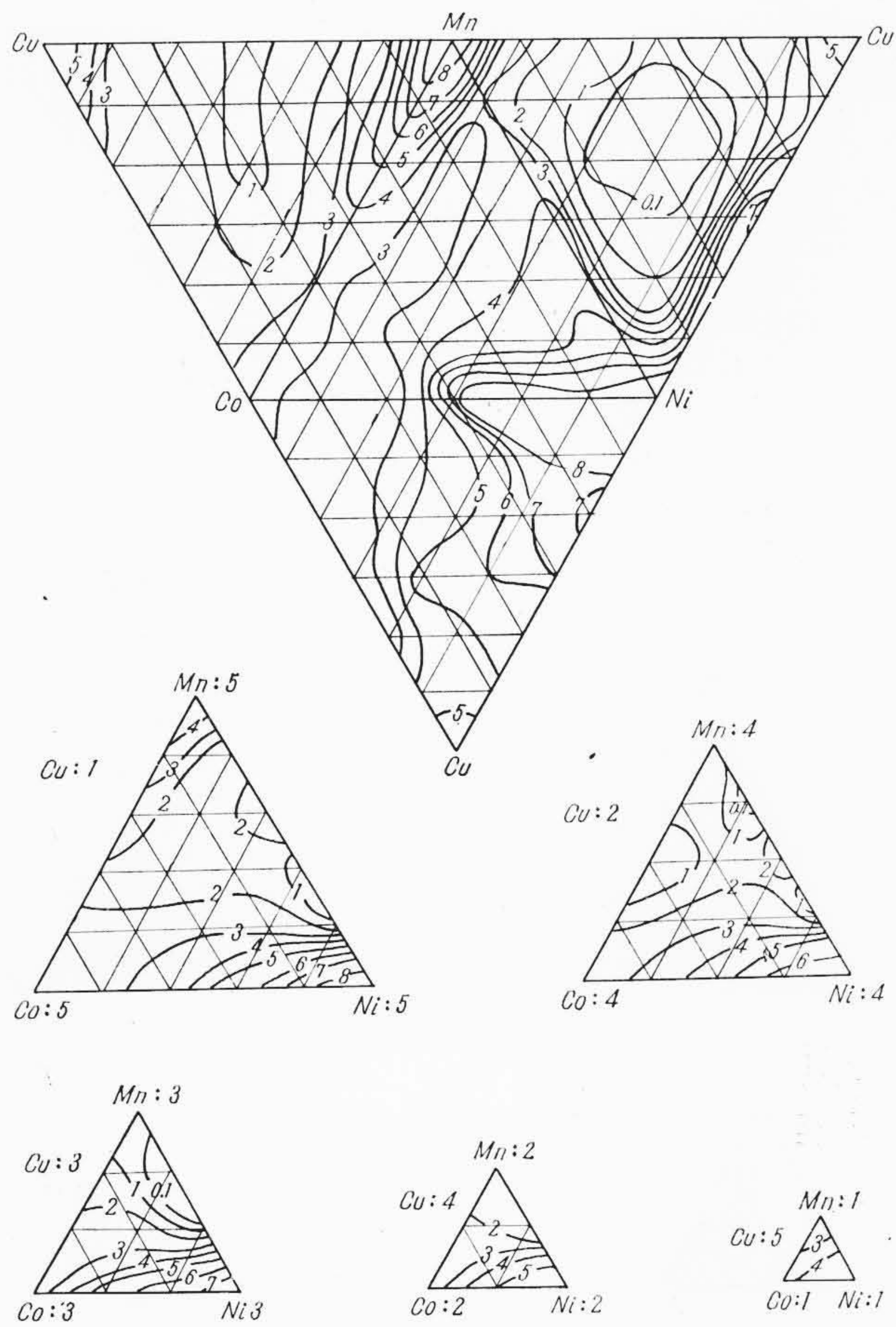


第 1 図 標準ビードの寸法

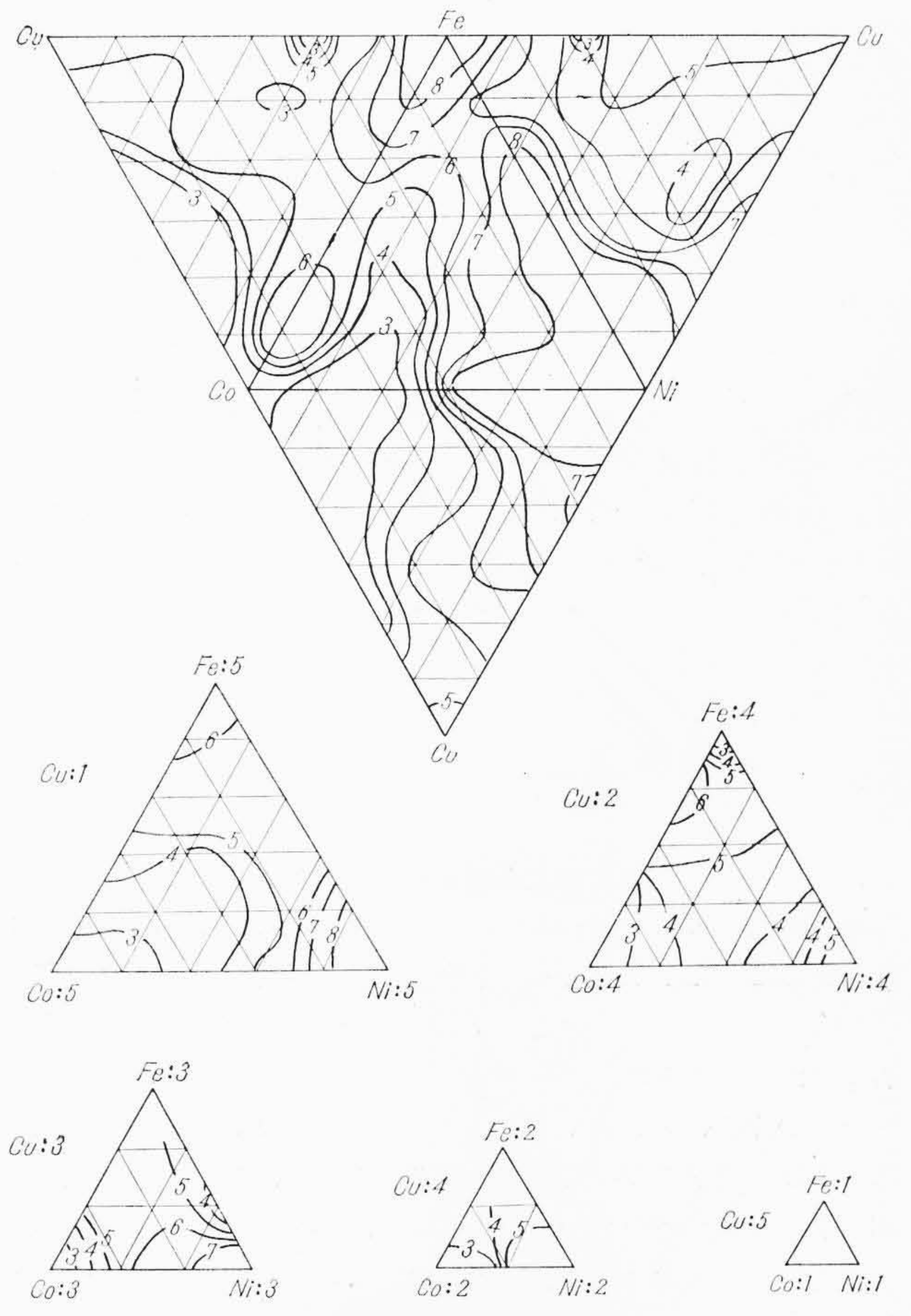
第 2 図 Mn-Co-Ni-Fe 系 $\log_{10} \rho_{20}$

氏⁽²⁾ および麻生氏⁽¹⁴⁾ らのデータと筆者のデータとはいくぶん異なっているが、これらの差は材料の製造工程の違いか、焼結条件の相違によって生ずるのか不明である。サーミスタを実用化するに当たって、わずかの組成変化で ρ_{20} が大幅に変化する組成は常に均一な特性のものを再現することが困難である。図中で平坦な部分がほか

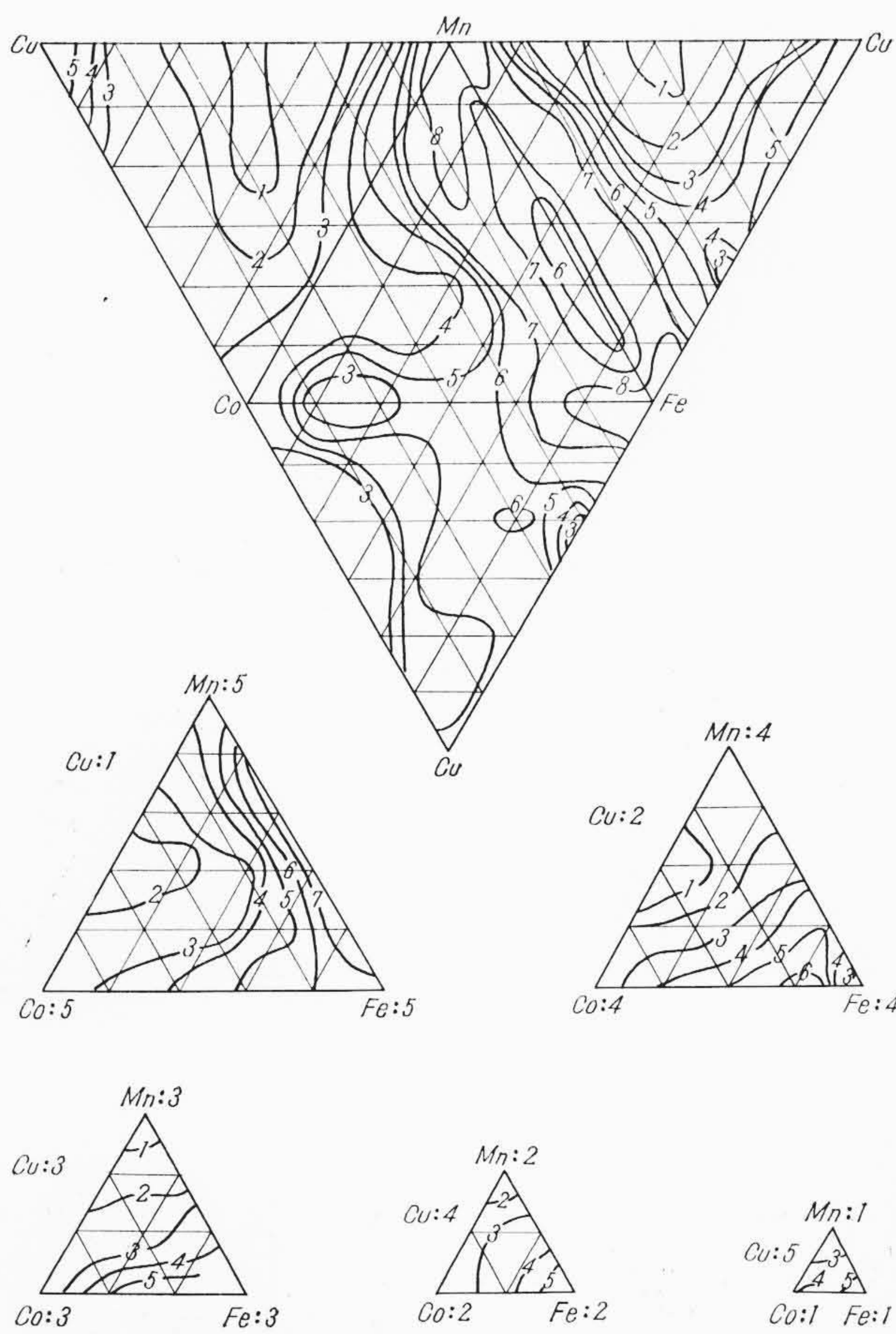
* 日立製作所中央研究所 工博



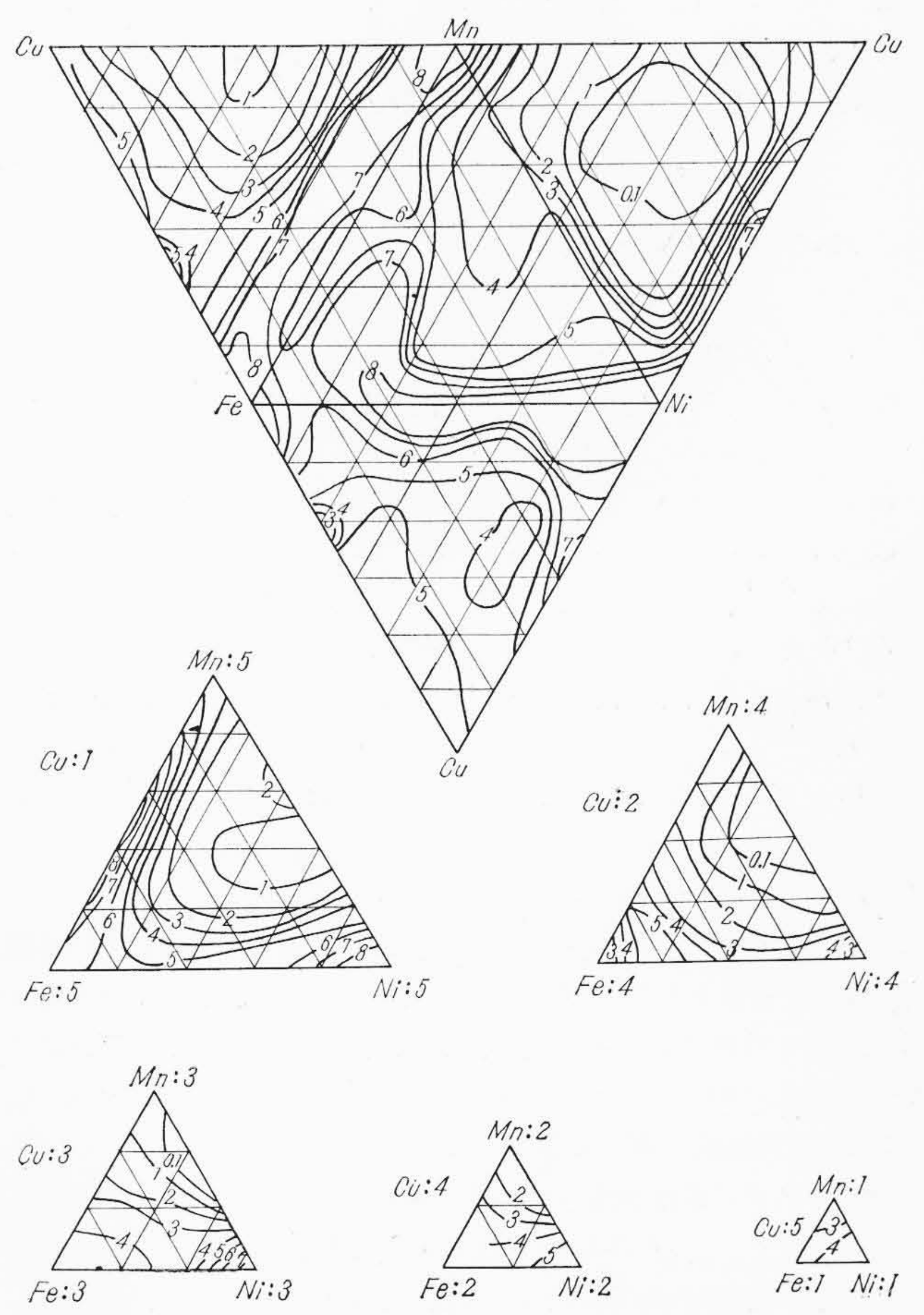
第3図 Mn-Co-Ni-Cu 系 $\log_{10} \rho_{20}$



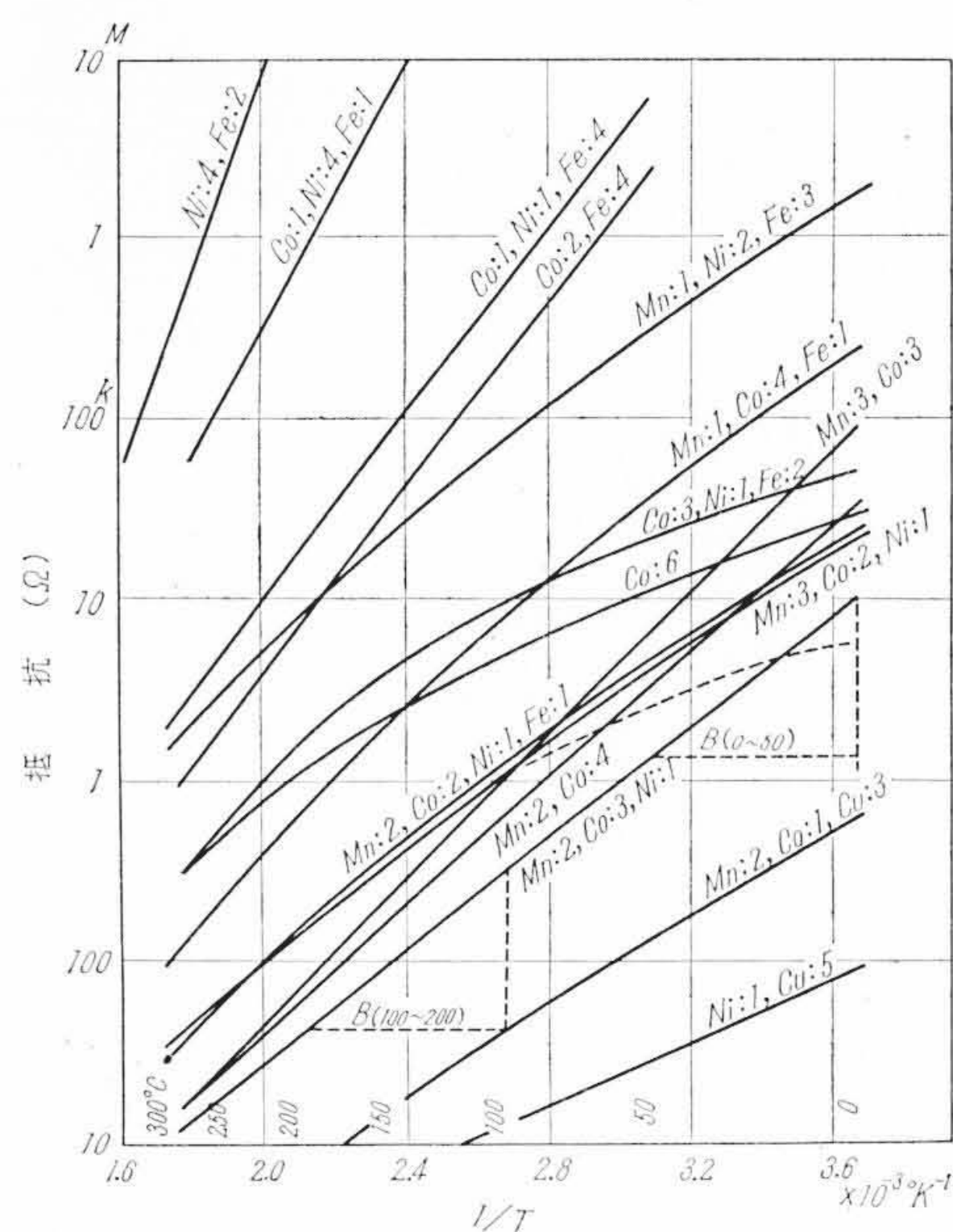
第5図 Fe-Co-Ni-Cu 系 $\log_{10} \rho_{20}$



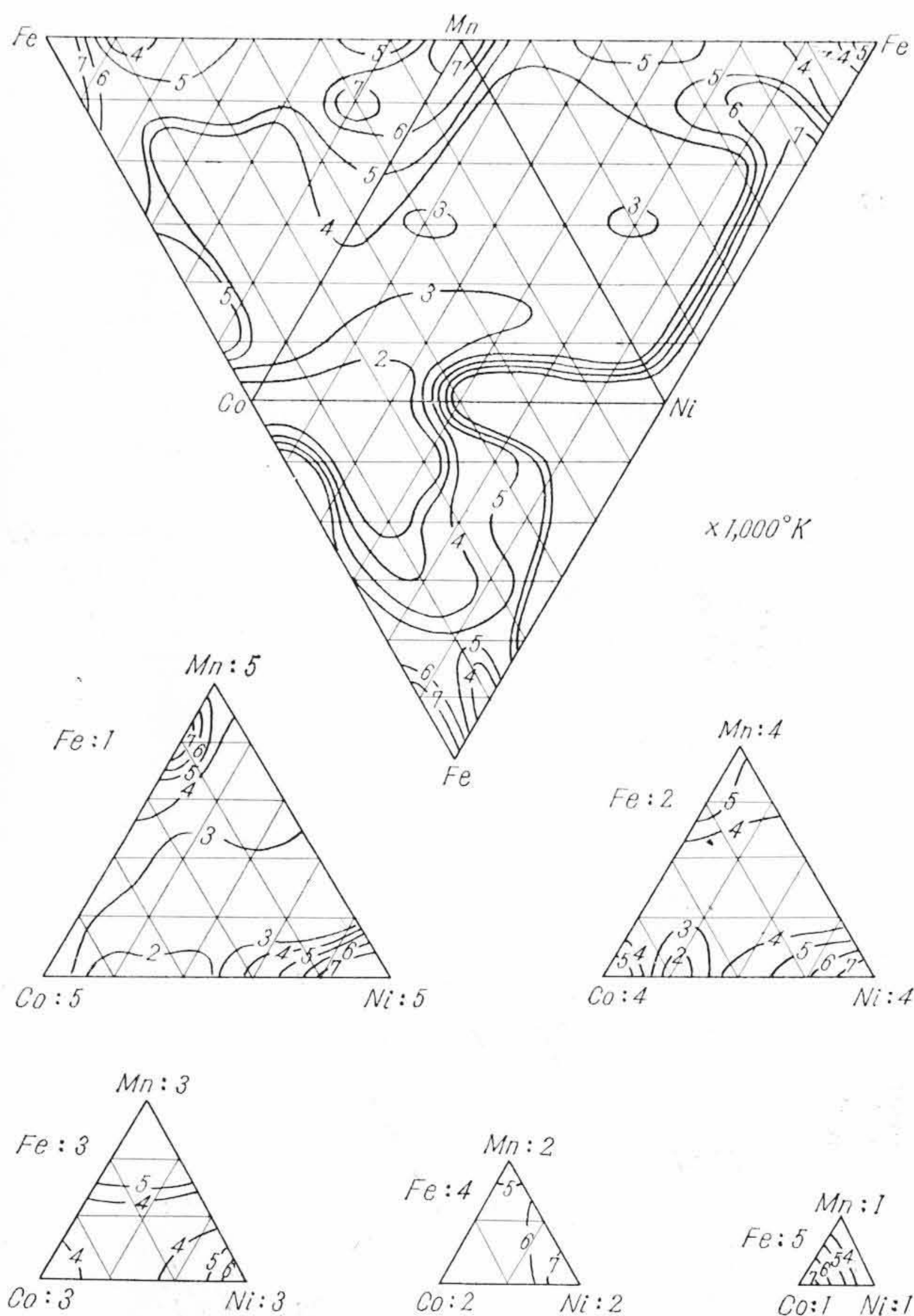
第4図 Mn-Co-Fe-Cu 系 $\log_{10} \rho_{20}$



第6図 Mn-Fe-Ni-Cu 系 $\log_{10} \rho_{20}$



第7図 各種材料の温度特性



第8図 Mn-Co-Ni-Fe系 B (0~50°C)

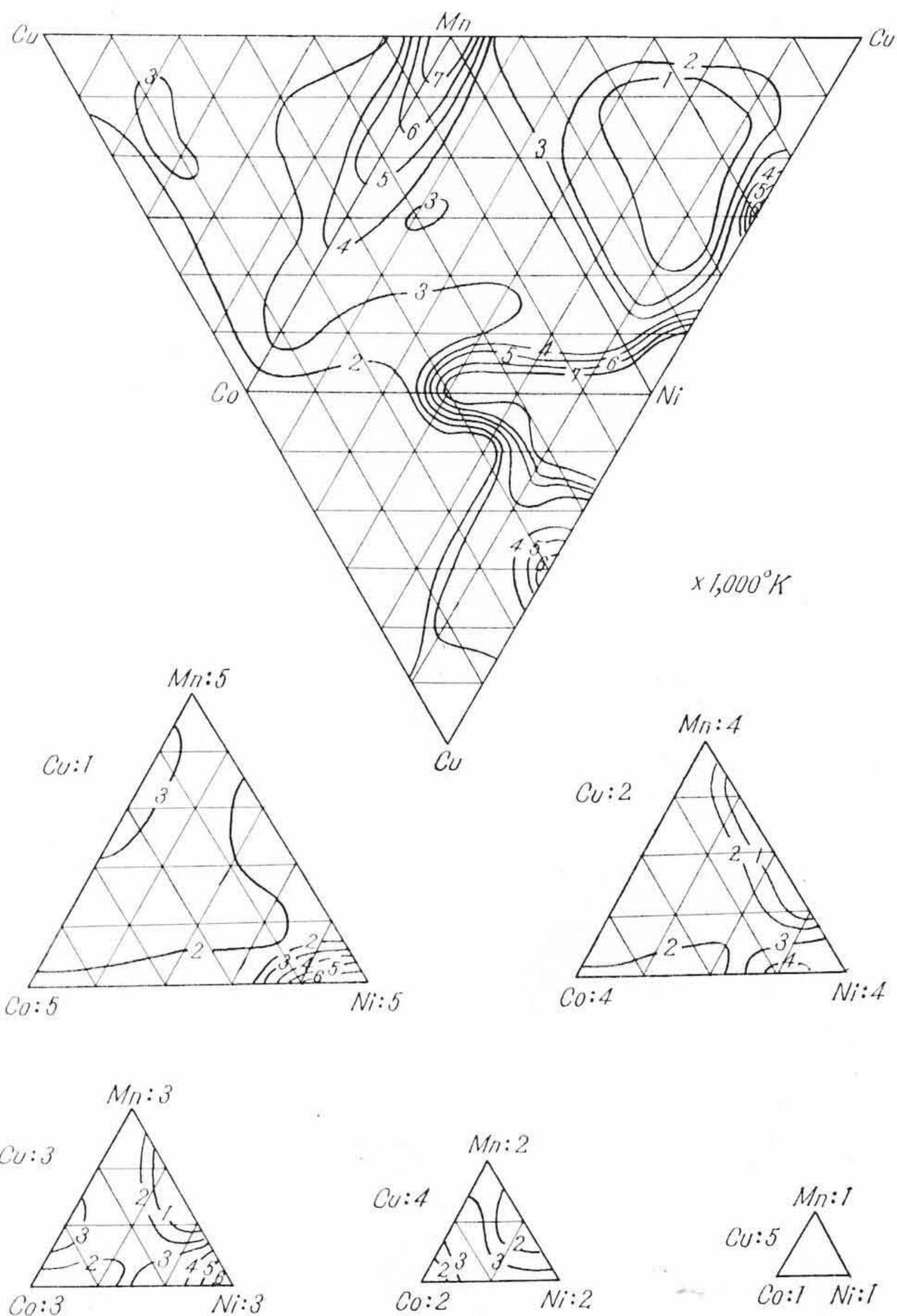
の諸特性に問題がなければサーミスタとして適当である。第3~6図はCuを1成分とした2~4成分系の ρ_{20} の三角図である。3成分系と4成分系を比較すると4成分系のほうが焼結温度の影響を受けにくいので特性の均一化の点からは4成分系のほうがすぐれている⁽²¹⁾。

2.2 材料組成とBとの関係

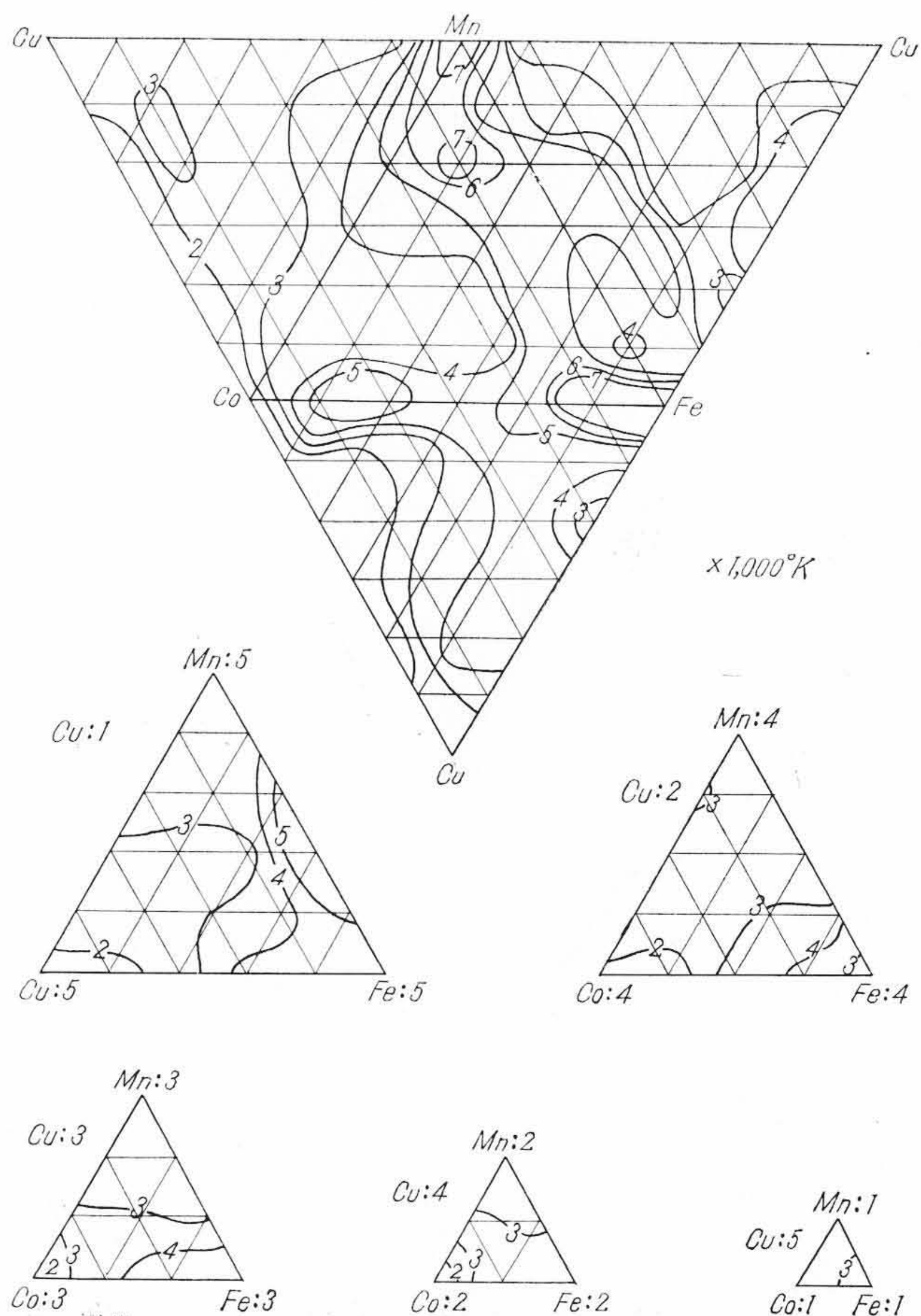
サーミスタの温度特性は(1)式で表わされる。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right) = \rho_a \exp\left(\frac{B}{T} - \frac{B}{T_a}\right) \quad \dots\dots\dots (1)$$

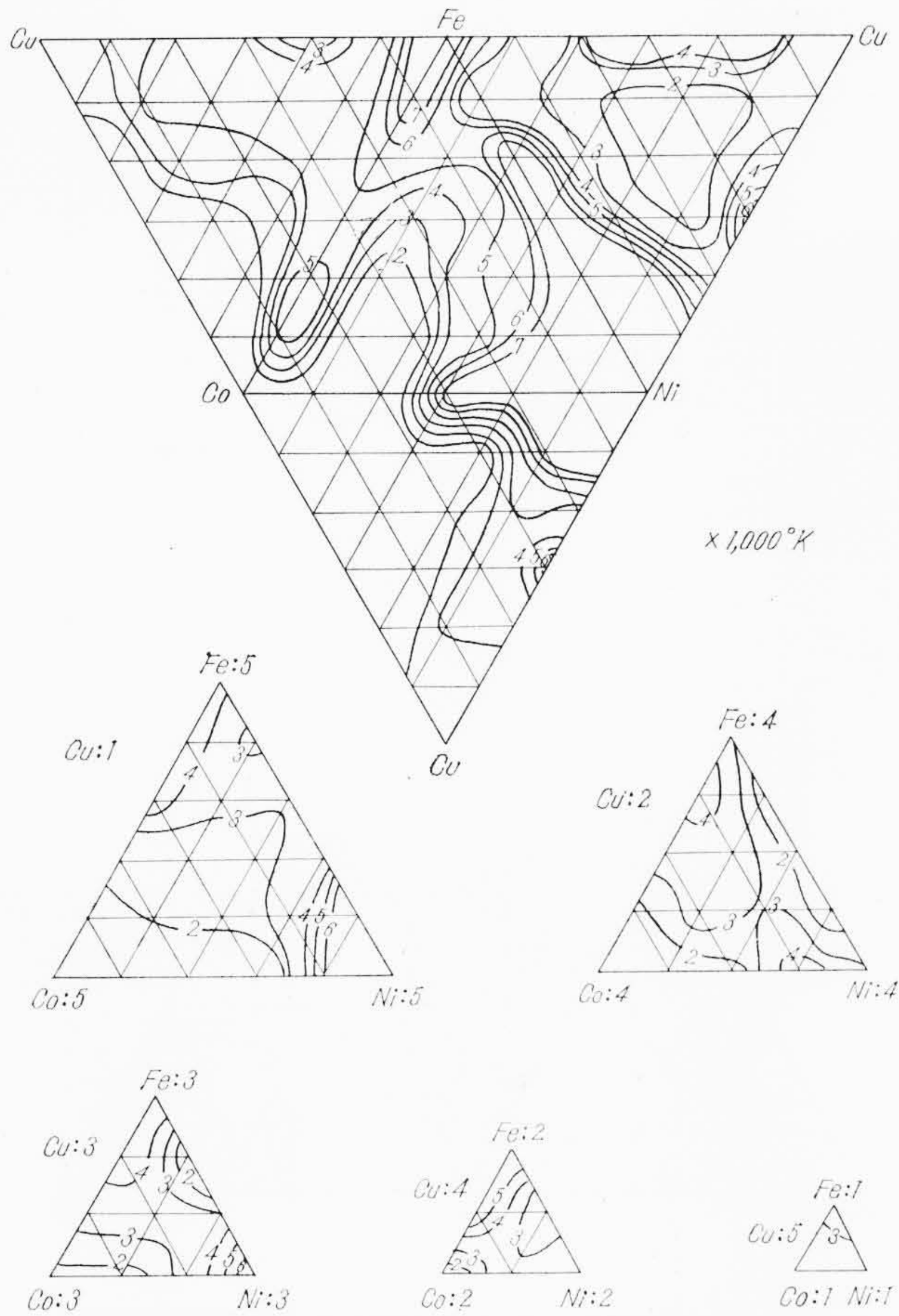
ρ_0 , B は材質, 焼結条件による常数で, 活性化エネルギー ΔE お



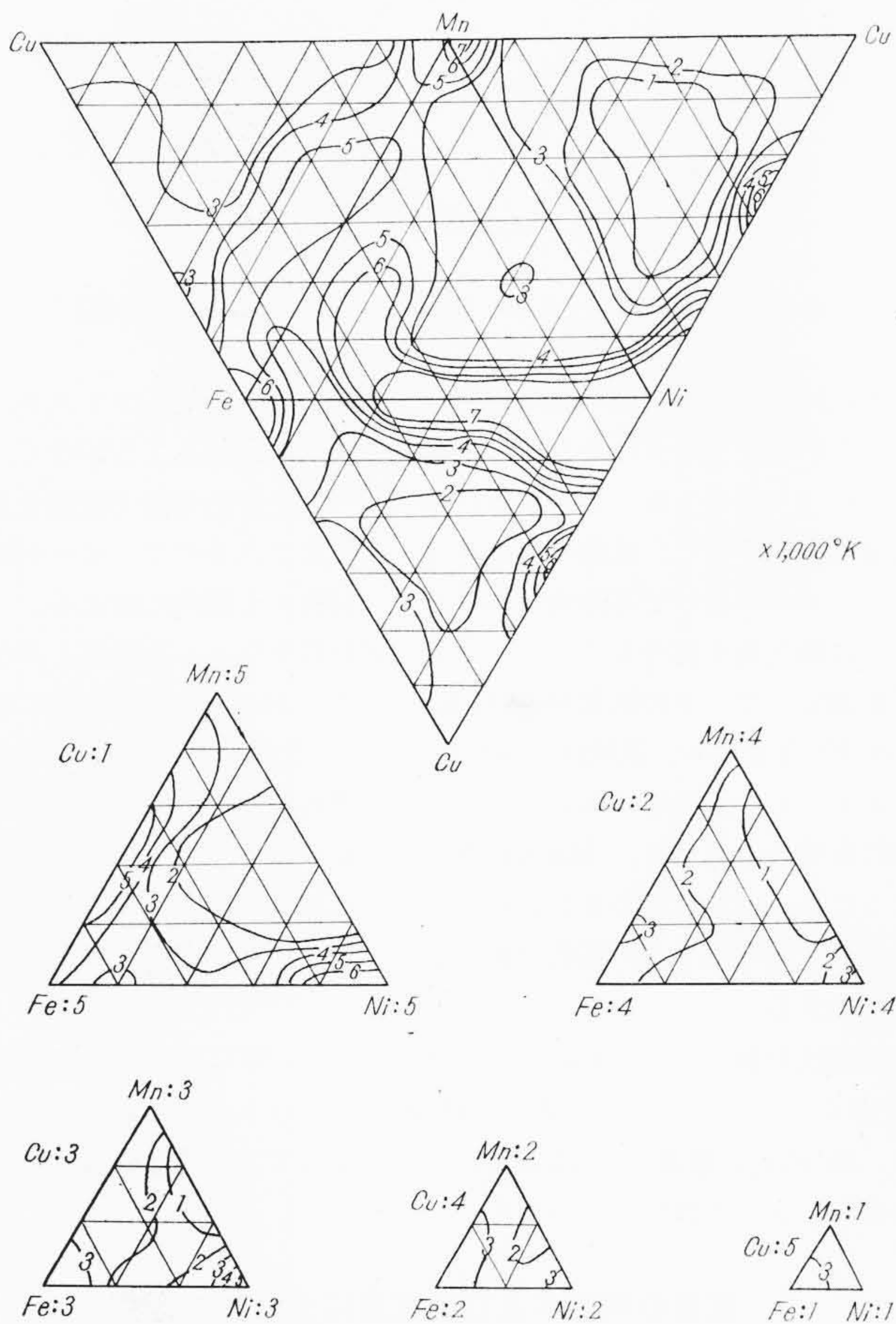
第9図 Mn-Co-Ni-Cu系 B(0~50°C)



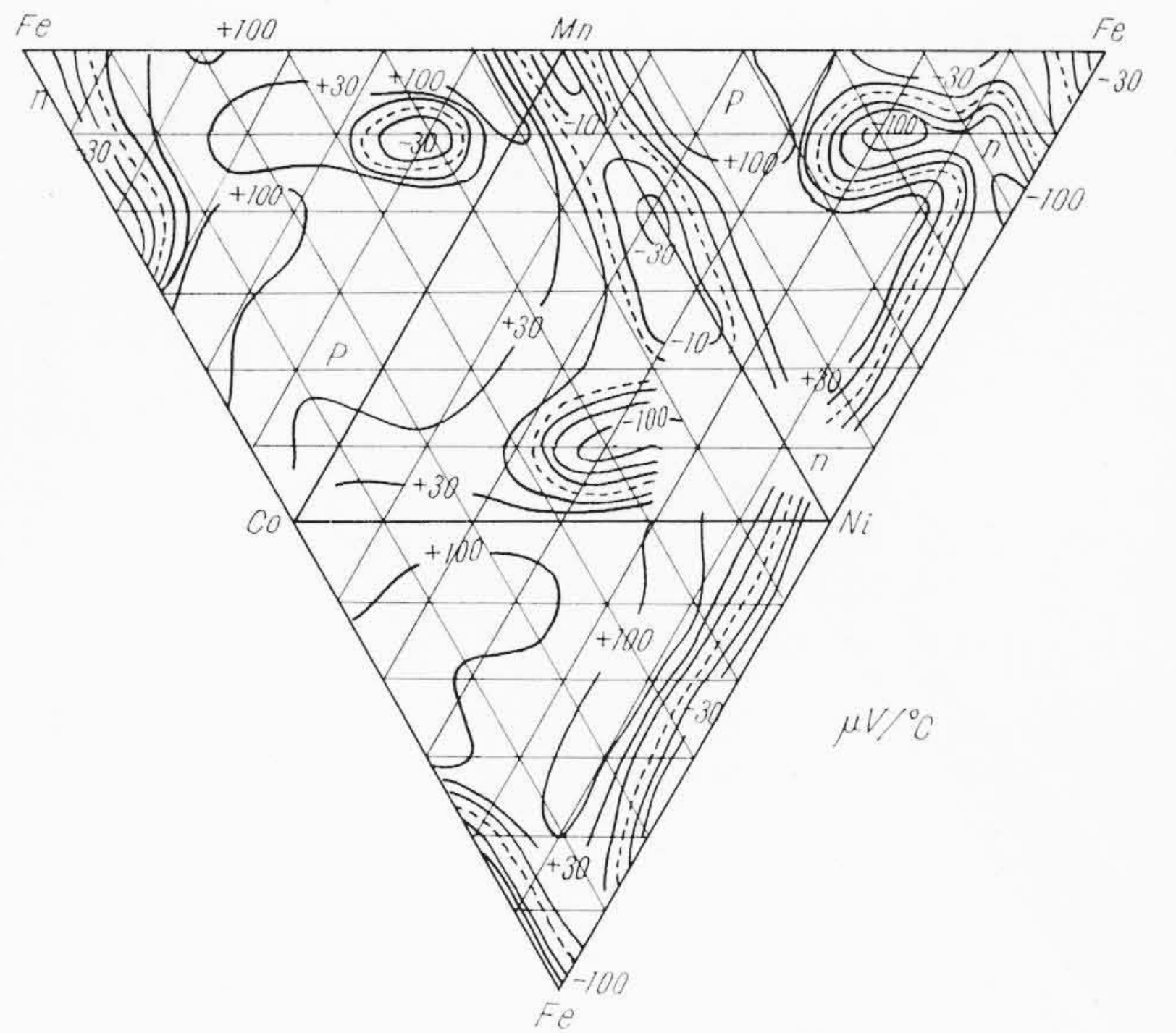
第10図 Mn-Co-Fe-Cu系 B(0~50°C)



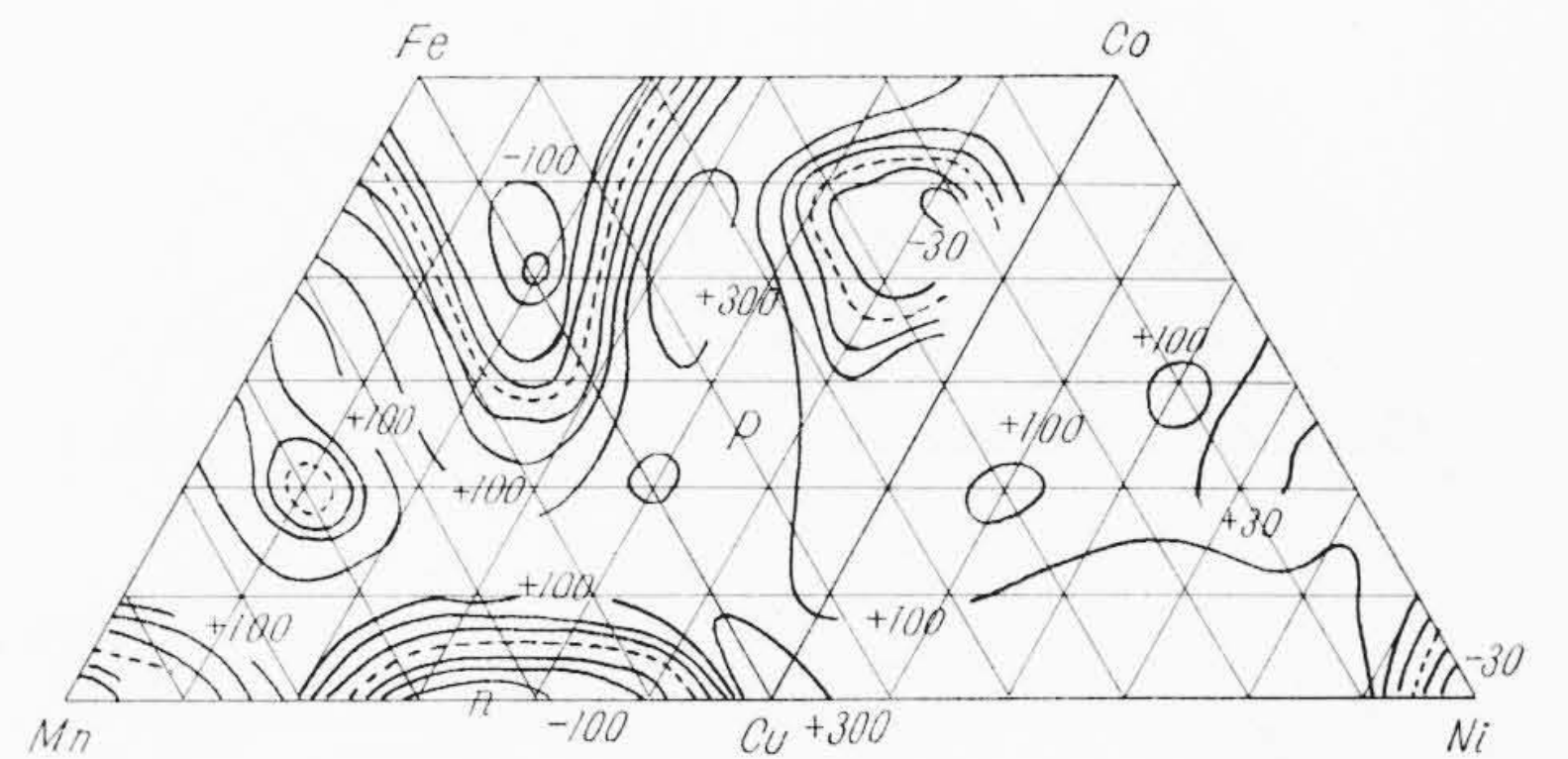
第 11 図 Fe-Co-Ni-Cu 系 $B(0\sim 50^{\circ}\text{C})$



第 12 図 Mn-Fe-Ni-Cu 系 $B(0\sim 50^{\circ}\text{C})$



第 13 図 Mn-Co-Ni-Fe 系熱起動力

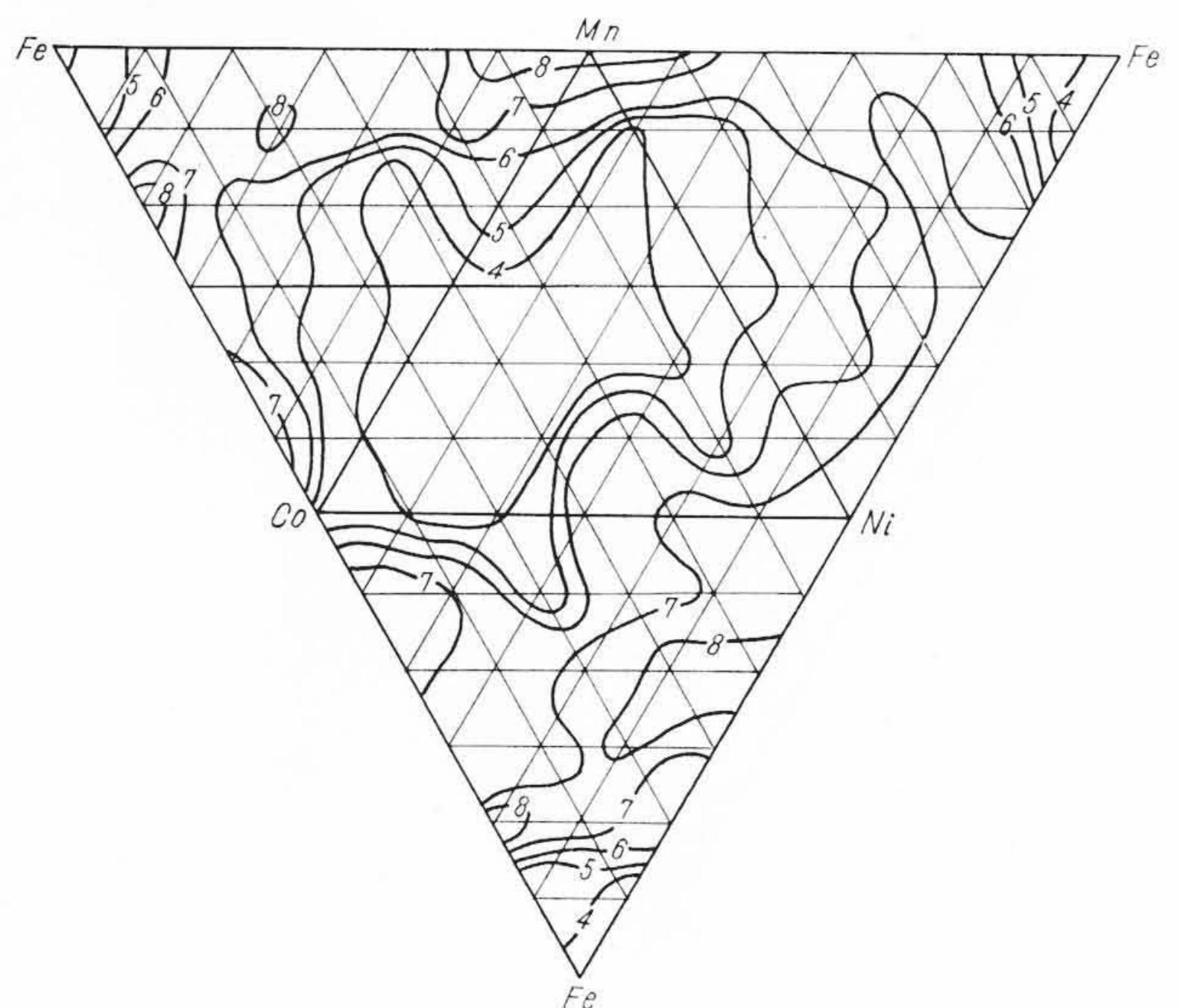
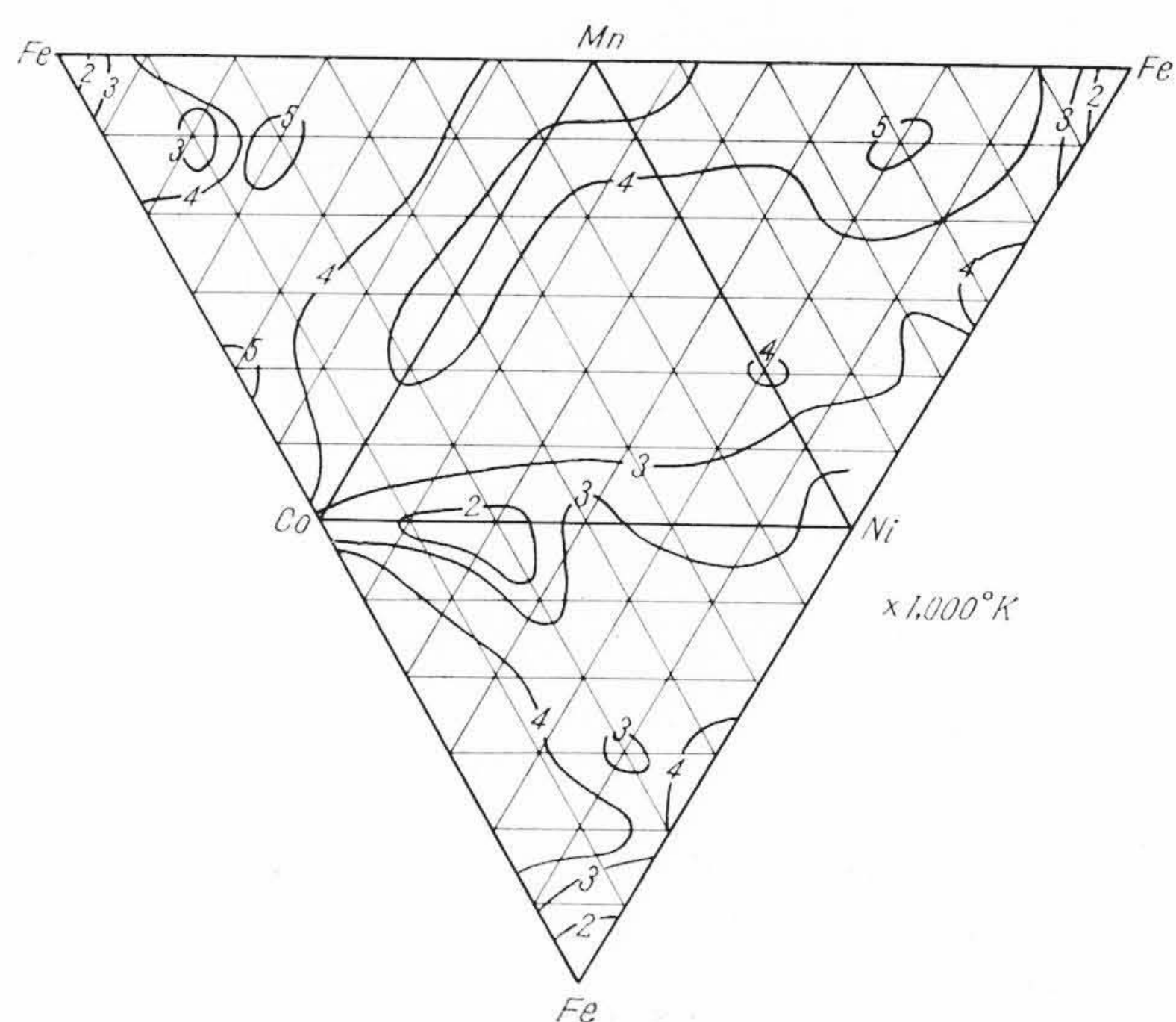


第 14 図 Mn-Co-Ni-Fe-Cu 系熱起動力

よびボルツマン常数 k と $B = \Delta E / 2k$ の関係にある。 ρ , ρ_a は温度 T , T_a におけるサーミスタの比抵抗で、理論的には $\log \rho$ と $1/T$ が直線関係になるはずであるが、実際には弯曲する場合が多い。この例を第 7 図に示す。第 8 図は Mn-Co-Ni-Fe 系、第 9～12 図は Cu を含む 2～4 成分系について画いた $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ の B の三角図である。一般に B が大きいものは ρ_{20} も高いので ρ_{20} の図形とほぼ似ている。 B の値は第 7 図のように温度によって変化するので (1) 式は使用温度領域を限定して考えねばならない。

2.3 材料組成と熱起電力との関係

サーミスタの導電機構の要素として、(1) Non-stoichiometric な結晶構造、(2) Dilution Principle によって得られる結晶、(3) 原子価制御による半導体結晶⁽¹¹⁾⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁵⁾ が考えられるが、実際のサーミスタ半導体内部ではこれらの各要素が混在するものと考えられる。さきに述べた組成につき熱起電力を測定した。測定を行なったものは、Mn, Co, Ni, Fe, Cu の 2～3 成分系であり、試料は直径約 2 mm、厚さ 1 mm のディスク形で、両面に銀電極を焼き付けた。この試料を先端 2ϕ の銅棒の間にはさみ、下方の銅棒は室温に保ち


 第15図 Mn-Co-Ni-Fe-Cu系 $\log_{10} \rho_{20}$ (酸化物混合法)

 第16図 Mn-Co-Ni-Fe-Cu系 B (酸化物粉末混合法)

上方の銅棒に一定の入力を与えて室温より60°C温度を上げておく。この方法はBrice氏⁽³¹⁾らが行なった方法と良く似ている。熱起電力の測定はPotentiometricに行なった。

第13図にMn, Co, Ni, Fe系酸化物の、第14図にMn, Co, Ni, Fe, Cu系酸化物の熱起電力を示す。材料によって正、負の方向をとり、これら半導体をn形、p形に分類できるならば、この極性によってその形を見当づけることができる。図中において点線の領域は熱起電力が表われない場所で、これを中心として両側の熱起電力の極性は逆になる。組成によっては焼結温度を変えると極性が逆転するものがまれに見当たる。また第2図と比較してわかるように熱起電力の大きいものは比抵抗も高い。Co-Fe-Cu系において、Co:Cu≐1:2に対してFeが次第に増加するとき、p, n, p, nと変化する特異な現象がある。サーミスタ半導体の導電機構にn形とp形の要素が共存していると考えられ、焼結温度によって熱起電力に大きい変化が現われる現象は、n形の要素とp形の比率が焼結温度によって変化することに原因があるようである。

2.4 酸化物混合法によるMn, Co, Ni, Fe, Cu系2~3成分系材料の特性

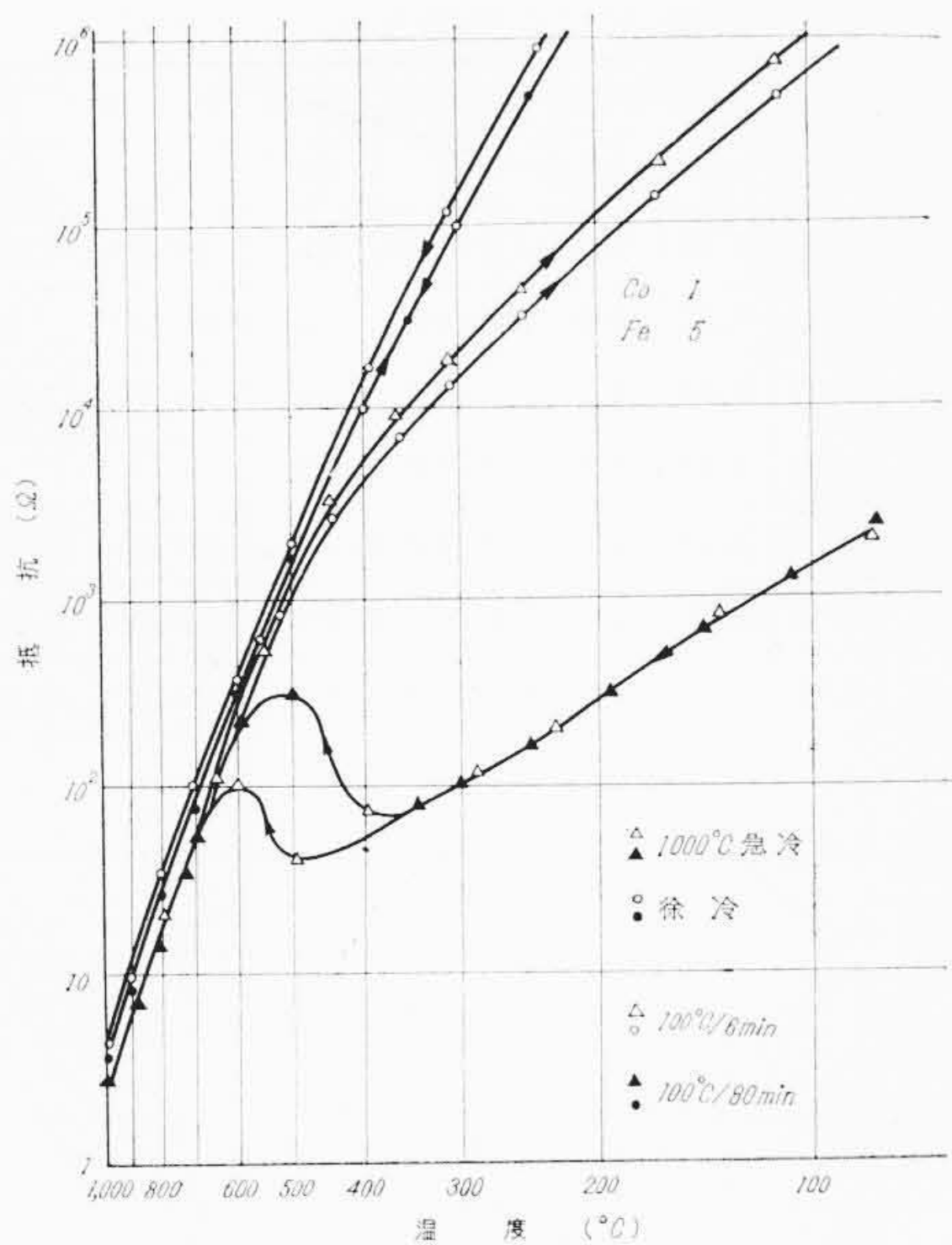
ディスク、ロッド形サーミスタはビード形サーミスタの $10^2 \sim 10^7$ 倍量の材料を必要とする。このため材料費が非常に高くつくので工

業的には精製した材料の使用は不可能である。しかし、ディスク、ロッド形サーミスタは高温で精密な用途に使用されることがなく、主としてラッシュカーレント防止用⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、比較的低温で使用する温度補償用⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、低温の温度計などに使用されるので、ビード形サーミスタに比べて不純物が1けた多い材料でも使用に耐える。ここでは酸化物を混合して、2~3成分系材料を作り、比抵抗、 B などを測定した。その結果を第15図に示す。Mn-Co-Ni-Fe系においてFe含量の多い領域は、硝酸塩分解法に比較して大きな ρ_{20} の差を示す。その他各所において ρ_{20} の差が認められるが、これは不純物の影響と思われる。Mn-Co-Ni-Fe-Cu系においてもやはり同様に ρ_{20} の差を認めることができる。また粉末混合法では硝酸塩分解法に比べて ρ_{20} の高低の差が小さい。不純物の影響と考えれば納得できる。

比抵抗を測定した試料について測定した0~50°Cの B の結果を第16図に示す。この図から $B > 5,000^\circ K$ の組成はきわめてわずかであり、Feに近い組成で B は非常に小さくなって、硝酸塩分解法の B の図形と大いに異なっている。

3. 変態の問題および安定度についての考察

サーミスタを温度計に用いるに当たり、最高250°Cで連続使用し



第 17 図 変態によって起こる温度特性のクニックとヒステリシス

た場合、温度誤差にして年間 $1/10^{\circ}\text{C}$ 以内の安定な材料はきわめて少ない⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

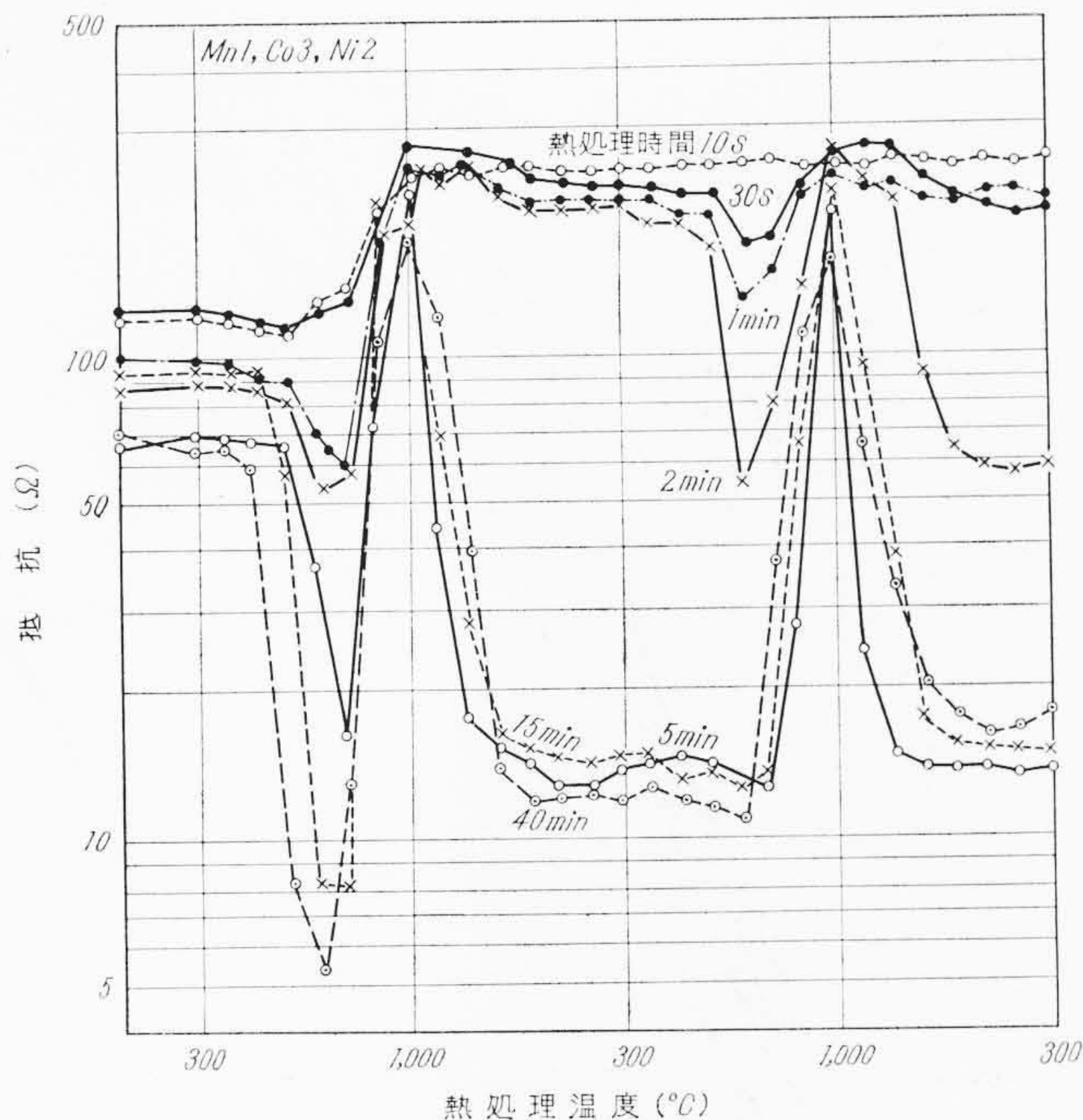
ビード形サーミスタの安定度を支配する問題は変態だけでなく、リード線と半導体焼結物との接触の問題、有機物による毒作用、電氣的ショックによる局部加熱、サーミスタ内部の材質的な不均一性、ガラスに用いられている fictive temperature⁽⁵⁾、機械的に変形する問題などがあるが、ここでは変態によって生じる諸現象に基づく理論、安定化するためにとるべき対策につき述べる。

3.1 変態によって生じる諸現象

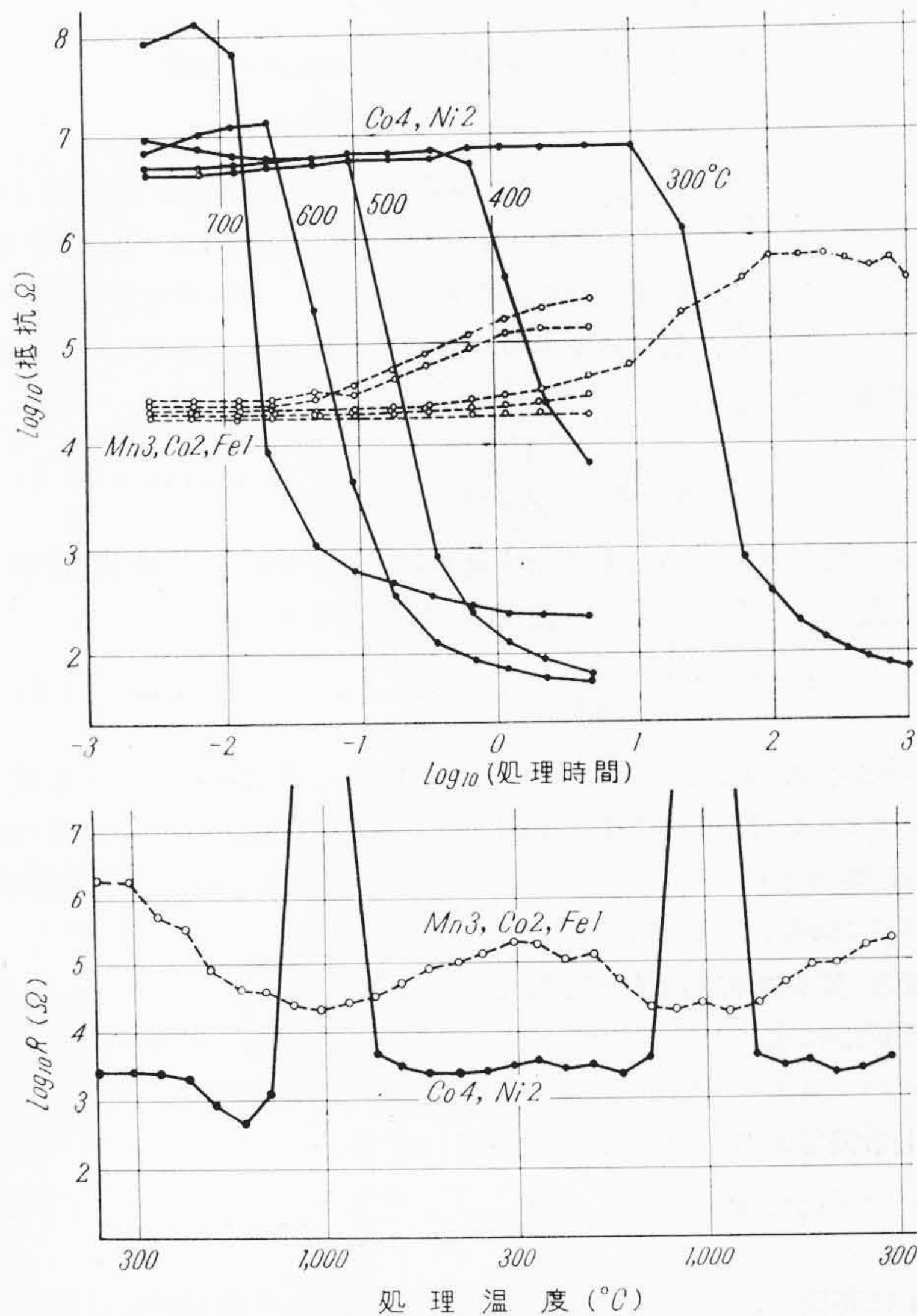
サーミスタは一般に常温から $1,000^{\circ}\text{C}$ の間に変態点をもっている。したがってこの変態点の付近で異状な抵抗変化、抵抗-温度特性のクニックあるいはヒステリシスを生じる。第 17 図に Co 1, Fe 5 の材料の温度特性を示すように、この材料は $1,000^{\circ}\text{C}$ から急冷した場合に比べて 10^{-5} 倍以下の抵抗値となる。この徐冷は大形の電気炉で自然冷却したもので熱的時常数は約 7.7 時間である。第 17 図で急冷したものを $17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で温度上昇すると 500°C で、 $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では 400°C でクニックを生じている。これは明らかに変態によることを示しており、加熱速度の相違によってクニックを生じる温度が異なるのは変態に温度と時間が必要であることを意味する。以上のことから $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ に変態点を持つ材料は速い冷却速度で処理すると $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ で使用するとき不安定であると考えられる。

3.2 変態速度および変態の活性化エネルギー

前述のように、サーミスタ結晶変態速度は 500°C 以下では比較的ゆるやかであることがわかったので、熱処理時間を 10 秒から 40 分まで変化して測定したのが第 18 図である。この図からも変態に時間が必要であることがわかる。 $1,000^{\circ}\text{C}$ で約 40 分間熱処理したビード形サーミスタを常温まで急冷する。標準ビードの熱的時常数は約 0.5 秒であるから瞬間に冷却し、この途中で起こる変態の量はきわめてわずかである。このようにして作った試料を 300, 400, …… , 700°C の各温度で連続に長時間熱処理すると、どの温度でも、始めある時間は電気抵抗がほとんど変化しないが、次に急激に変わりだし、最後にある一定の電気抵抗に落ち着く。この最後の電気抵抗は材料の低温の結晶状態によって、または酸素状態によって定まる値である。第 19 図は Mn 3, Co 2, Fe 1 および Co 4, Ni 2 についてかいたものである。下図は $300\cdots\cdots 1,000\cdots\cdots 300^{\circ}\text{C}$ と 100°C おきに、各温度で 40 分間ずつ加熱し急冷して高温状態を凍結し、 $20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$



第 18 図 熱処理時間の相違による抵抗変化特性の変化の様相



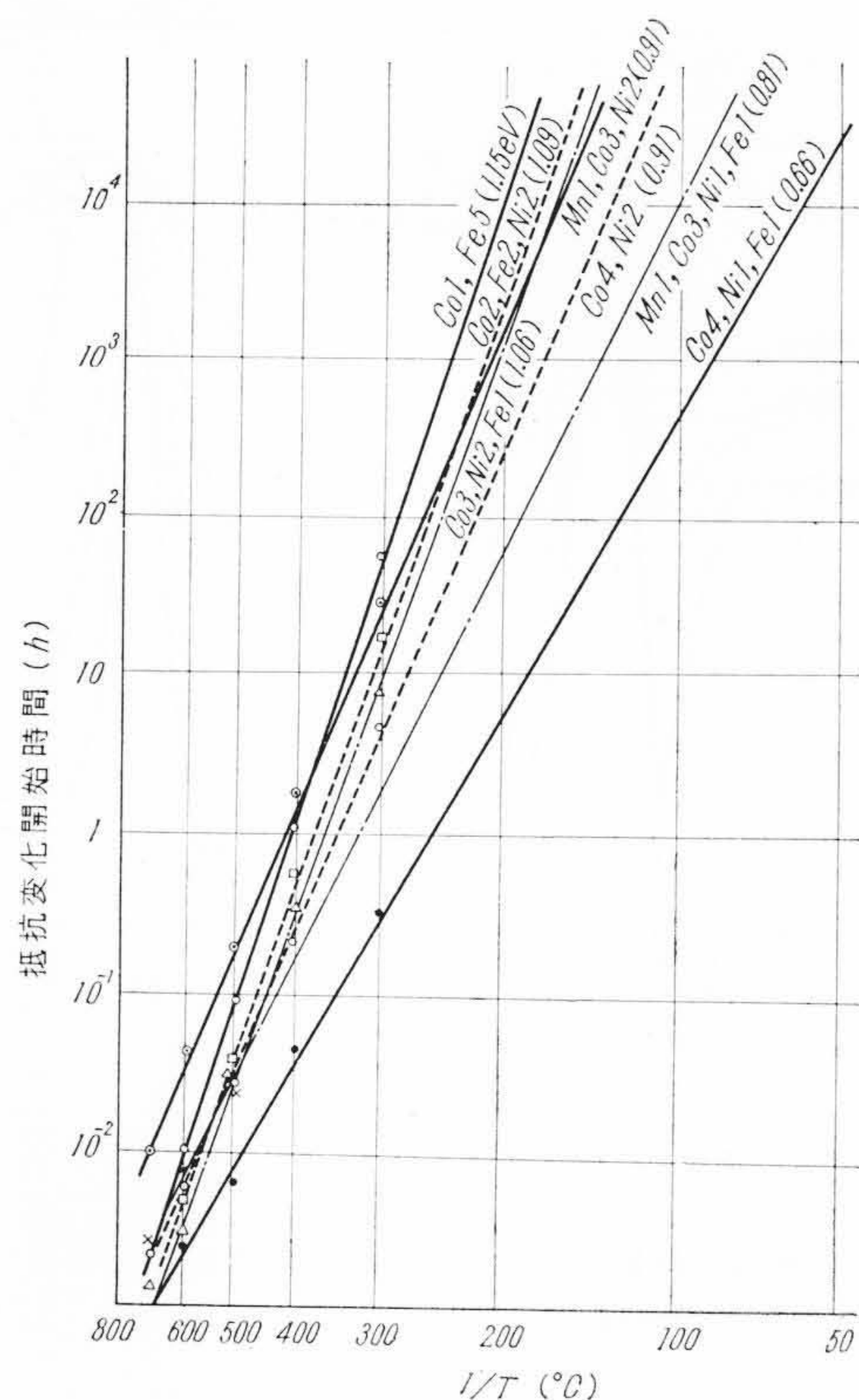
(上図) 急冷サーミスタの抵抗の経時変化
(下図) 熱処理温度によるサーミスタの抵抗変化

第 19 図 熱処理による抵抗変化の様相

で電気抵抗を測定したものである。

この変態は物体の冷却特性のように一定の割合で進行するものと仮定し、抵抗の変化の速度を変態の速度に関係があるとすれば、変態速度は(2)式で与えられる。

$$\text{変態速度} \propto \frac{dR}{dt} = \frac{R}{t} \frac{d \log R}{d \log t} \cdots \cdots (2)$$



第20図 温度と抵抗変化開始時間の関係

R はサーミスタの抵抗, t は時間である。第19図で R および $d \log R / d \log t$ が一定の状態を考えると変態速度は t に逆比例する。これから直接に変態速度は求められないので, 相対的な変態速度を求めることとし, 最初のクニックが生じる時間の逆数をもって相対変態速度 v とする。

$$v = \frac{1}{\text{最初のクニックが生ずる時間}} \quad \text{..... (3)}$$

各温度の v を求め, $1/T$ と $\log v$ の関係を求めると第20図のようになり, v と温度 T の一般式が(4)式で与えられる。

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad \text{..... (4)}$$

v は常数, E_v は変態の活性化エネルギー, k はボルツマン常数である。Co 4, Ni 2 では $E_v = 0.91 \text{ eV}$ である。各組成について求めた E_v は第20図のそれぞれの直線上に()で記入したように 0.66 eV から 1.15 eV にわたる値を示した。

3.3 焼結条件および安定度に対する考察

実験的に求めた変態速度 v および変態の活性化エネルギー E_v , 変態点の三者より, 焼結時の冷却スケジュールを検討してみる。冷却途中の電気炉の温度は(5)式で表わされる。

$$(T - T_a) = (T_0 - T_a) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{..... (5)}$$

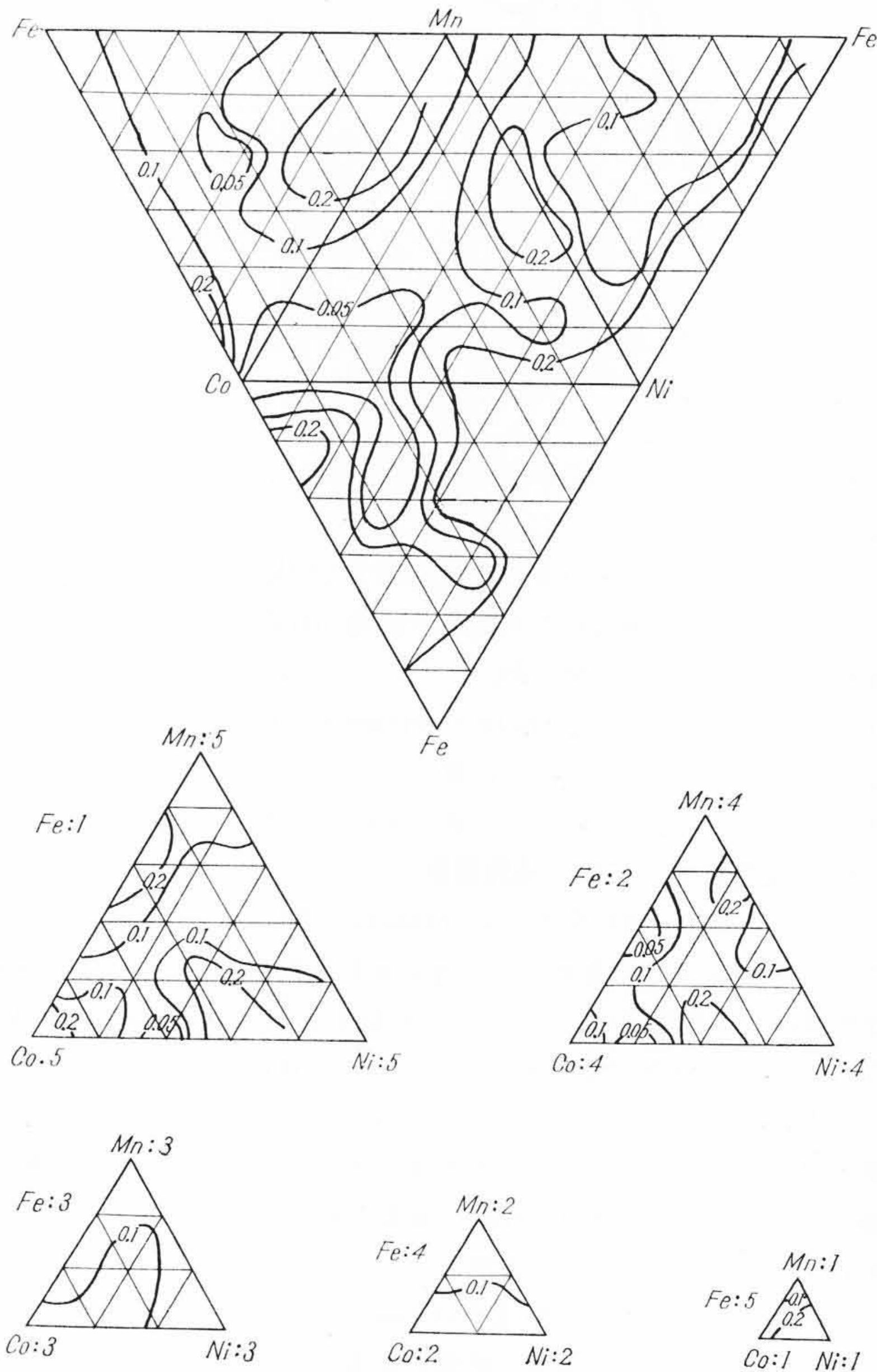
t は時間, τ は電気炉の熱時常数である。 v_0 を冷却開始の基準になるある温度 T_0 に対する相対変態速度とすれば(4)式および(5)式より(6)式を得る。 T_a は室温である。

$$\begin{aligned} v &= v_0 \exp\left[\frac{-E_v}{k\{(T_0 - T_a)\exp(-t/\tau) + T_a\}}\right] \\ &= v_0' \exp\left[\frac{E_0}{kT_0} - \frac{E_v}{k\{(T_0 - T_a)\exp(1-t/\tau) + T_a\}}\right] \end{aligned} \quad \text{..... (6)}$$

電気炉の自然冷却中の変態速度は刻々変化し, 変態量 W は(7)式で得られる。

第1表 安定化に必要な v_0' および T_0

材 料				E_v (eV)	抵抗変化開始		比較的稳定化		安 定 化		600°C における安定化時間 (h)
Mn	Co	Ni	Fe		v_0'	T_0 (°C)	v_0'	T_0 (°C)	v_0'	T_0 (°C)	
1	3	2		0.91	1.31	430	3.3×10^2	850	3.3×10^3	1,120	100
	4	2		0.91	1.31	360	5.2×10^2	710	2.6×10^3	860	10
	1		5	1.15	1.66	430	1.7×10^3	800	1.7×10^4	1,000	100
	2	2	2	1.09	1.57	395	9.4×10^2	720	—	—	—
	3	2	1	1.06	1.53	375	1.3×10^3	700	1.3×10^4	920	30
	4	1	1	0.66	0.95	255	1.6×10	370	1.6×10^2	520	0.5
1	3	1	1	0.81	1.07	330	9.1×10^2	810	9.1×10^3	1,130	50



第21図 Mn-Co-Ni-Fe 系安定度 (300-600-300°C)

$$W = \int_{t_0}^{\infty} v dt = \int_{t_0}^{\infty} v_0' \exp\left[\frac{E_v}{k\{(T_0 - T_a)\exp(-t/\tau) + T_a\}}\right] dt \quad \text{..... (7)}$$

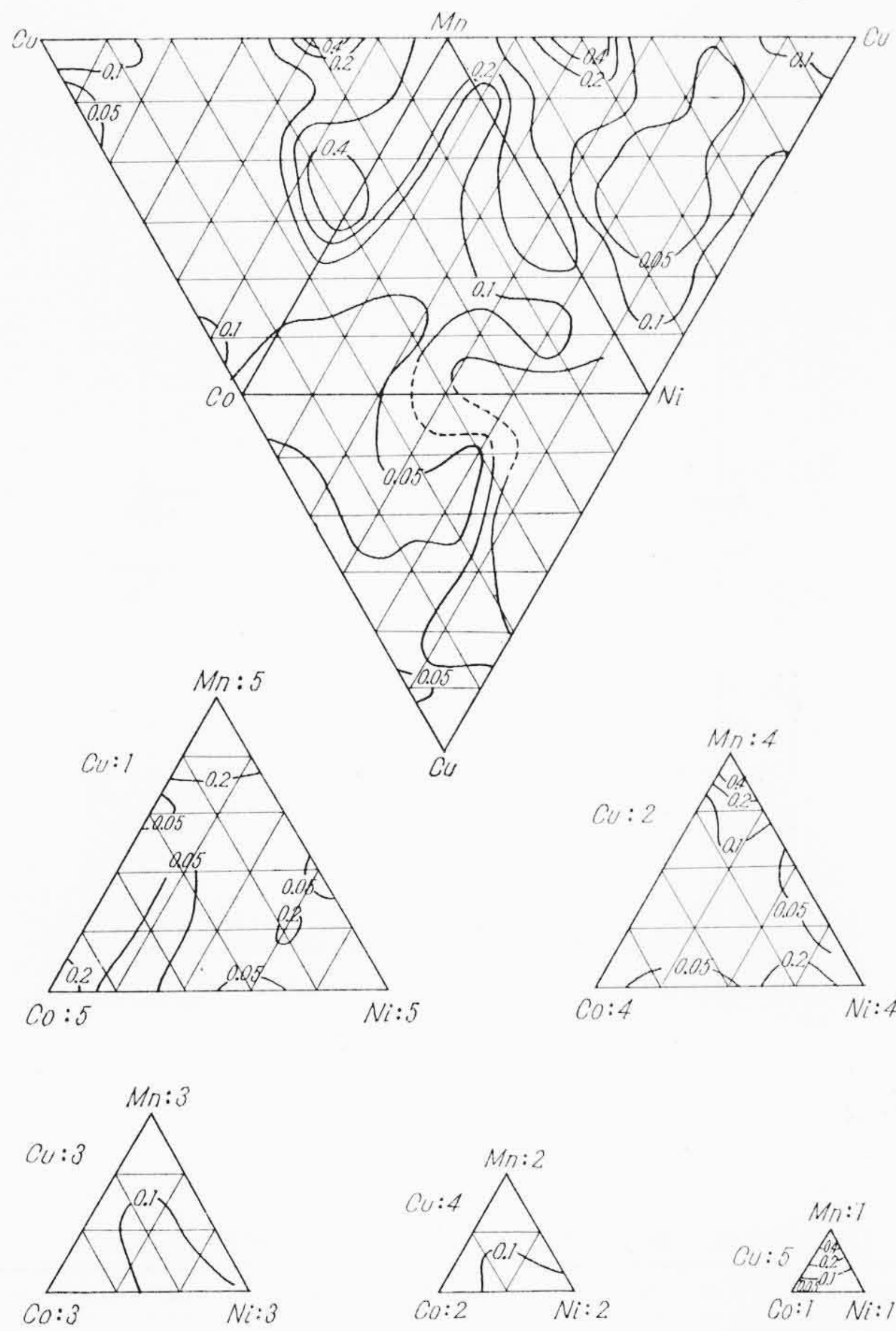
(7)式を $T_0 \approx 4 T_a$, $T > 1.5 T_a$, $T_a \approx 300^\circ \text{K}$ で近似すると

$$W \doteq \int_{t_0}^{\infty} v dt \doteq \frac{v_0'}{KE_v} \quad \text{..... (8)}$$

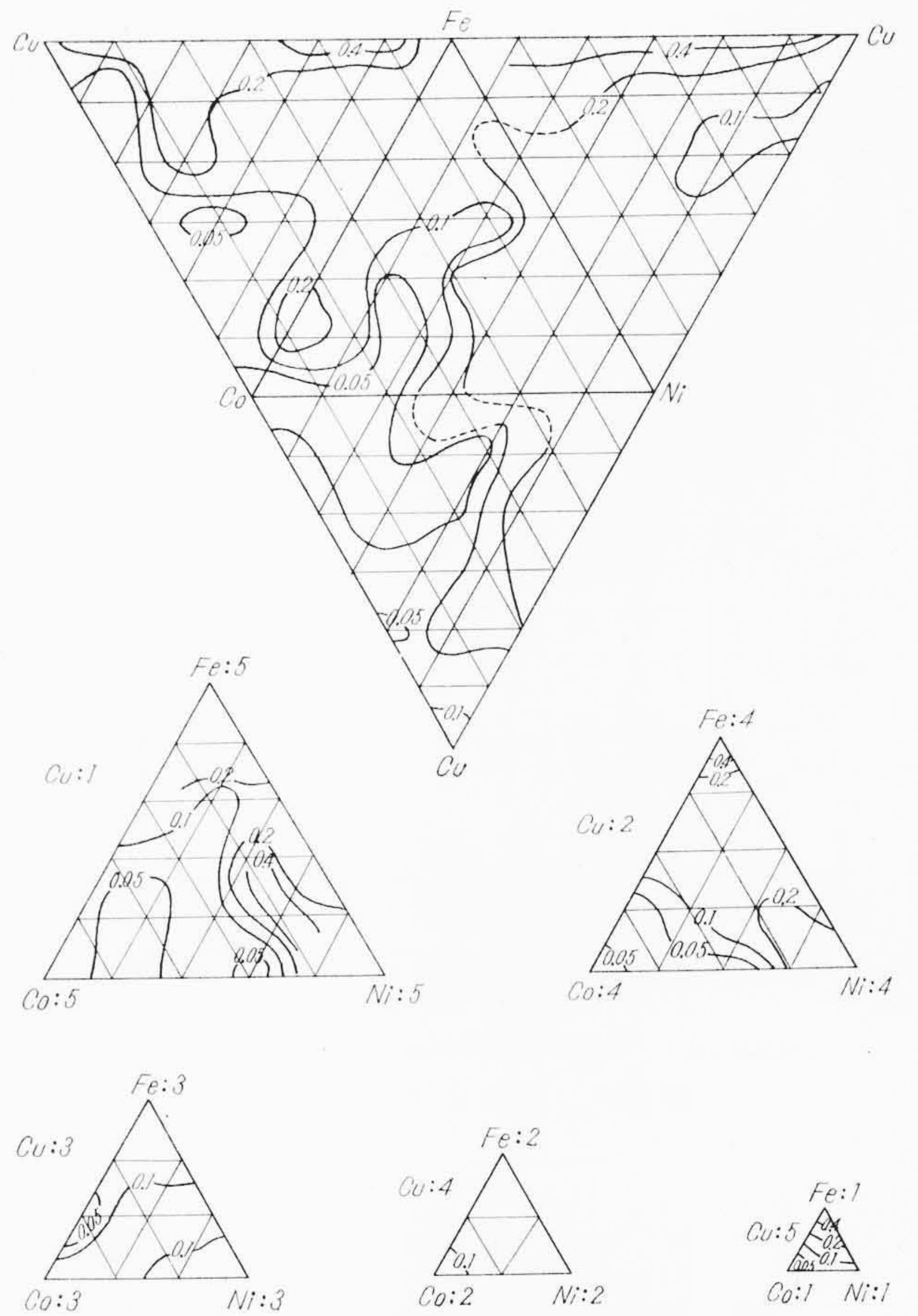
v_0 , E_v は材料によって定まる常数であるから, 各材料に応じた v_0' を求めねばならない。 v_0' は温度の関数であるから, v_0' が定まると(6)式から T_0 が定まる。第1表は $\tau = 7.7$ 時間の電気炉で抵抗変化を起こすのに必要な v_0' と T_0 , および比較的稳定化するのに必要な v_0' と T_0 を掲げた。

3.4 組成と安定度の関係

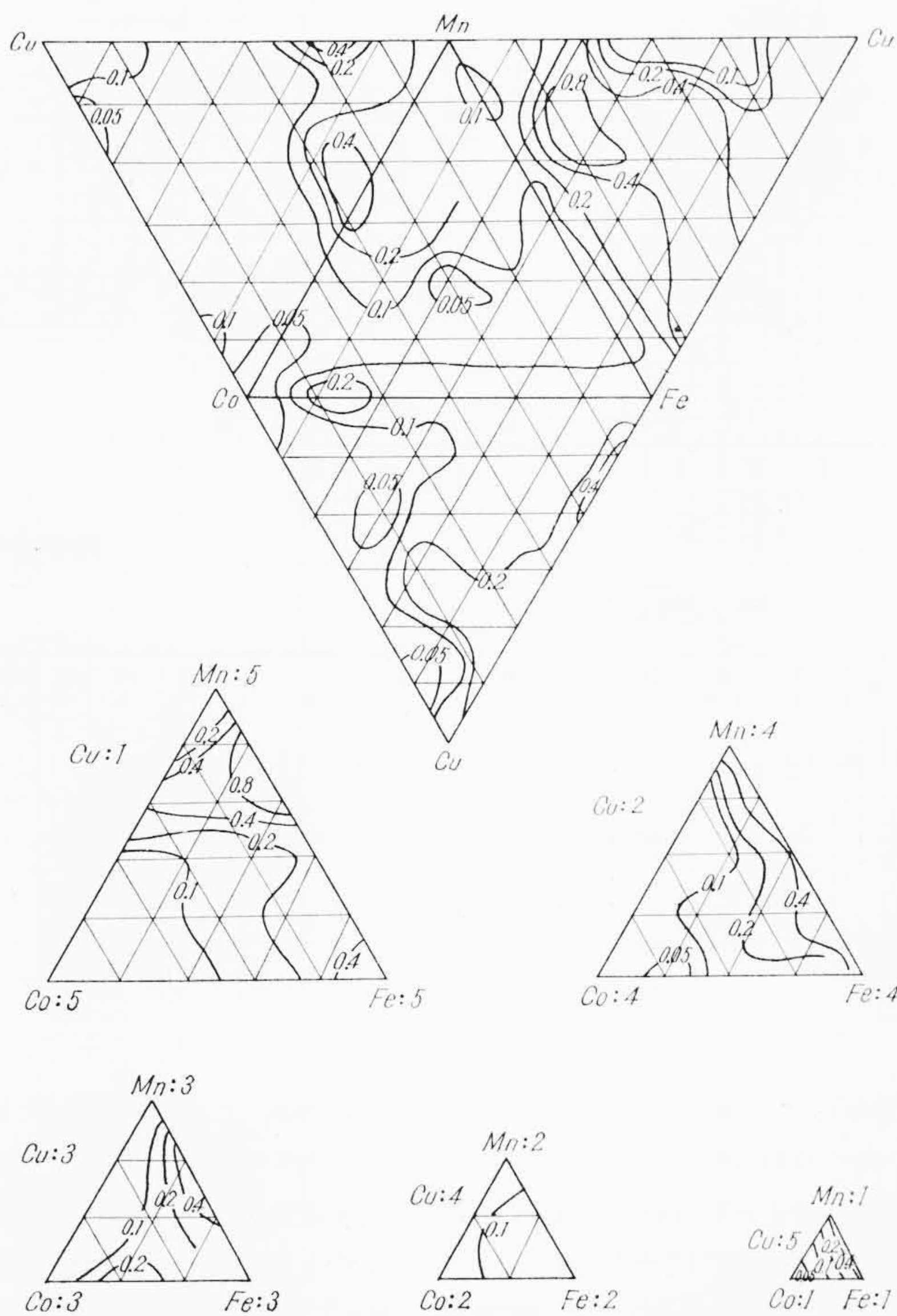
第21~25図は安定度を示す三角図で, 安定度はある組成の最大抵抗値 $R_{\max}$, 最小抵抗値 $R_{\min}$ として, $\log R_{\max} - \log R_{\min}$ を示して



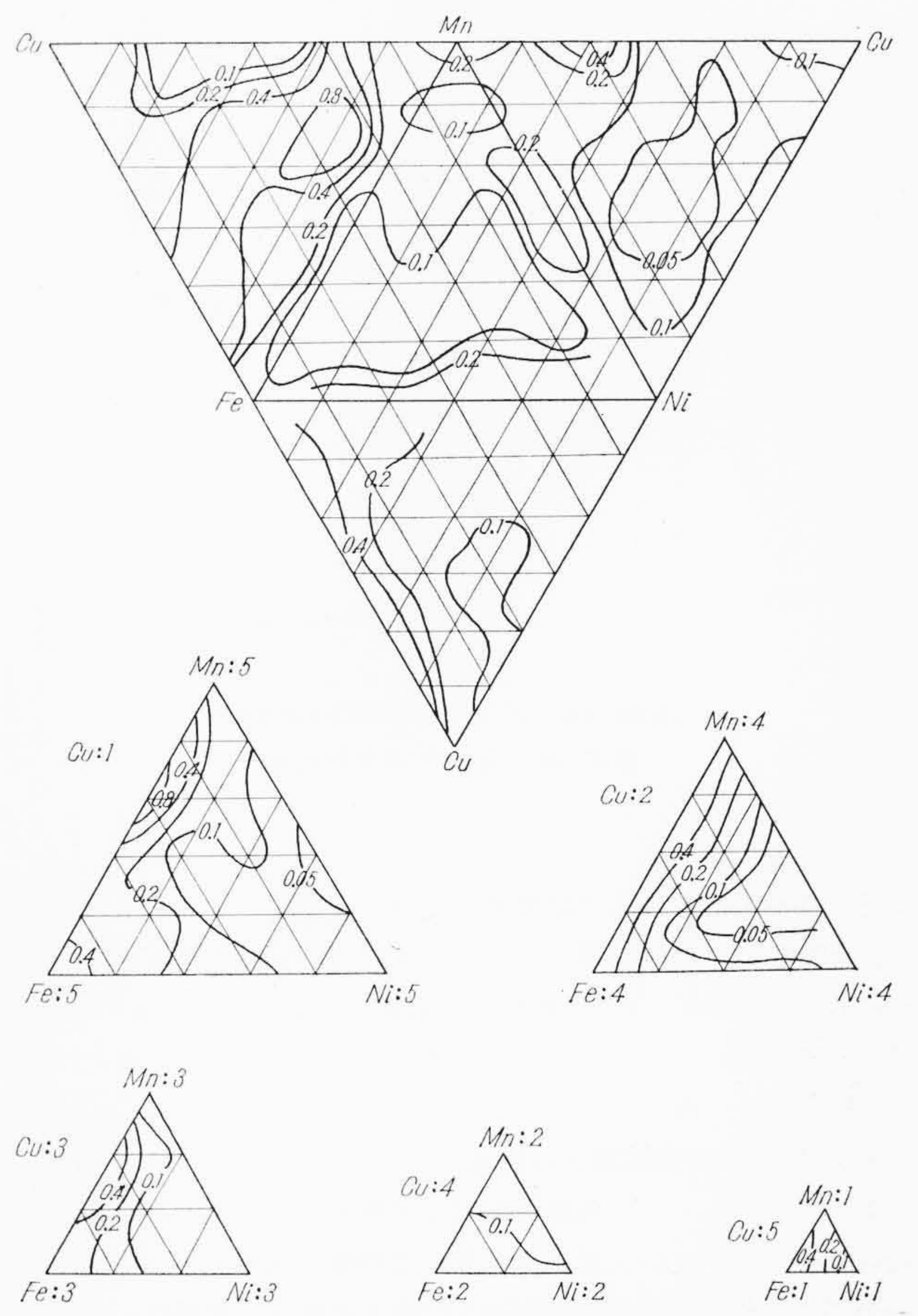
第 22 図 Mn-Co-Ni-Cu 系安定度 (300-600-300°C)



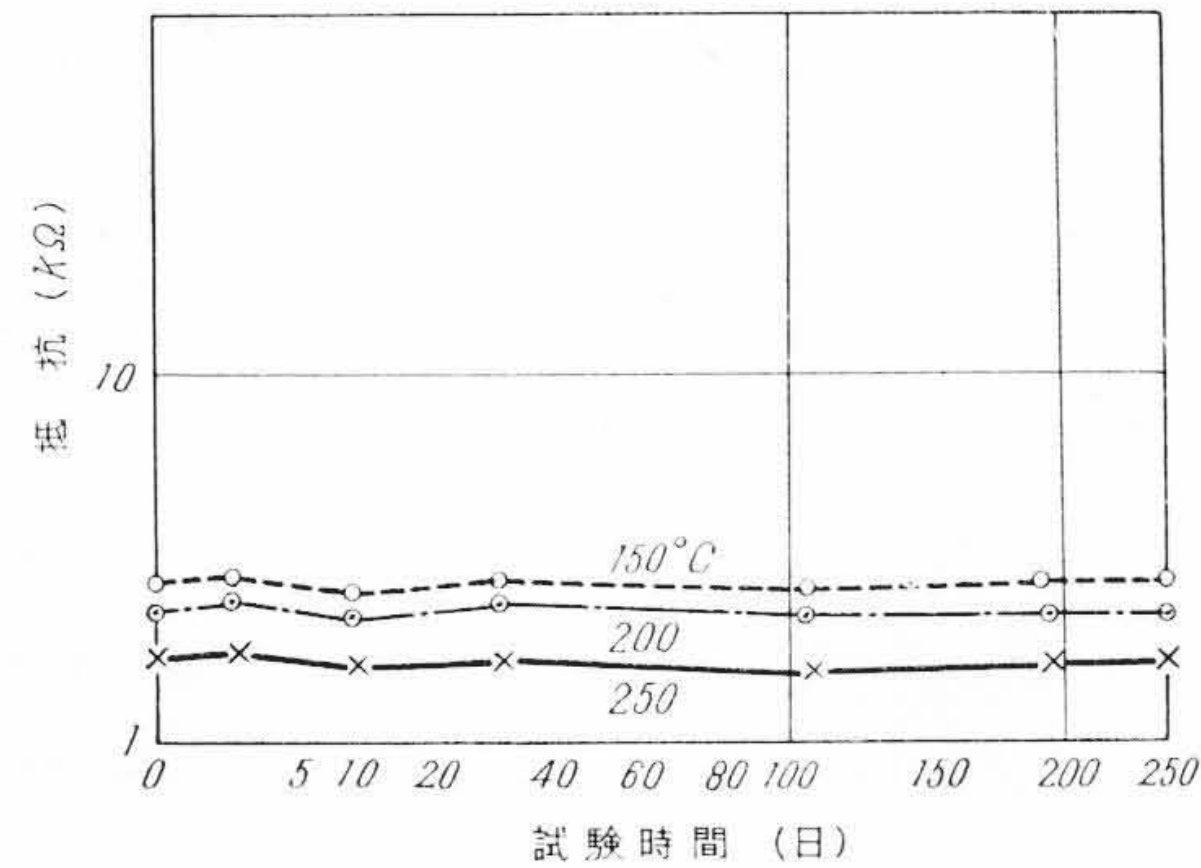
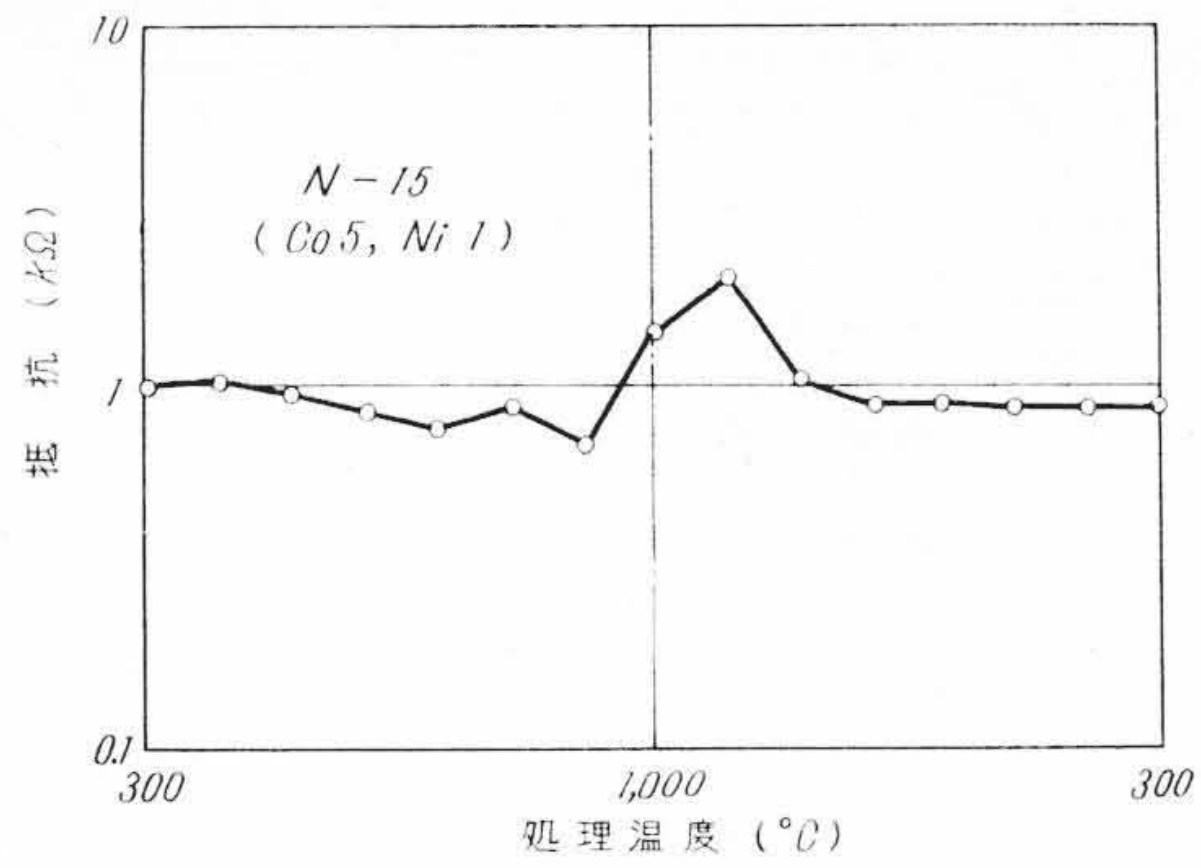
第 24 図 Fe-Co-Ni-Cu 系安定度 (300-600-300°C)



第 23 図 Mn-Co-Fe-Cu 系安定度 (300-600-300°C)

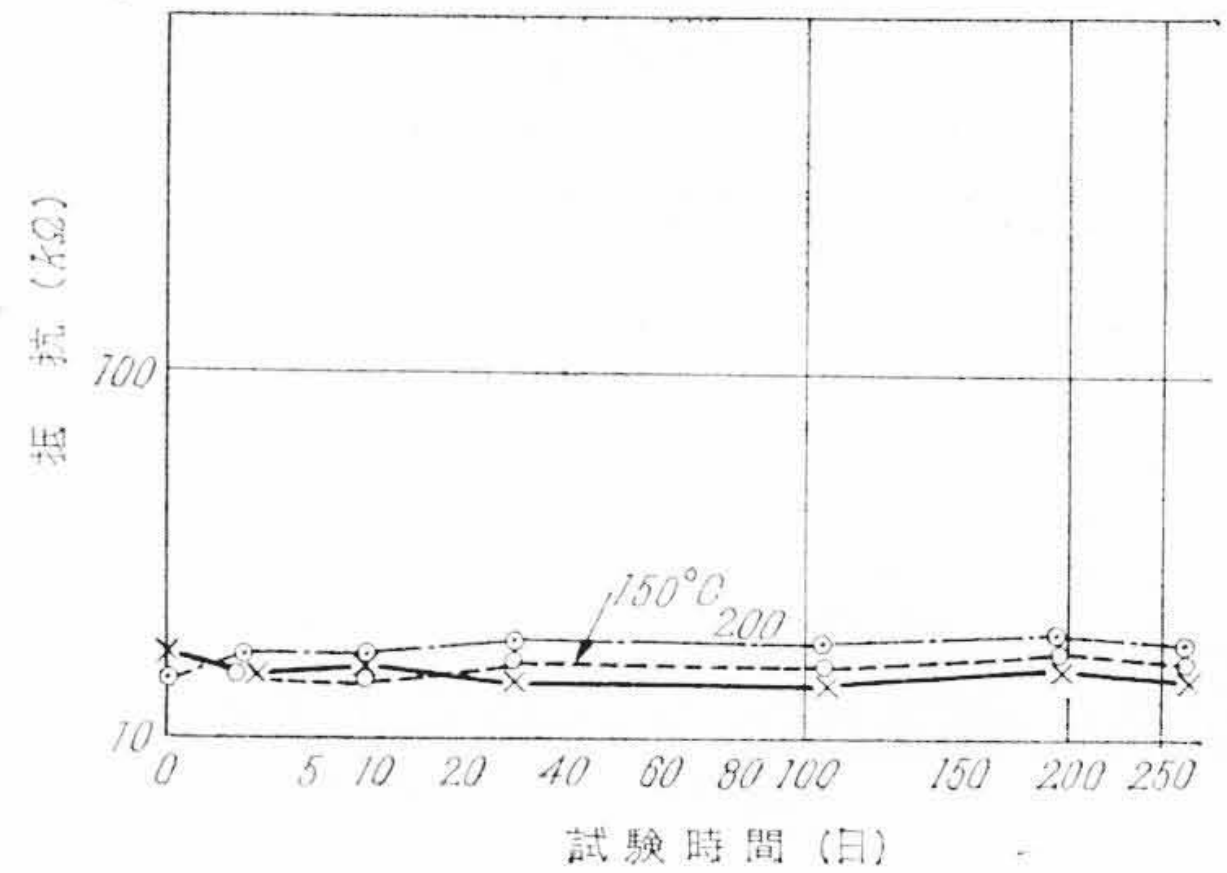
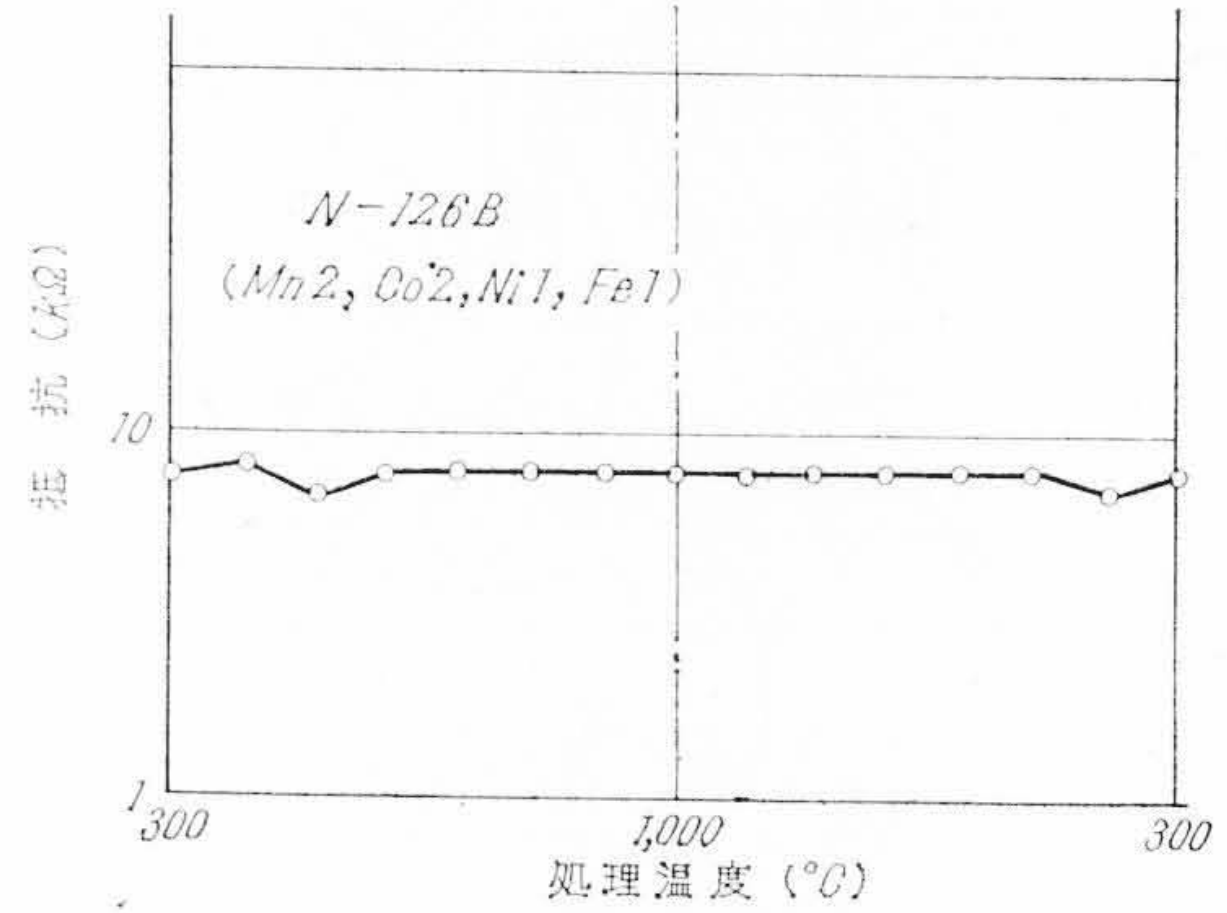


第 25 図 Mn-Fe-Ni-Cu 系安定度 (300-600-300°C)



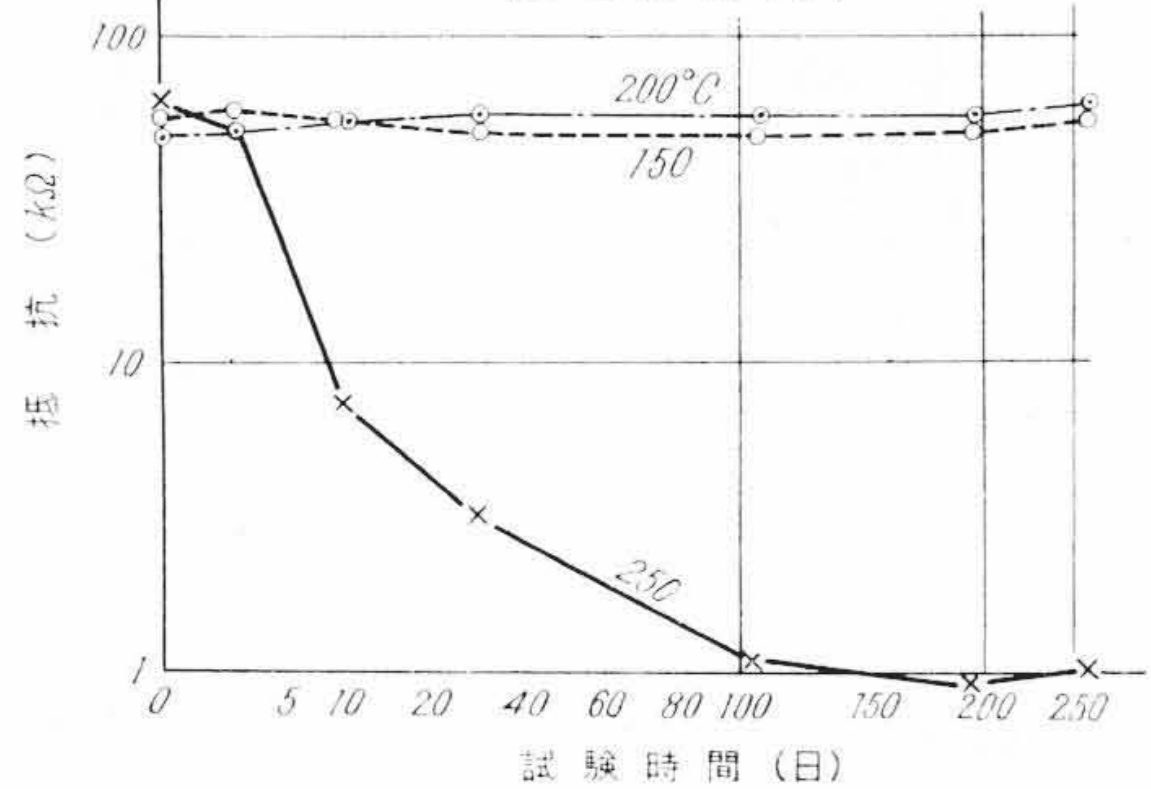
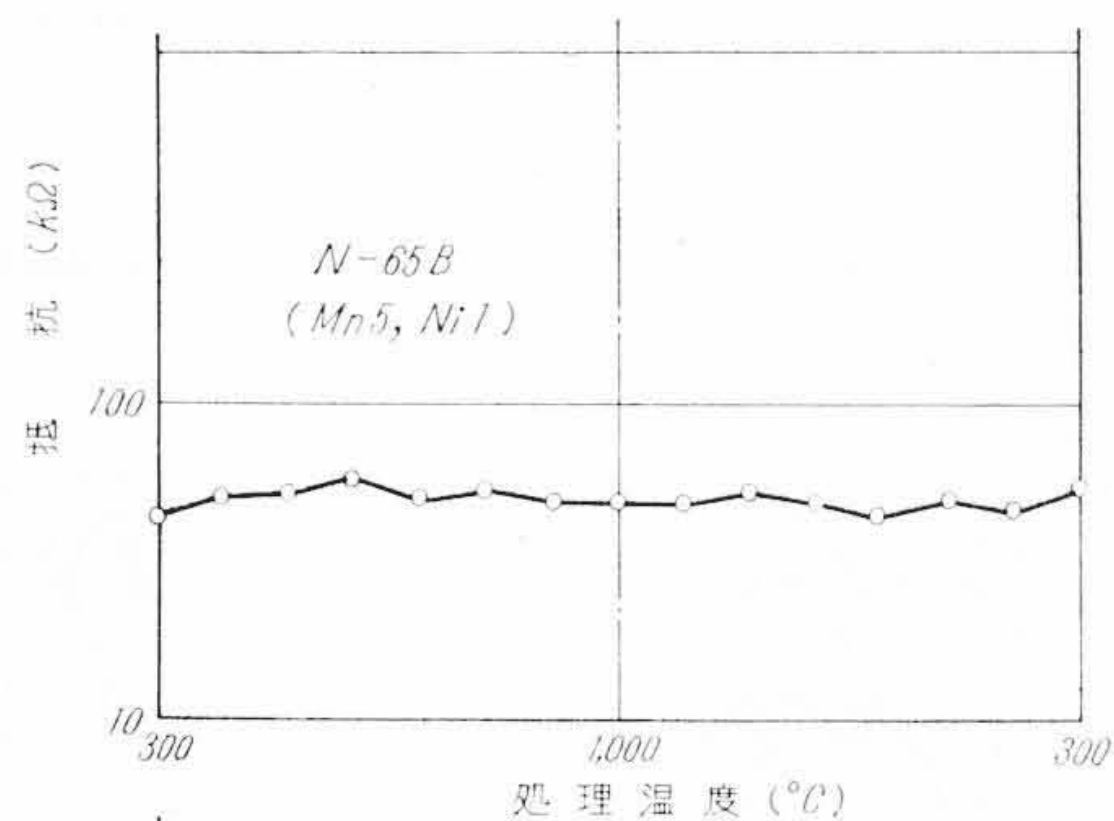
(変態速度が大きいので電気炉の自然冷却中に十分エージングされるもの)

第26図 変態と寿命の比較



(変態点がない材料)

第28図 変態と寿命の比較



(高温域にはないが、低温域に変態点がある材料)

第27図 変態と寿命の比較

第2表 測定の対象としたサーミスタ材料の組成

No.	Mn	Co	Ni	Fe	Cu	No.	Mn	Co	Ni	Fe	Cu
1		6				10	4		2		
2	4	2				11		2		4	
3	3	3				12	2	2		2	
4	2	4				13	2		2	2	
5	1	5				14		2	2	2	
6		5	1			15	3	2	1		
7		4	2			16	2	2	1	1	
8		3.5	2.5			17	2	2		1	1
9		3	3								

第3表 実験に用いた元素

	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	
2		(Li)*	(Be)						従来の材料
3		Na	(Mg)*	(Al)*	Si				

	0	I a	II a	III a b	IV b	V b	VI b	VII b	VIII	I b	II b	III a b	IV a	V a	VI a	VII a
4		K	(Ca)*		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			
5			(Sr)*		(Zr)		Mo					Ag	(Cd)		Sn	Sb
6			(Ba)*	(La)			W					Hg		(Pb)*	Bi	
7					Th											

ある。300-600-300°Cの温度域について安定度を求めたものであって、600°C以下で長時間エージングすれば安定化できる領域を知るのに役だつ。図中で0.05以内にある組成は安定化できるものである。すなわち変態によって生ずる抵抗変化がわずかであるか、または目だつた変態が生じないものである。

3.5 実際の寿命試験との関連

8箇月にわたって、各組成のビード形サーミスタの寿命試験を行なったが、だいたい上記の考え方には特殊の例外を除いて定性的な一致がみられた。第26図はCo 5, Ni 1の組成の材料によるもので150, 200, 250°Cの寿命試験での安定度は大きい。この材料は800~

1,000°Cに変態点があるが、その温度が比較的高く、変態速度も大きいので冷却過程で十分エージングが完了したものと思われる。第27図は300-1,000-300°Cの測定では十分な安定性が予想された材料であるが、400°C以下に変態点があったものと考えられ、250°Cでは大きい抵抗変化を生じた。第28図はMn 2, Co 2, Ni 1, Fe 1の組成のもので変態点もまったく認められず、実際の寿命試験を200°C

で1年間行なっても、抵抗変化は0.3%以下であった⁽¹⁹⁾。

4. 酸化物半導体に及ぼす不純物の影響

サーミスタの導電機構は前に述べたように、三つの考え方があがあるが、組成以外の不純物が混入する場合、この三者とも当然影響を受けることが予想される。この研究ではサーミスタの特性に及ぼす不純物の影響を実験的に見当づけるため企画したもので、Mn, Co, Ni, Fe, Cu系の中から代表的な2~4成分系材料について測定を行なった。

4.1 試料の製作

主成分となる材料は99.95%以上の純度である。対象とした不純物成分は、Na, Ca, Al, Siでこれの0.2, 1, 5 mol%を用いた。サーミスタの組成は第2表に示すものを用いた。試料は第1図の寸法のビード形サーミスタとして焼結した。

4.2 電気抵抗および B に及ぼす不純物の影響

特性の測定に用いた試料は2.1に述べたとおりである。Mn-Co 2成分系は第29図(a)~(b)に示す。この系ではCaの影響が一番大きく、電気抵抗、 B ともに下げる。次にSiの影響が大きい。しかしCo6は第29図(e)に示すように、すべての不純物が影響をもたらす。Co-Ni 2成分系は第29図(f)~(i)に示すが、この組成は配合比のわずかな変化が特性に大きな変化を与える領域であるために、不純物の影響も特に大きい。Co-Fe 2成分系は組成変化に伴う特性の変化は小さい領域であるが、Co-Ni系同様不純物の影響は大きい。Mn-Ni系に与える不純物の影響は B に対してはあまりないが、電気抵抗はNa, Alによって変化する。Mn, Co, Ni, Feの中の3成分系中Co-Ni-Fe系は不純物に敏感であるが、ほかの三者は鈍感である。この結果を第29図(1)~(o)に示す。

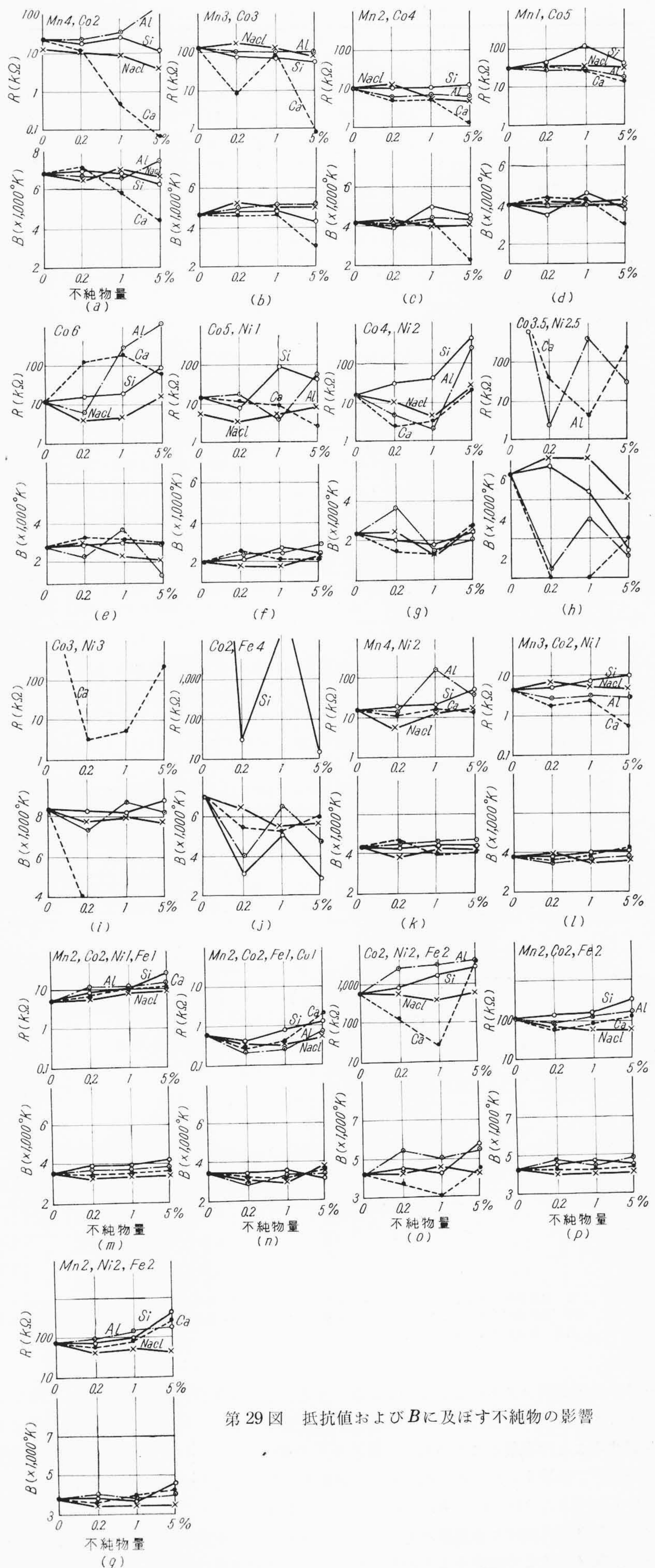
Mn-Co-Ni-Fe および Mn-Co-Fe-Cu 4成分酸化物は、これまでの2~3成分系に比較して不純物の影響を受けにくい。

これらの結果を総括して次の結論が得られる。

(1) 2成分系より3成分系のほうが不純物に鈍感である。(2) 一般に高温で安定なものは不純物に鈍感である。(3) 組成が同じ系統のものは同じ傾向の影響を受ける。(4) 材料の組成によって、影響を受けやすいものとそうでないものとは明らかに異なる。(5) Mnを含まない材料は不純物に敏感である。(6) しかしMnが多すぎても敏感になるので、全体を6としてMn2の領域が最もよい。(7) 組成のわずかな変化で、特性が大きく変わる領域は不純物の影響を受けやすい。

5. Mn, Co, Ni, Fe, Cu 以外の酸化物を1成分とする2成分系酸化物

サーミスタ材料としては、従来Mn-Co-Ni⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁴⁾系、Cr-Ti⁽¹²⁾系酸化物が実用されているにすぎなかったが、最近各種起動器や温度補償にサーミスタが使用されるようになり、大形のディスク、ロッド形サーミスタが大量に使われた。これらの大形サ



第29図 抵抗値および B に及ぼす不純物の影響

第4表 Mn, Co, Ni, Fe, Cu 以外の金属酸化物を1成分とする2成分系酸化物の特性

		Li			Be			Na			Mg			Al			Si			Ca					
		焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B			
Mn	5/6	1,200	184K	4,300	1,200	300M	N	900	○520	2,280	1,100	○225K	3,650	1,250	85K	3,740	1,050	× 56M	5,050	1,200	>100M	1,108			
	4/6	1,200	47K	2,320	1,200	○ 44M	3,200	1,150	36K	2,990	1,200	○ 19M	4,130	1,200	490K	4,210	1,000	× 45M	4,460	1,200	151				
Co	5/6	1,200	113	1,380	1,100	○5.9K	1,950	1,100	○7.2K	4,060	1,100	○1.9K	2,800	1,150	100K	3,125	1,100	3.0M	1,480	1,200	1.8K	3,540			
	4/6	1,200	415	1,868	1,150	× 40K	2,410	1,000	8.0	0	1,200	295K	3,190	1,200	1.1M		1,050	7.5M	3,380	1,150	1.3				
Ni	5/6	1,200	82	2,895	1,150	×140K	2,080	1,050	○690K	5,140	1,200	80M		1,250	100K	3,320	850	420K	3,380						
	4/6	850	2.9	1,353	1,100	15M		1,000	○107K	3,780	1,250	250M		1,250	85K	3,390	1,200	340M	N						
Fe	5/6	1,150	71K	1,996	1,150	× 14M	2,190				1,150	24M		1,200	830	3,330	1,150	×230M	2,930	1,150	309K	3,490			
	4/6	850	630K	451	1,050	140M	2,780				1,100	22M	3,490	1,200	65K	2,250	900	× 14M	N	1,050	>100M				
Cu	5/6	850	11	1,255	900	×5.6K	2,600				1,050	1.1M	2,440	1,000	270K	3,610	850	× 15M	3,640	850	5	1,764			
	4/6	900	65K		1,000	×1.2M	2,940				1,050	280K	3,710	850	150K		900	○440M	3,870	850	64		2,705		
		Ti			V			Cr			Zn			Sr			Zr			Mo					
		焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B			
Mn	5/6	1,000	76K	3,640	1,000	>100M		1,100	200	2,410	1,200	>100M		1,200	980	2,675	1,150	4.3M	2,070	900	260K	3,410			
	4/6	1,250	142K	3,990	950	>100M		1,100	10K	3,350	1,200	700K		1,200	76K	2,985	1,100	5.8M	5,280	950	>100M		×		
Co	5/6	1,200	607K		1,050	154K	3,480	1,200	60K		1,200	132K	2,895	1,200	4.7	930	1,100	2.4K	3,320						
	4/6	1,200	>100M		1,000	611		1,150	33K	3,090	1,150	63K	2,435	1,150	0.73	1,480	1,150	150K	2,650						
Ni	5/6	1,200	436K		1,200	4.3M		1,200	520K	2,960	1,200	68M		1,150			1,200	17M	N						
	4/6	1,200	>100M		1,200	58K		1,200	720K	3,080	1,200	>100M				900	530K								
Fe	5/6	1,250	52K	2,124	800	53K	3,610	1,100	53M	4,460	1,150	209	2,675	1,150	440K		1,050	45M		950	4.8	2,285			
	4/6	1,250	13K	2,510	800	260K	3,890	1,150	400K	2,800	1,200	31K	1,984	1,150	4.8K	3,315	1,100	2.1M	3,680	900	216		2,545		
Cu	5/6	750	4.5K	2,125	750	2.7K	3,090	1,050	120K	3,170	1,000	177K	3,255	800	5.7	2,510	1,000	62K	3,050	850	162K	4,155			
	4/6	850	330K		700	2.5K		850	1.6M	3,350	950	21K	1,030	800	6.8	2,510	1,000	150M	N	750	>100M		×		
		Cd			Sn			Sb			Ba			La			W			Pb			Th		
		焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B	焼結 温度	比抵抗	B
Mn	5/6	1,150	3.0M	1,660	1,050	3.6M	2,770	1,200	740K	3,910	1,050	1.0K	2,970	1,200	79	2,160	1,300	180K	3,990	850	219	2,895	1,200	>100M	×
	4/6	1,100	300M		1,200	230K	1,160	1,150	64M		1,050	11K	3,320	1,200	153	2,254	1,250	1.25M		800	461	2,445	1,200	>100M	×
Co	5/6	1,100	1.3K	2,650	1,300	111K	2,090	1,150	380K	5,730	1,000	7.2	1,240	1,250	51K	2,640	1,200	191K	2,143	800	45K	1,867	1,300	650K	3,290
	4/6	1,100	1.2K	2,600	1,250	6.1M		1,150	12M	4,930	1,050		m	1,150	97	1,642	1,200	845K	×	750	24K	1,848	1,250	>100M	×
Ni	5/6	1,050	420K	3,740	1,200	64K	2,020	1,150	>100M		1,000	24K	2,150	1,200	1.6K	3,350	1,200	100K	2,625	850	430K		1,150	53K	3,400
	4/6	1,150	920K	4,010	1,200	121K		1,200	>100M	3,120	1,100	110K	3,550	1,200	40	1,270	1,150	111K	4,025	850	>100M		1,200	>100M	×
Fe	5/6	1,050	8.6M		1,200	83K	2,140	1,050		M	1,050	900K	2,360	1,200	433	3,190	800	56K	4,055	850	>100M		1,200	1.6K	3,575
	4/6	1,100	2.5M	2,730	1,200	650		1,200	34M	3,870	1,100	100M		1,200	1.23	×	800	109K	2,770	750	>100M		1,200	2.6K	2,670
Cu	5/6	1,000	110K	4,370	1,050	157K	3,060	1,050	2.6M	2,110	800	1.3M	2,700	850	366	1,880	800	251K		700	4.1K	3,210	1,200	68K	3,025
	4/6	850	200	2,700	850	120K	1,016	1,000	2.6K	2,250	850	240K	2,770	850	9.7	1,836	850	250K	3,610	800	>100M		1,200	480K	1,903

第5表 測定結果の一覧表

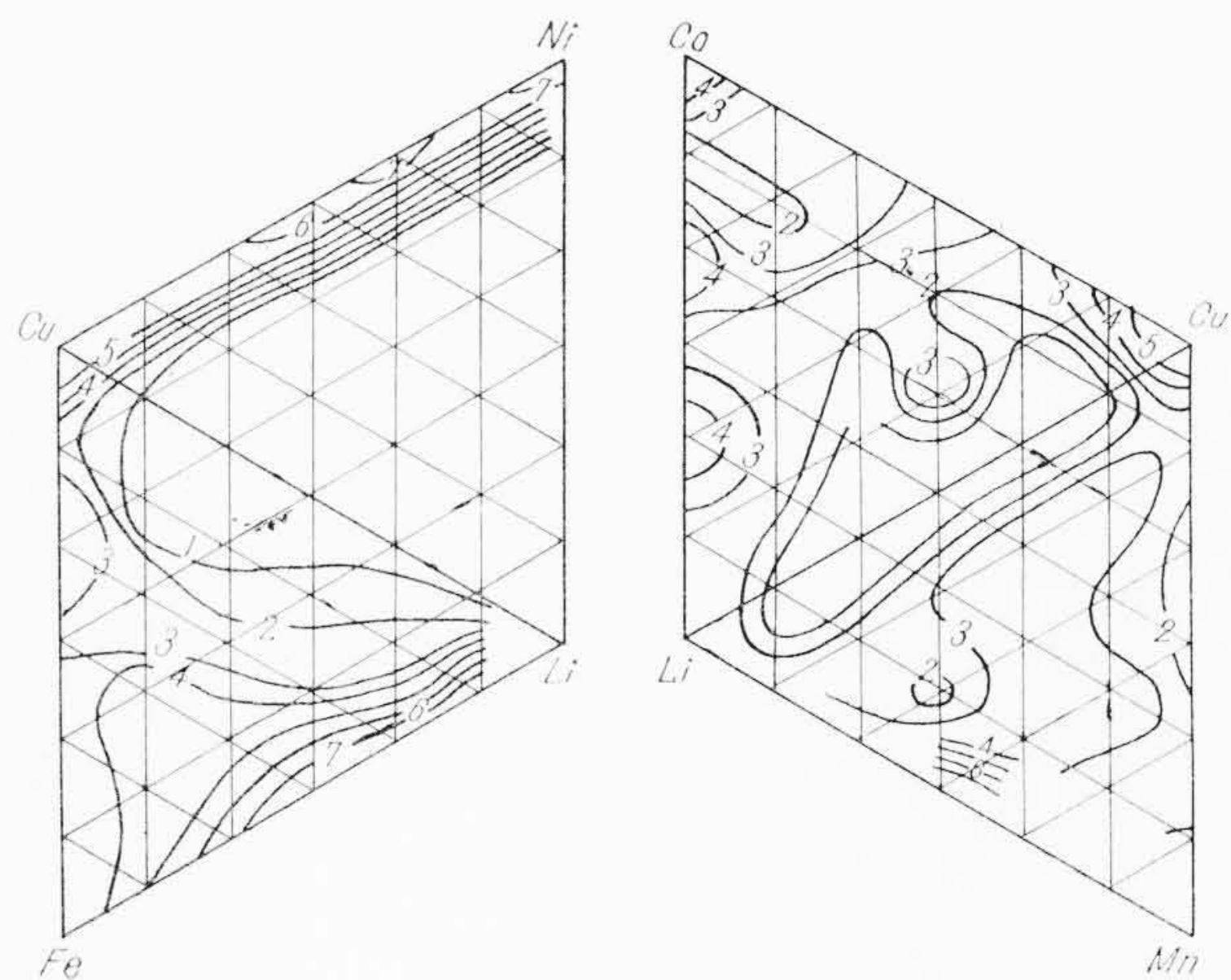
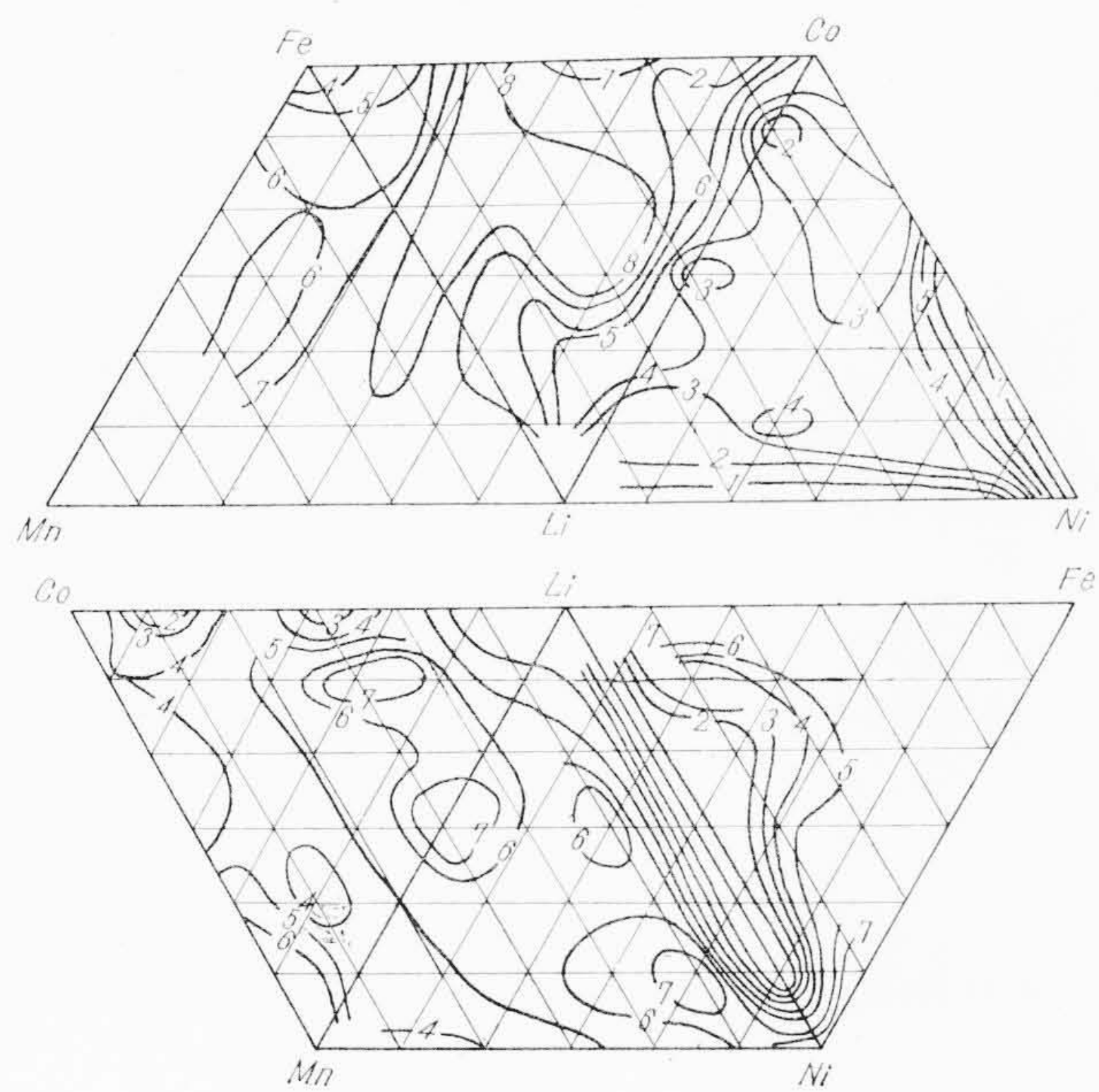
		Li	Be	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Zn	Sr	Zr	Mo	Cd	Sn	Sb	Ba	La	W	Pb	Th
Mn	5/6	○	HR N	●	LB		×	HR		HR	○	HR	○	LB	HR	LB		×	HR			●	HR
	4/6	○	HR N		○	○	HR ×	LR		HR	○			HB	HR	HR ※		HR ※	LB ●	○		●	HR
Co	5/6	○	●	○	●		LB	○			※		LR ○	○	△	○		○	LR ●			●	
	4/6	○	N B=0	LR		HR	HR ※		HR		×		LR ○	○	△	○	HR	○	m ●	○		●	HR
Ni	5/6	LR ○	HR	○	HR ※	×		△	×			HR		HR N	△	○	×	HR	HR ×	○		×	
	4/6	LR ○	HR ※	HB ●	HR ※	×	HR ※	△	×	×	×	HR	△		△	HR	×	LB ×	×	○	×	HR	HR
Fe	5/6		HR	△	HR ※	●	HR N		V	○	○	V		※	HR	HR ※	V		×	V		HR	V
	4/6		HR	△	HR	●	HR N	HR	V		×	V		×	HR	×	V	○	HR ×		○	HR	V
Cu	5/6		×	△	HR ※			LR ○		×	HR	V	LR ○		□	○		HR ×	m		×		○
	4/6		HR ×	△				LR ○		×	○	V	LR ○	HR N	□	LR ○			m	LR	×		○

N 温度特性が異状, ● サーミスタに相当, ○ これに準ずるもの, × 抵抗の経年変化が大きい, △ 潮解・風解する, ※ 測定中に抵抗変化がある
□ 単結晶になるもの, V バリスタの性質を持つもの, m 焼結中溶融した, HR 比抵抗が10 MΩ-cm以上, LR 比抵抗が100 Ω-cm以下
HB 抵抗に比べてBが高い, LB 抵抗に比べてBが低い

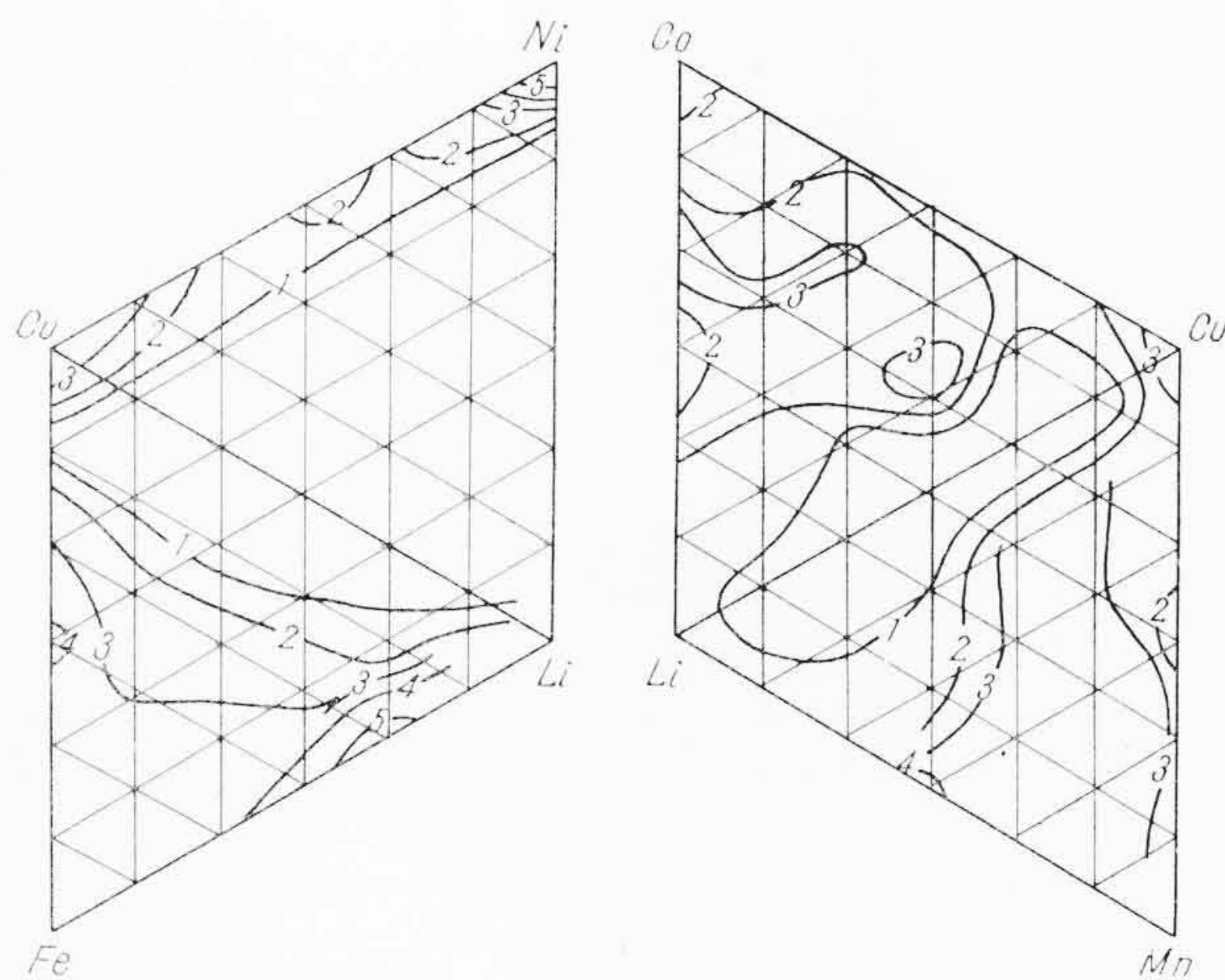
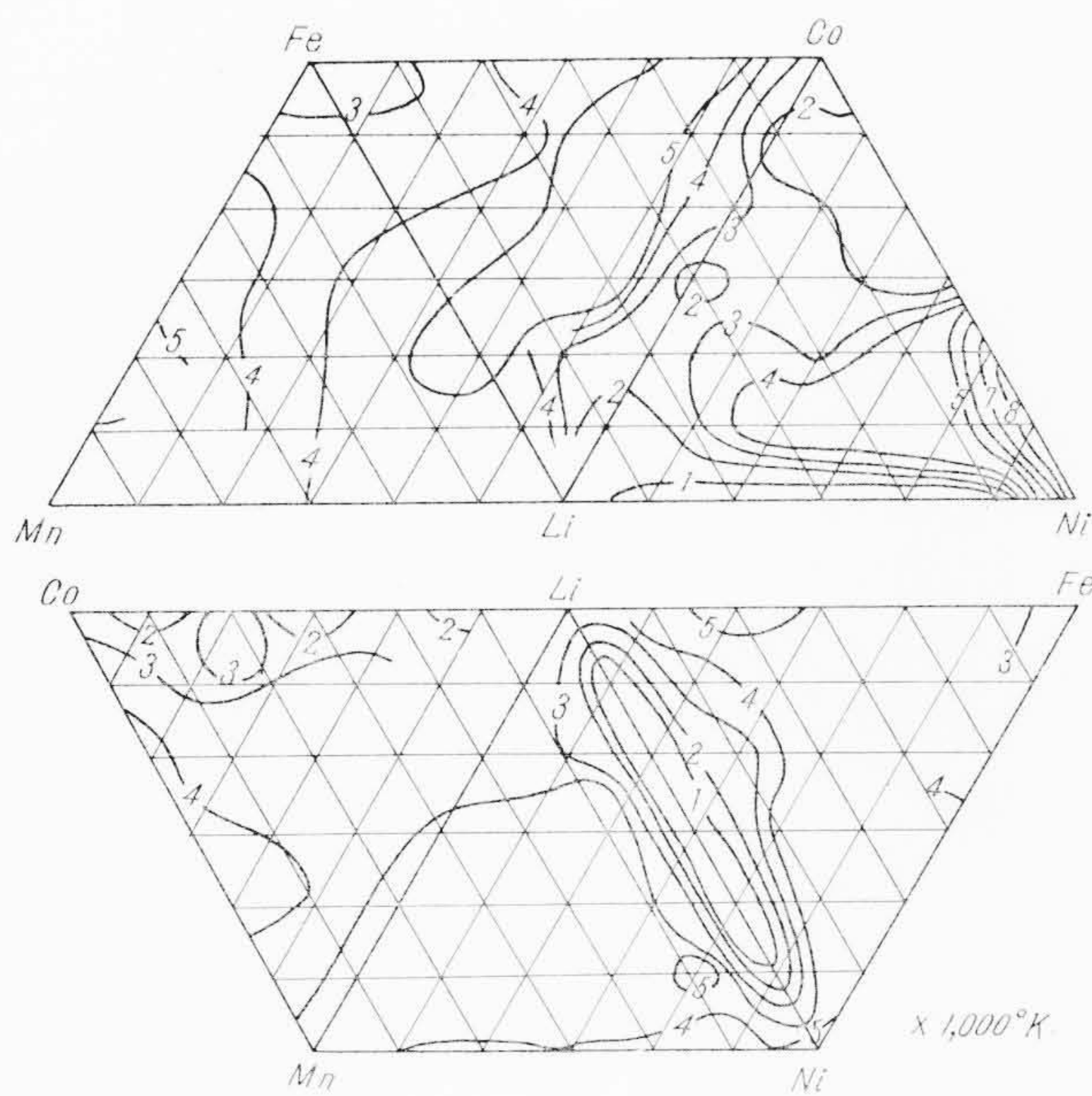
ーミスタは材料コストの安いものを必要とする。また使用分野が広まるにつれて種々の要求がでてくる。これらに対して新しい材料を開発することは重要なことであり、最近多くの研究がなされてきた^{(31)~(33)}。筆者もこれらの目的に対し、新材料を開発するため従来用いられてきた Mn, Co, Ni, Fe, Cu の一つを1成分とし、そのほかに第3表に掲げた金属酸化物の一つを1成分とする実験を行なった。第4表はその結果をまとめたものである。焼結温度は組成に

よって異なるので、最適条件をならべた。 ρ_{20} の後にK, MとあるのはKΩ-cm, MΩ-cmを意味する。またBは0~50℃のBを示してある。×印は電気抵抗の経時変化が大きいもの、○印は経時変化が少なくサーミスタとして役だつもの、△印は焼結後潮解するもの、mは焼結中融けたものである。またNは温度特性が異状なものである。

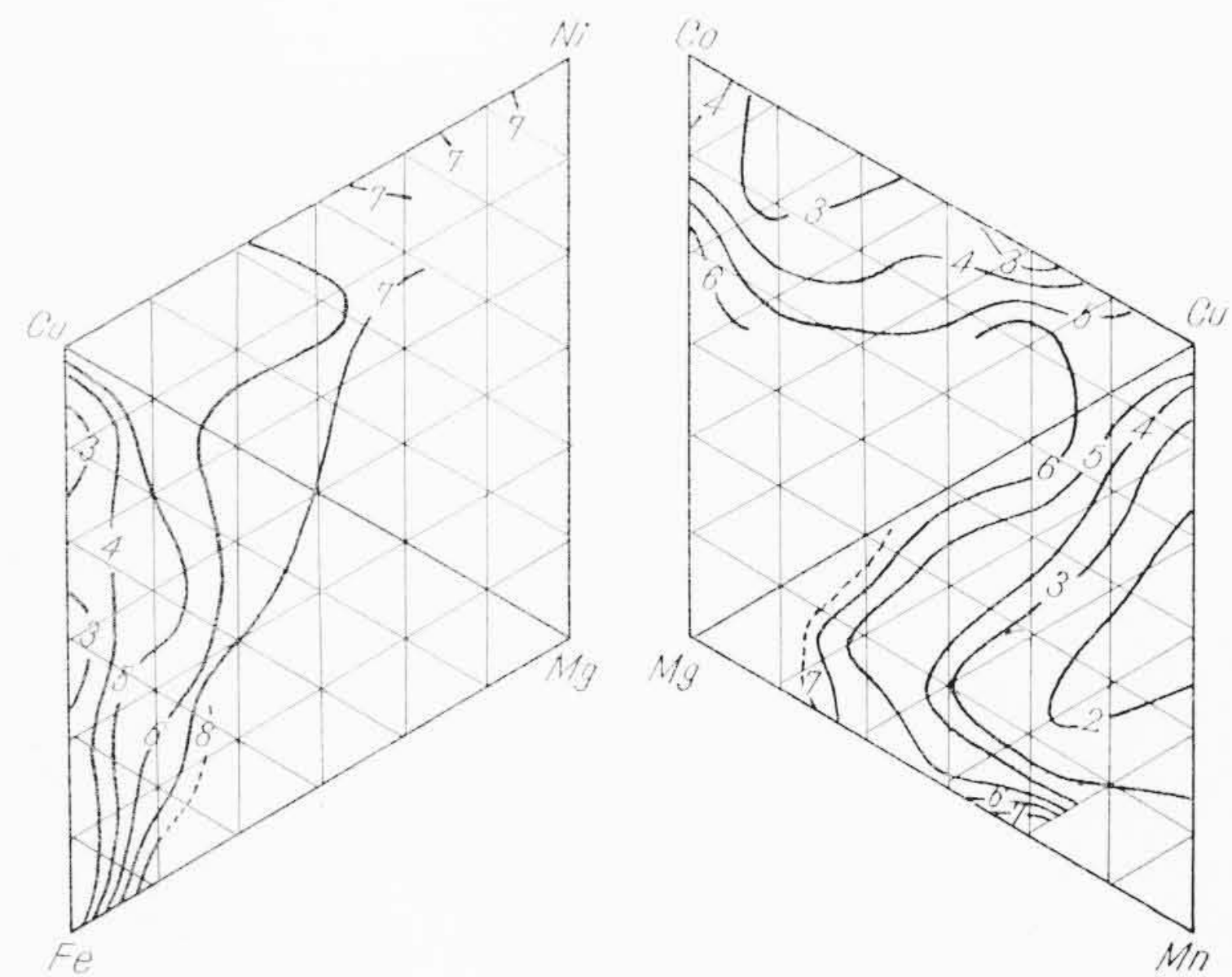
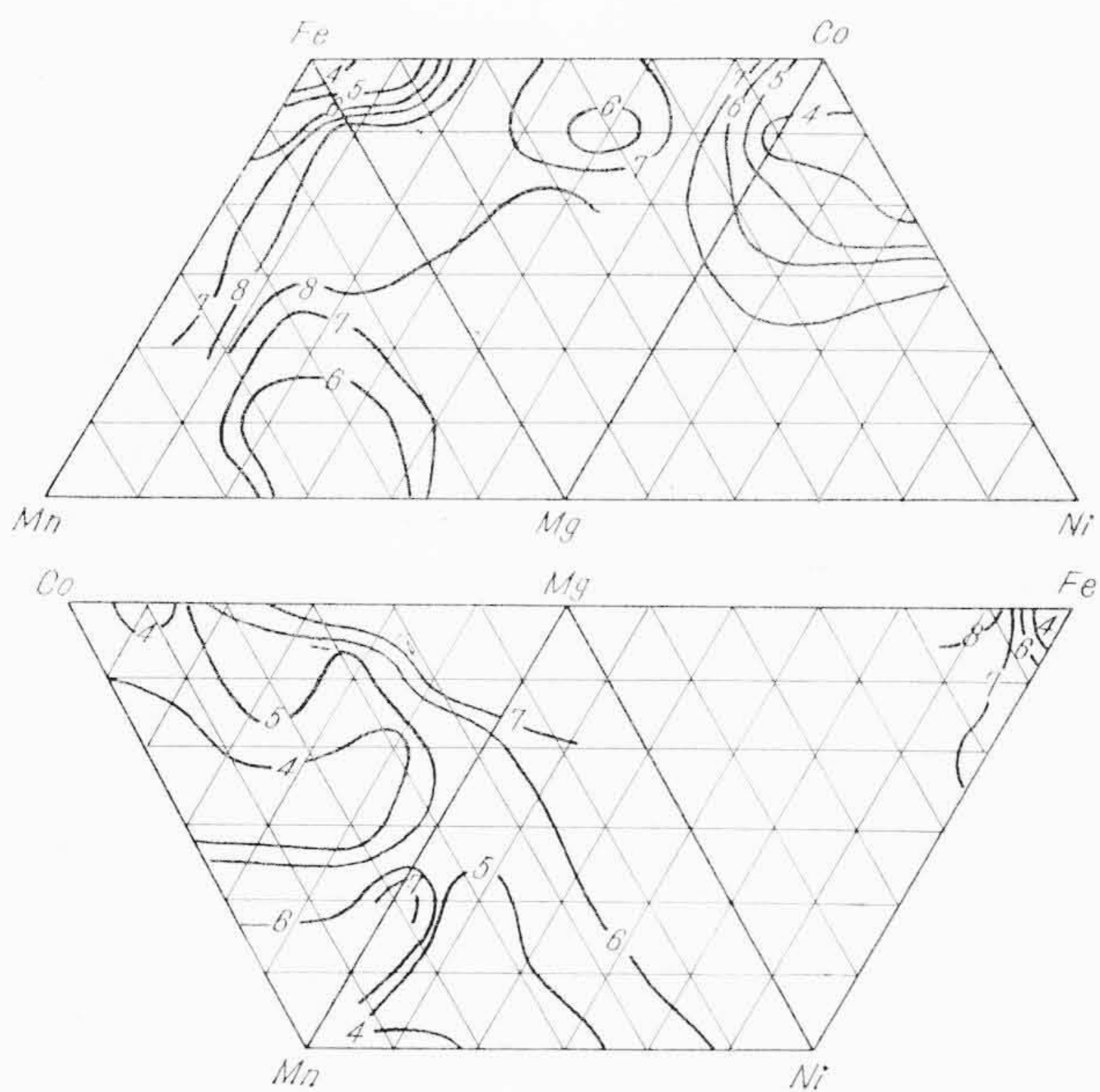
この結果より Mn, Co, Ni, Fe, Cu 以外の金属酸化物を1成分



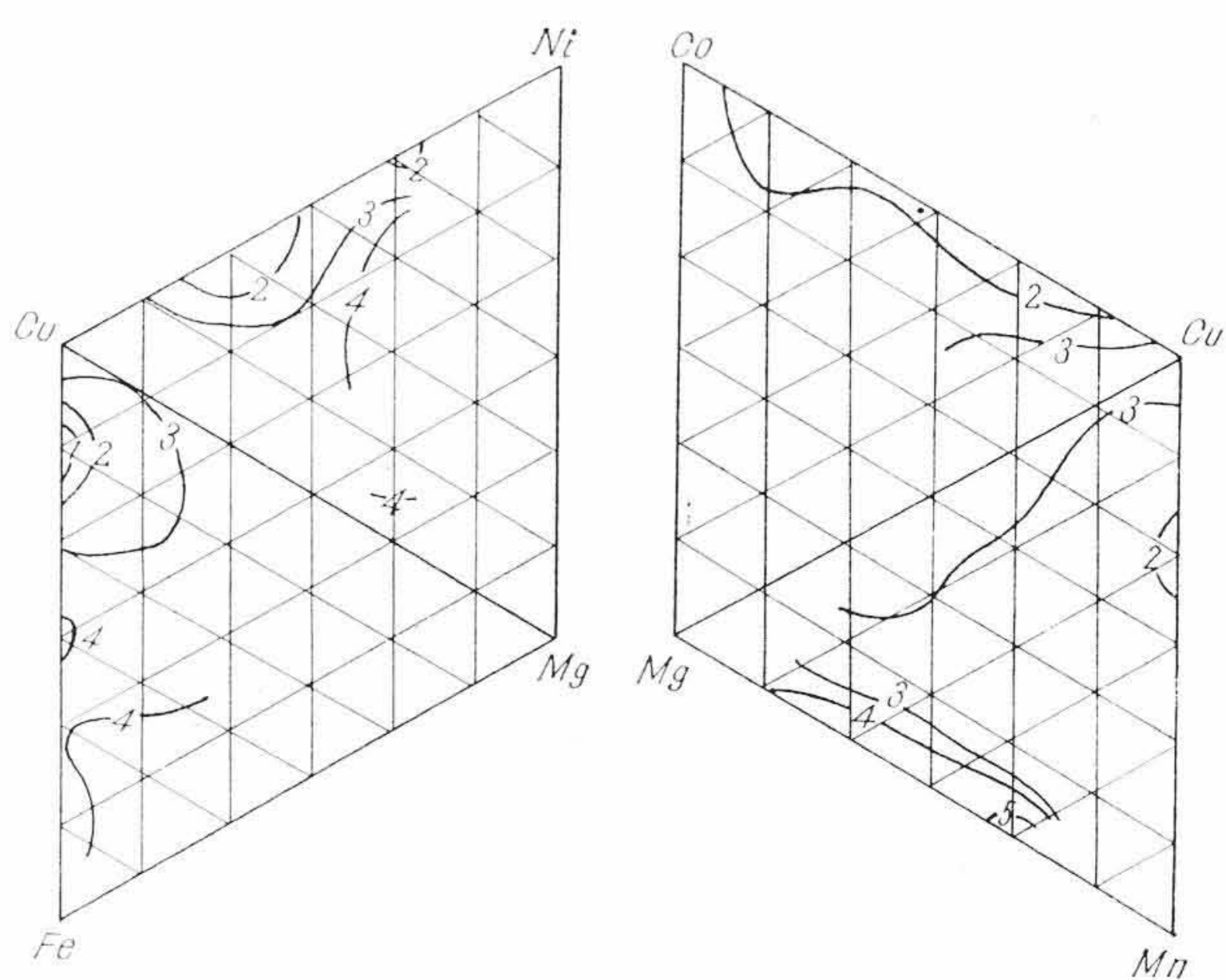
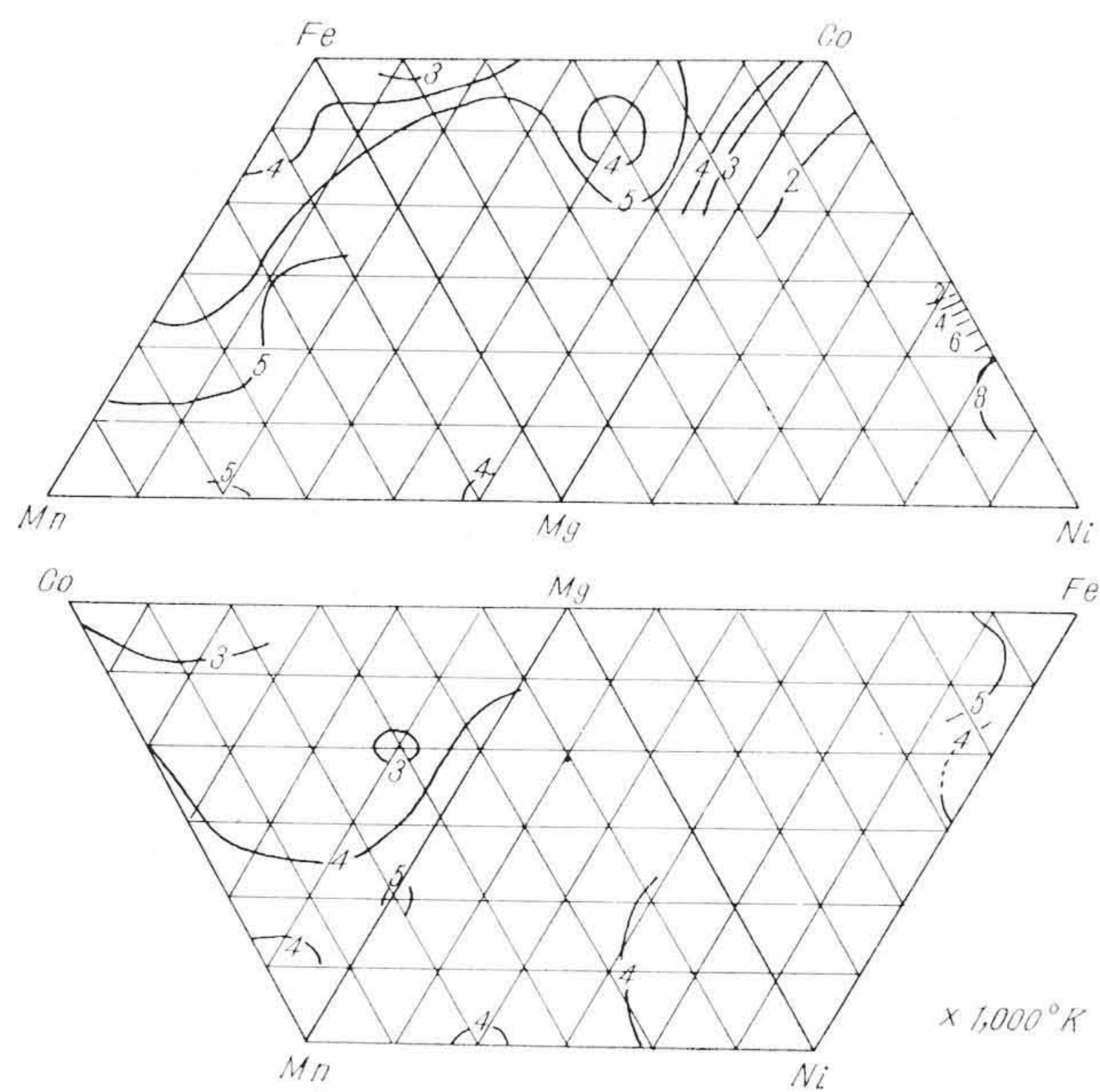
第 30 図 (a) Li-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 $\log_{10} \rho_{20}$



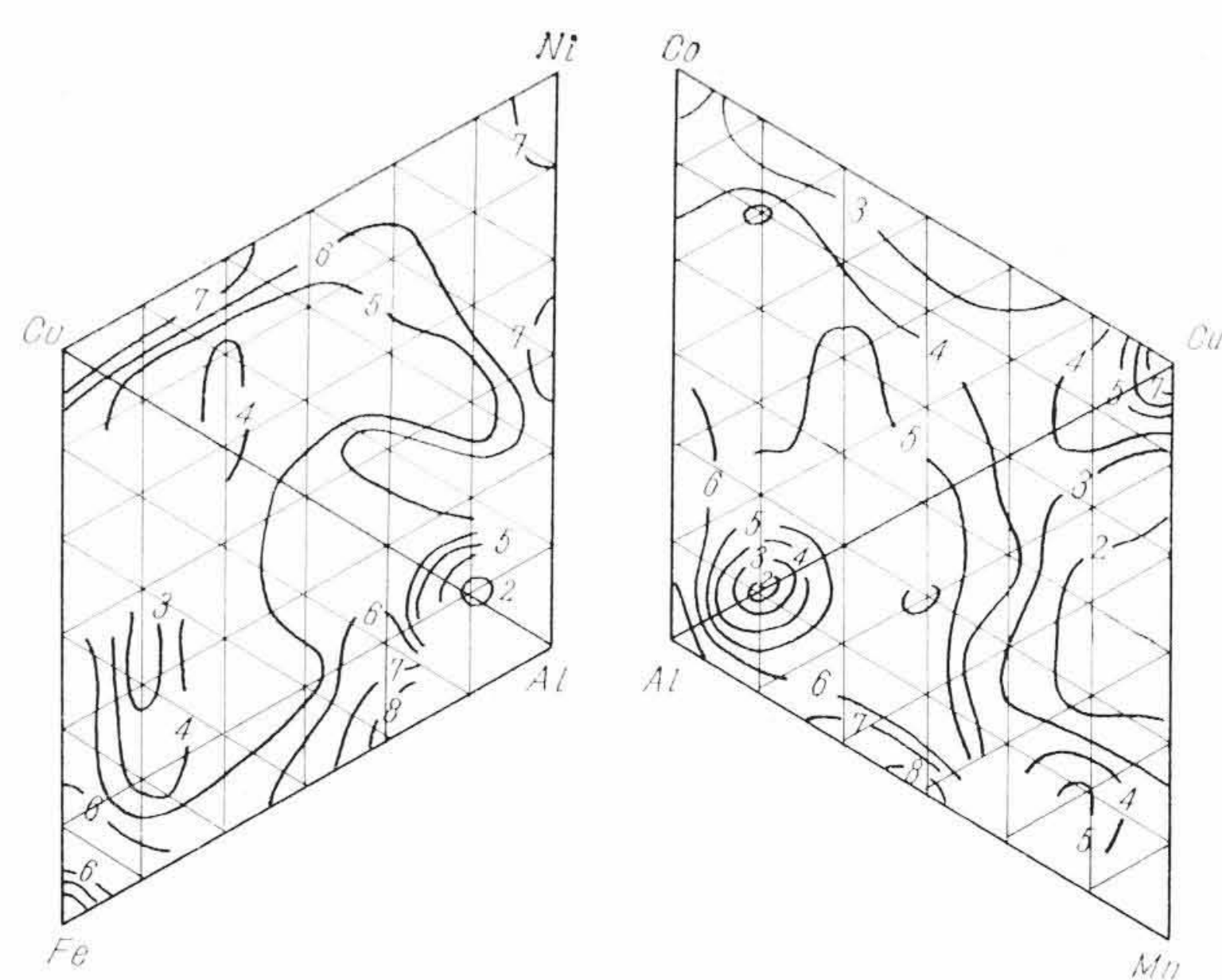
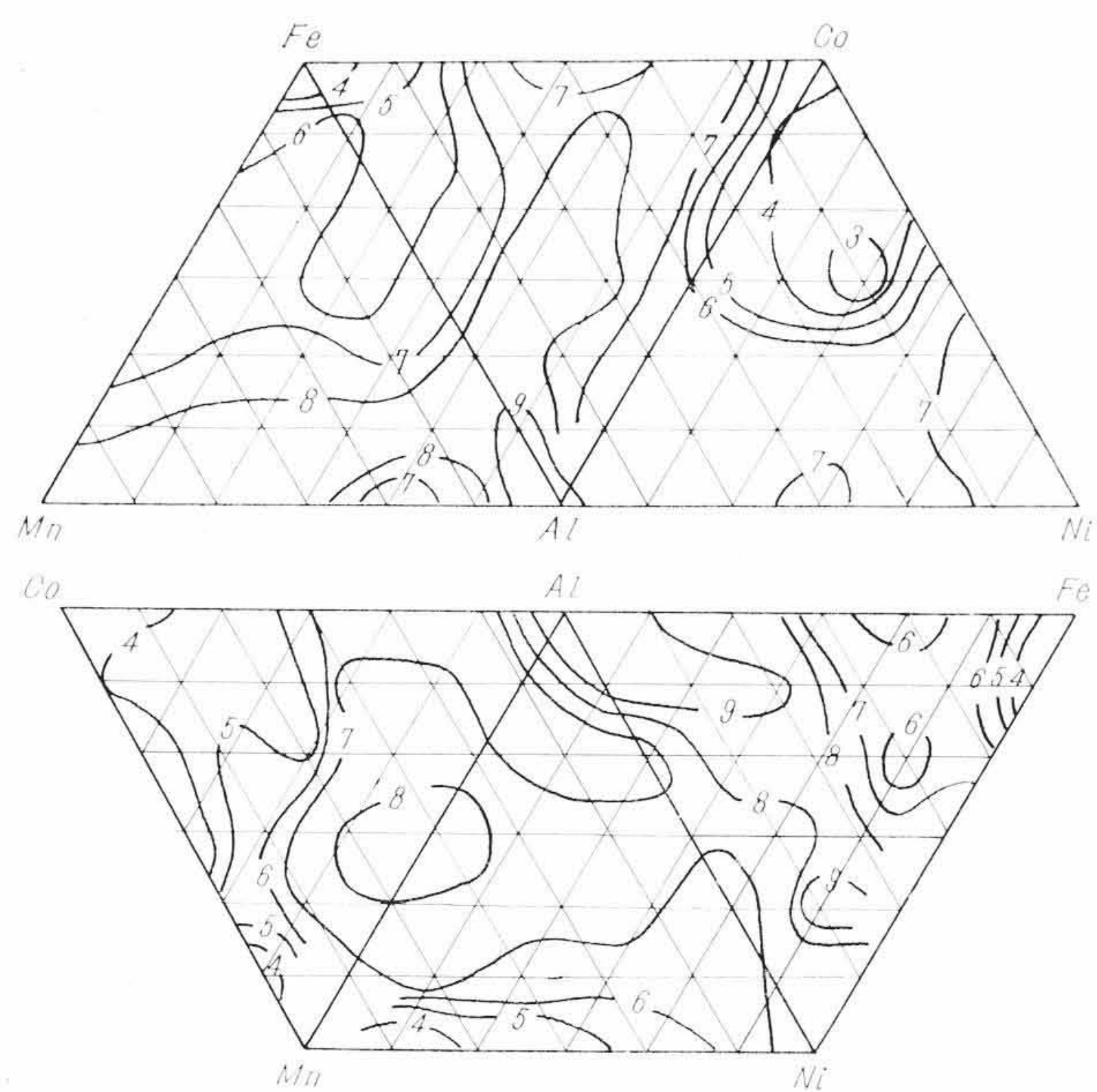
第 30 図 (b) Li-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 B



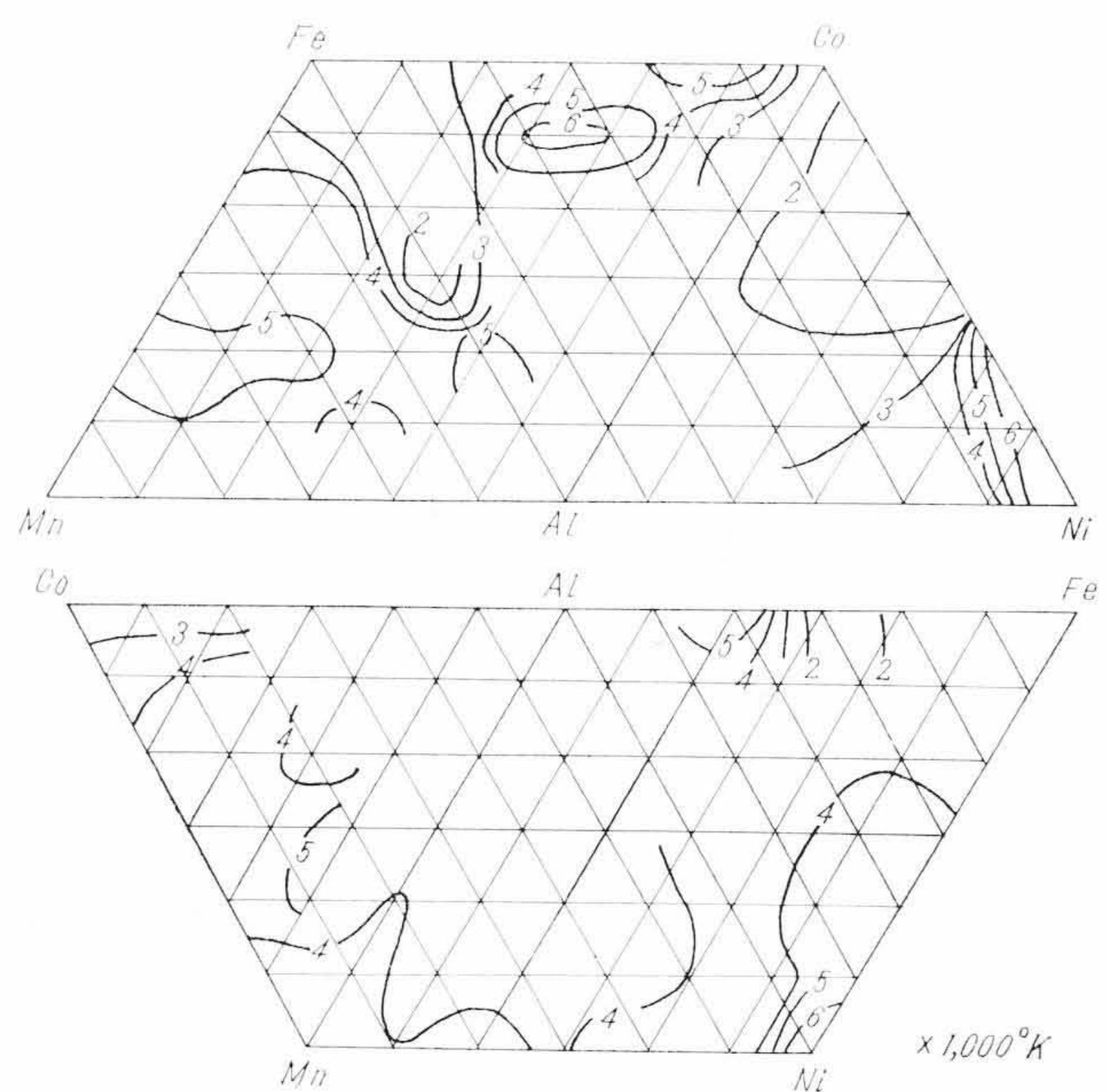
第 31 図 (a) Mg-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 $\log_{10} \rho_{20}$



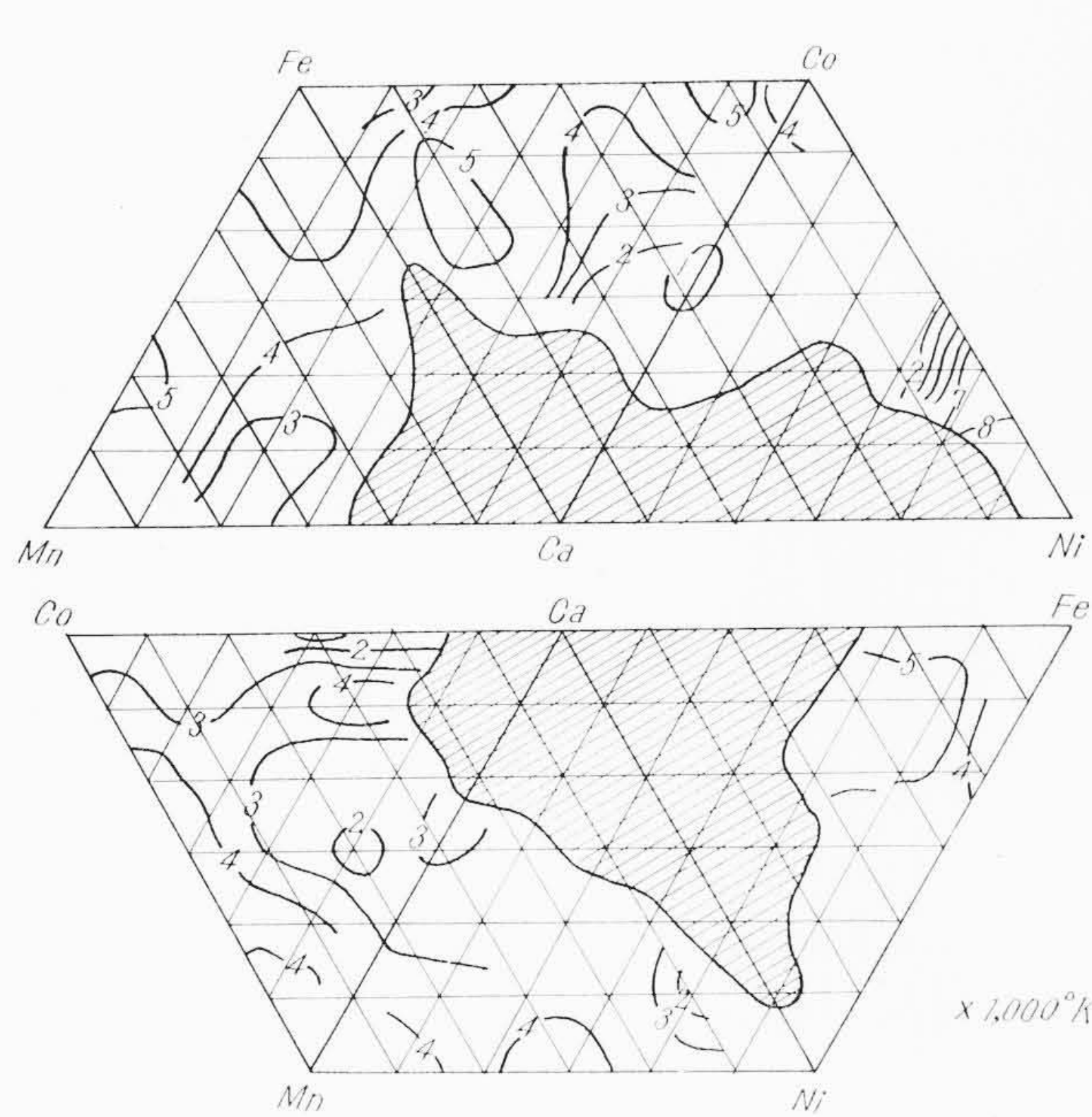
第31図(b) Mg-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu)系B



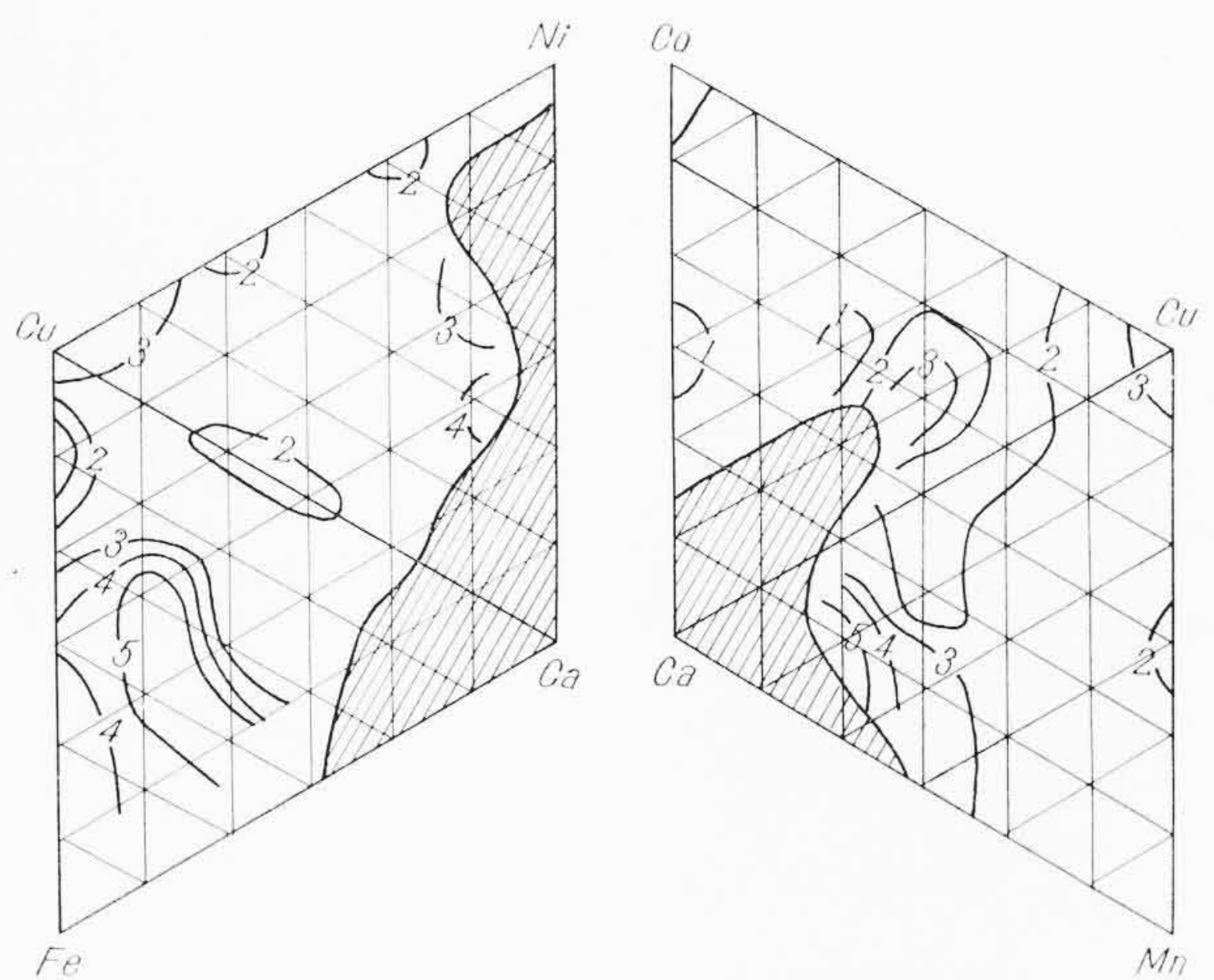
第32図(a) Al-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu)系 $\log_{10} \rho_{20}$



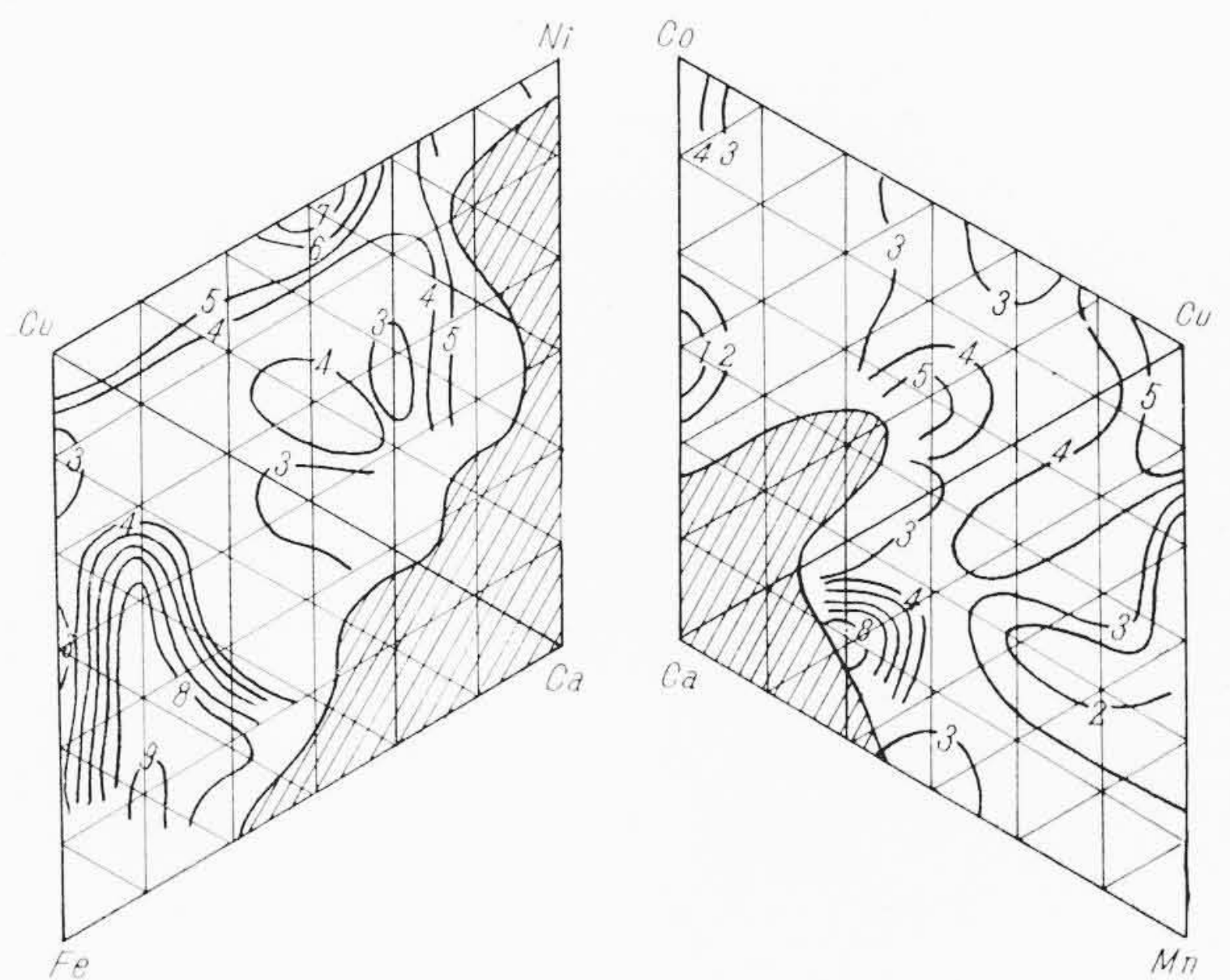
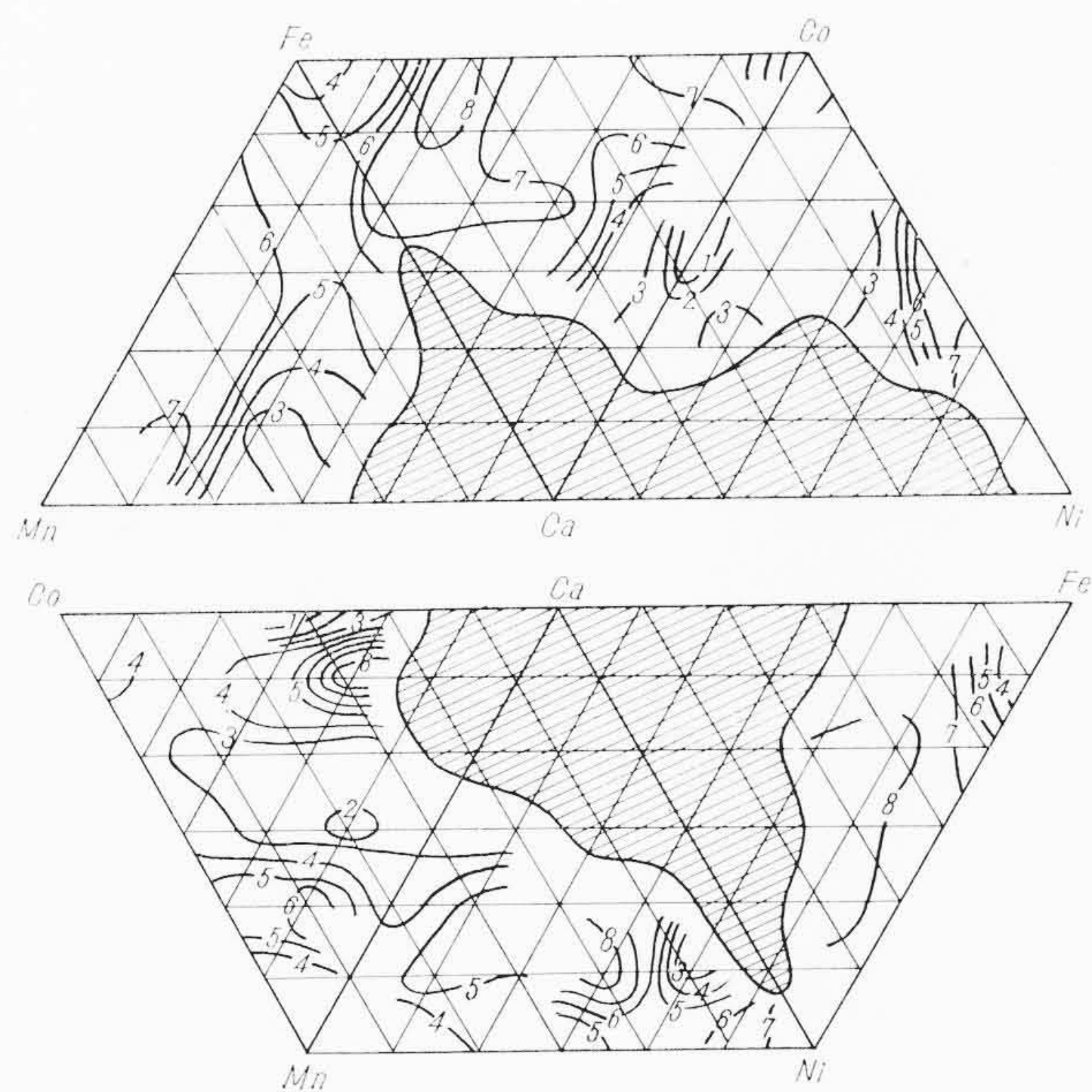
第32図(b) Al-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu)系B



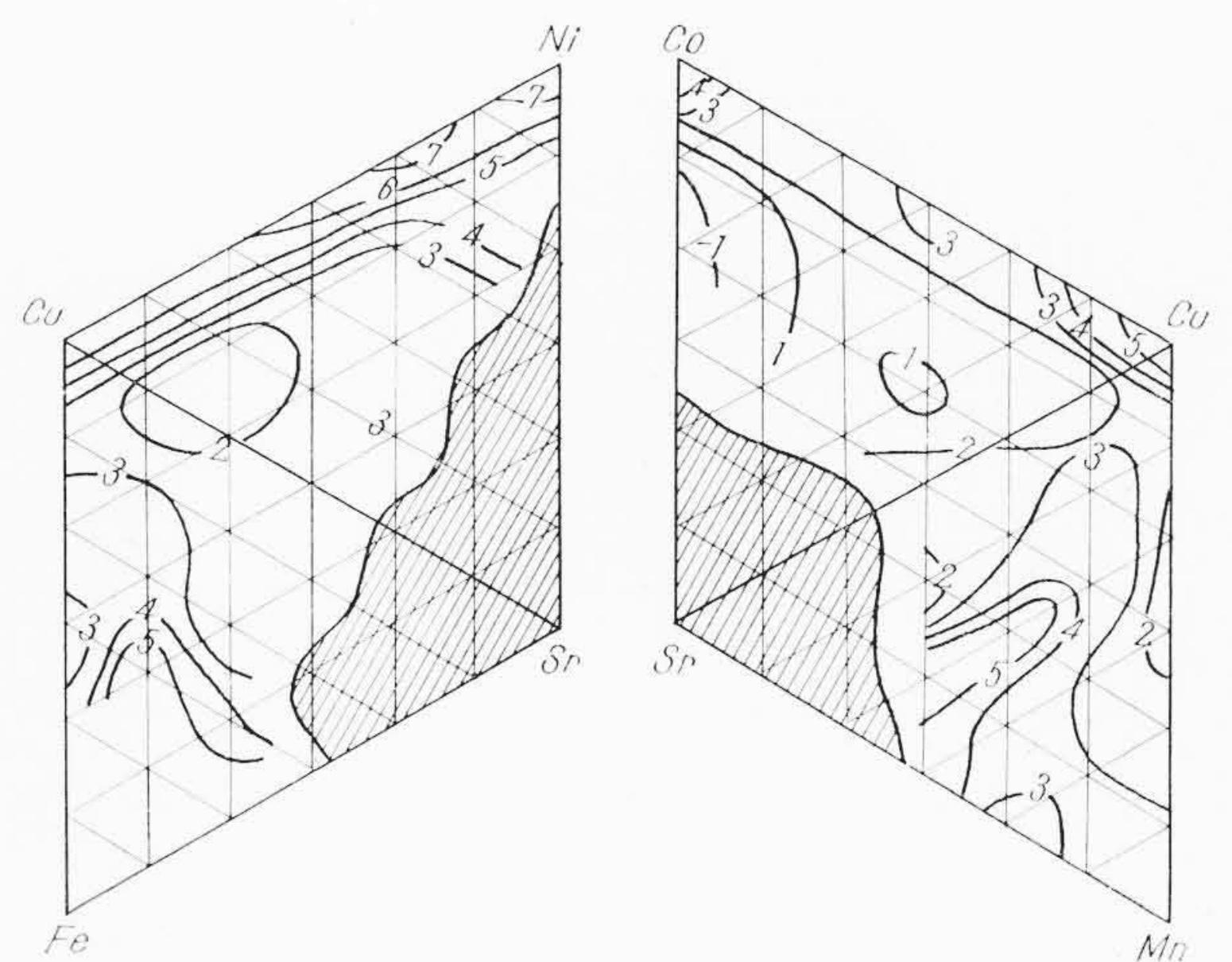
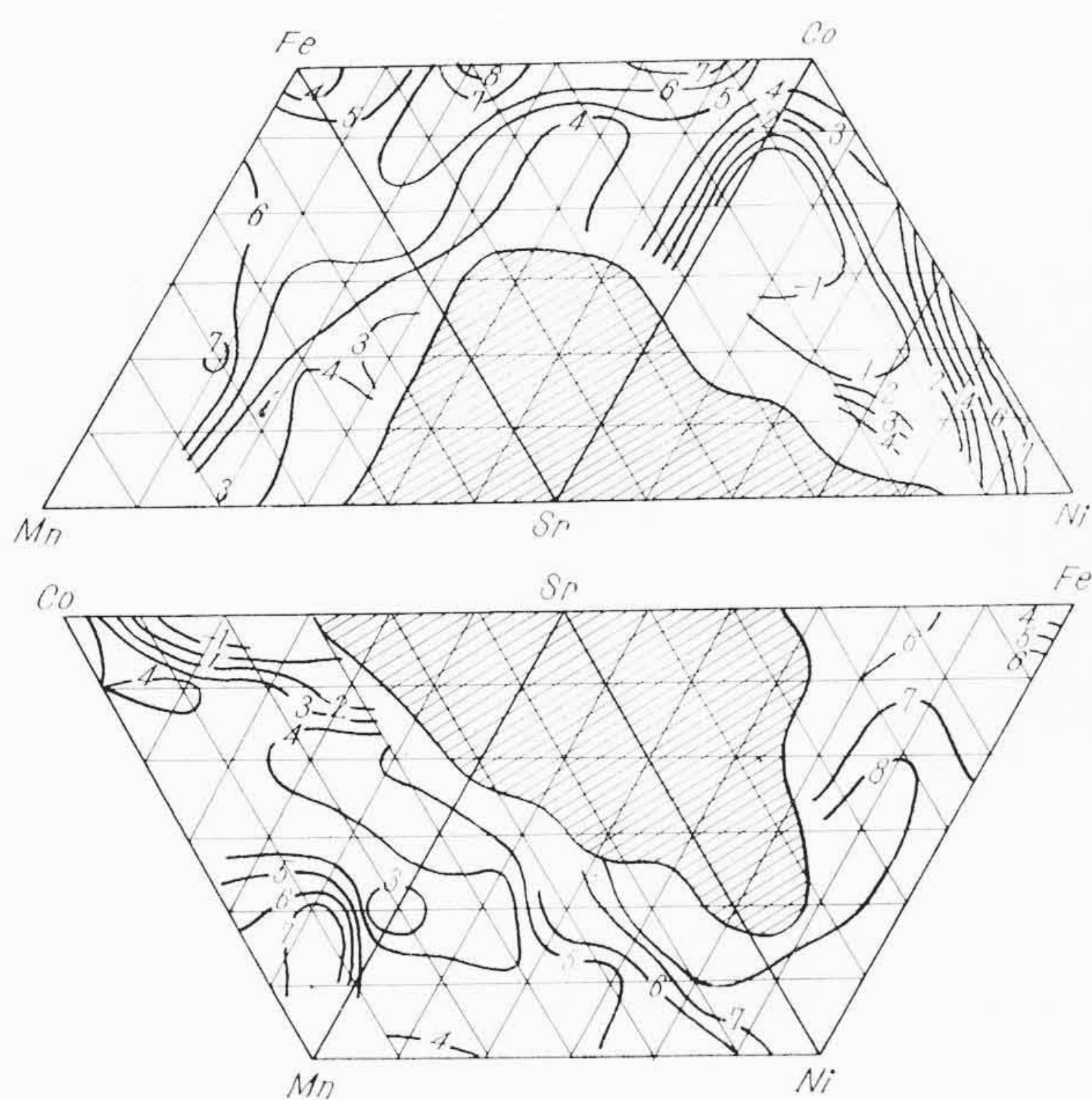
$\times 1,000^\circ K$



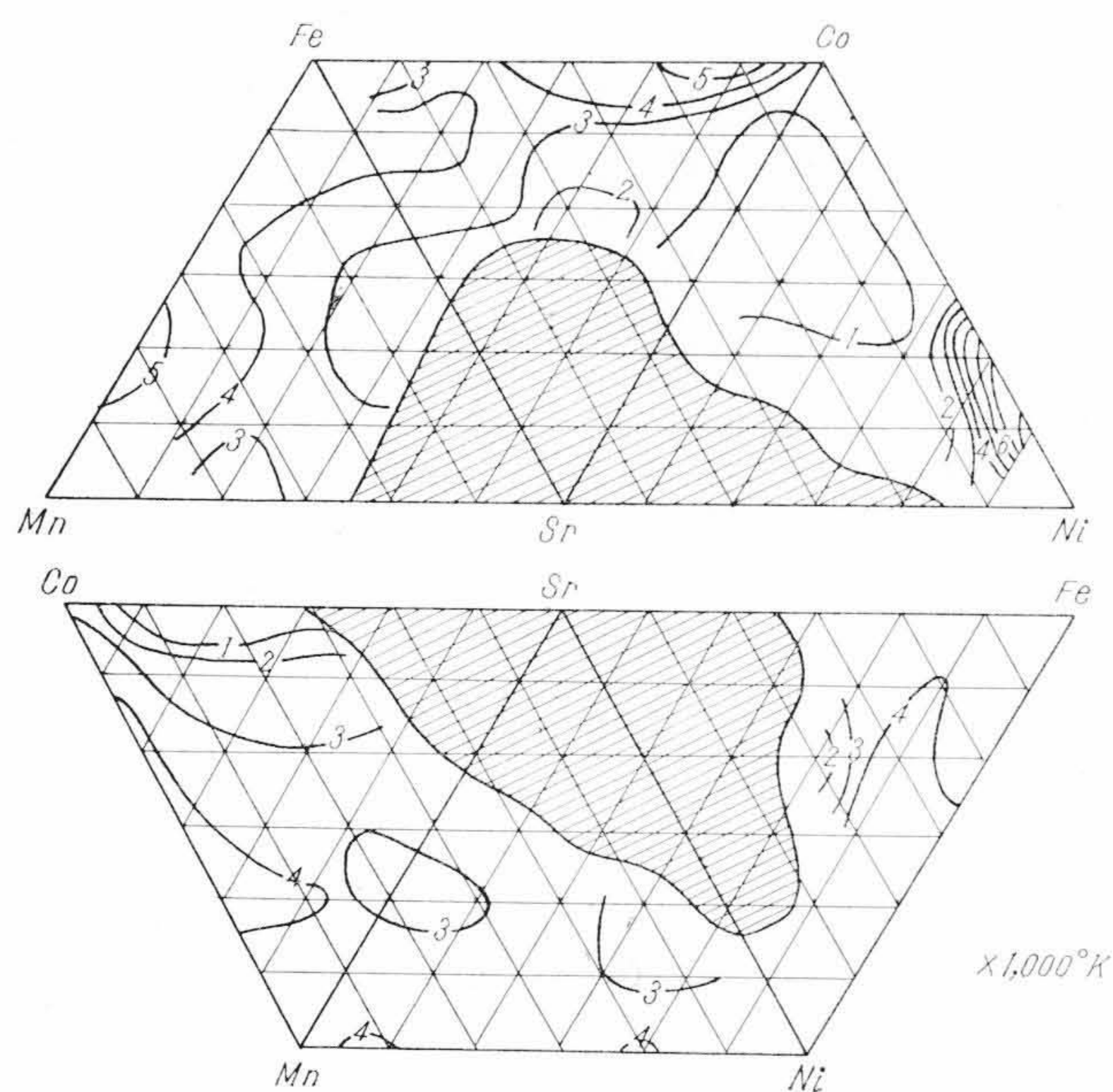
第 33 図 (a) Ca-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 $\log_{10} \rho_{20}$



第 33 図 (b) Ca-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 B

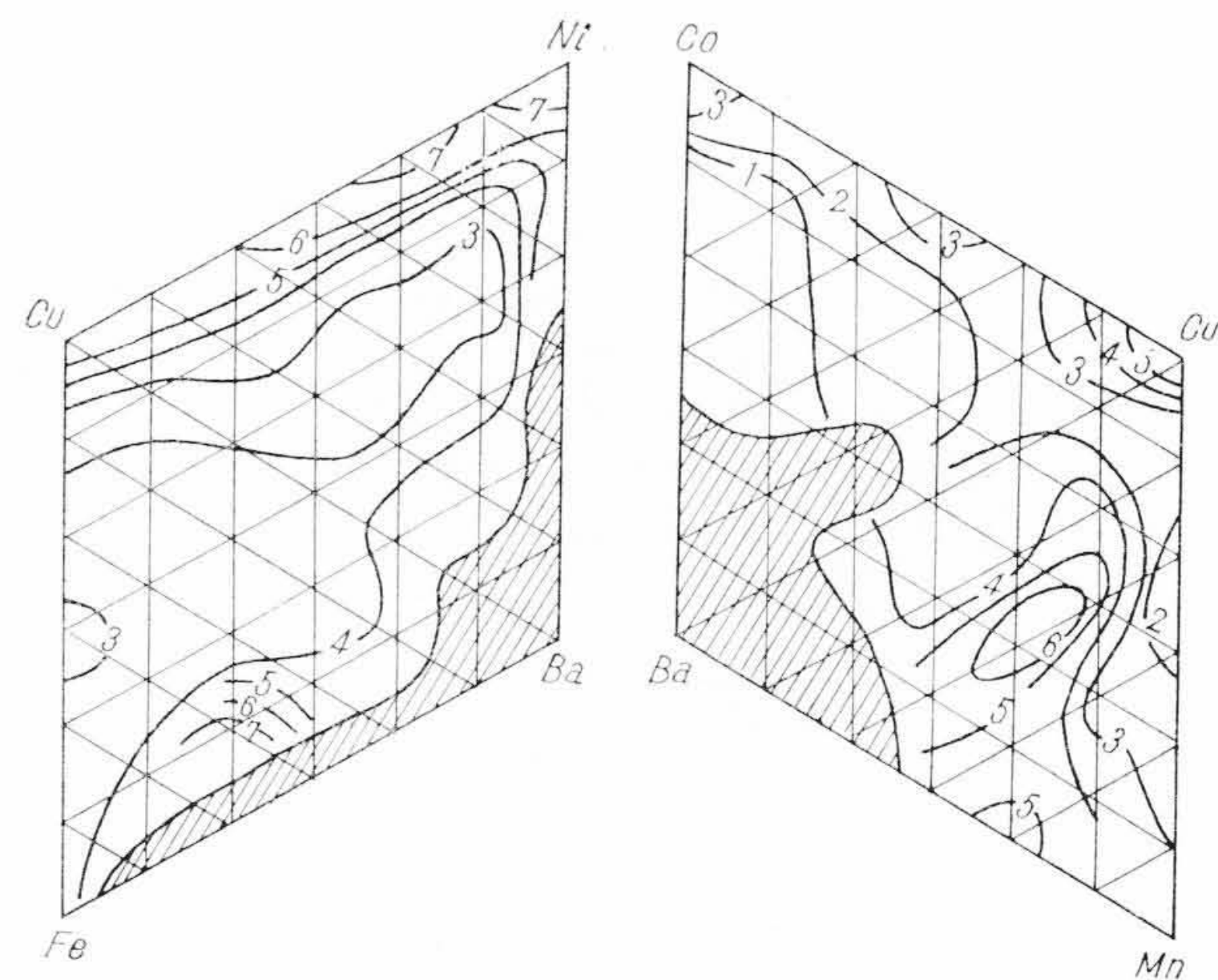
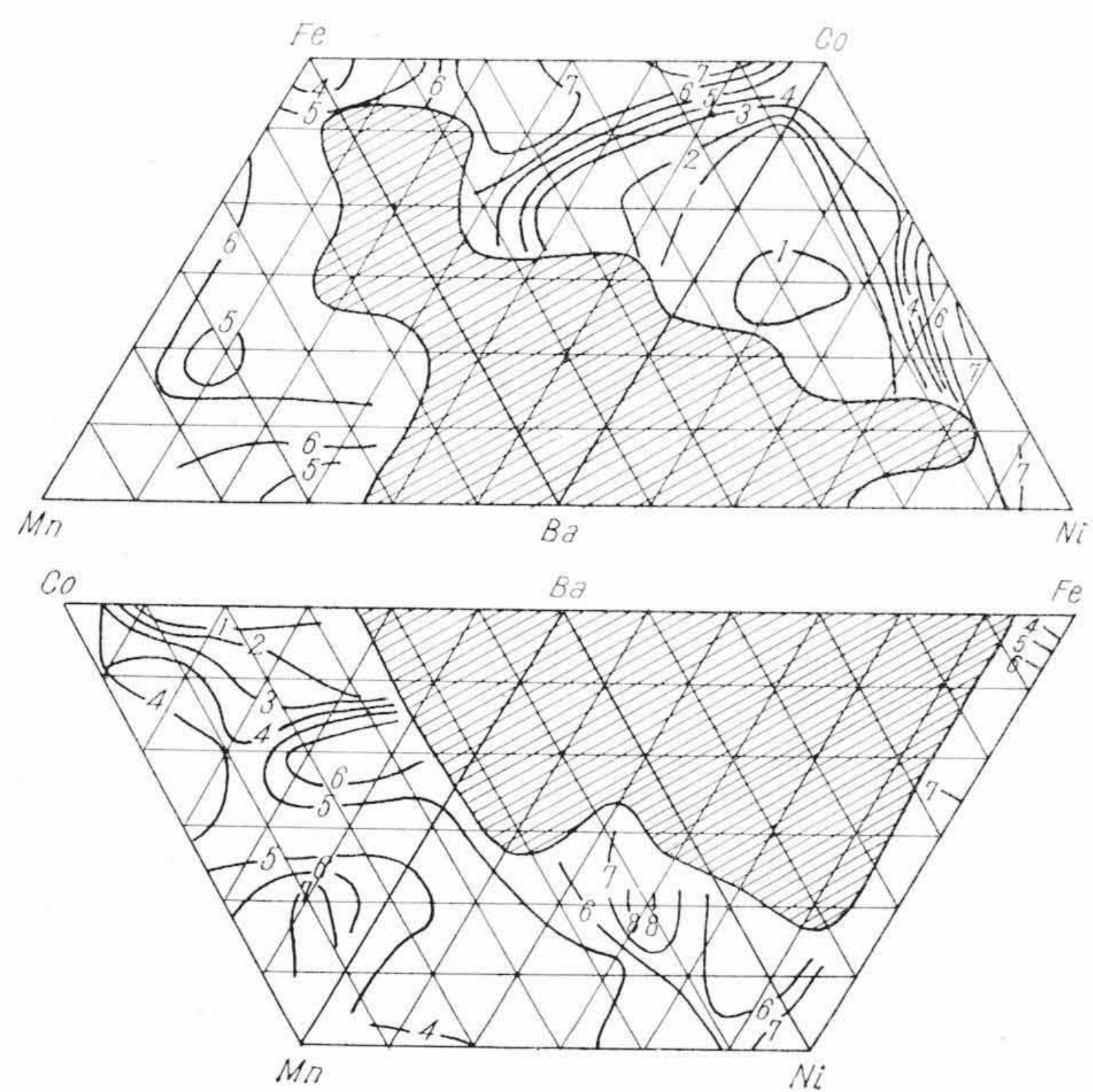
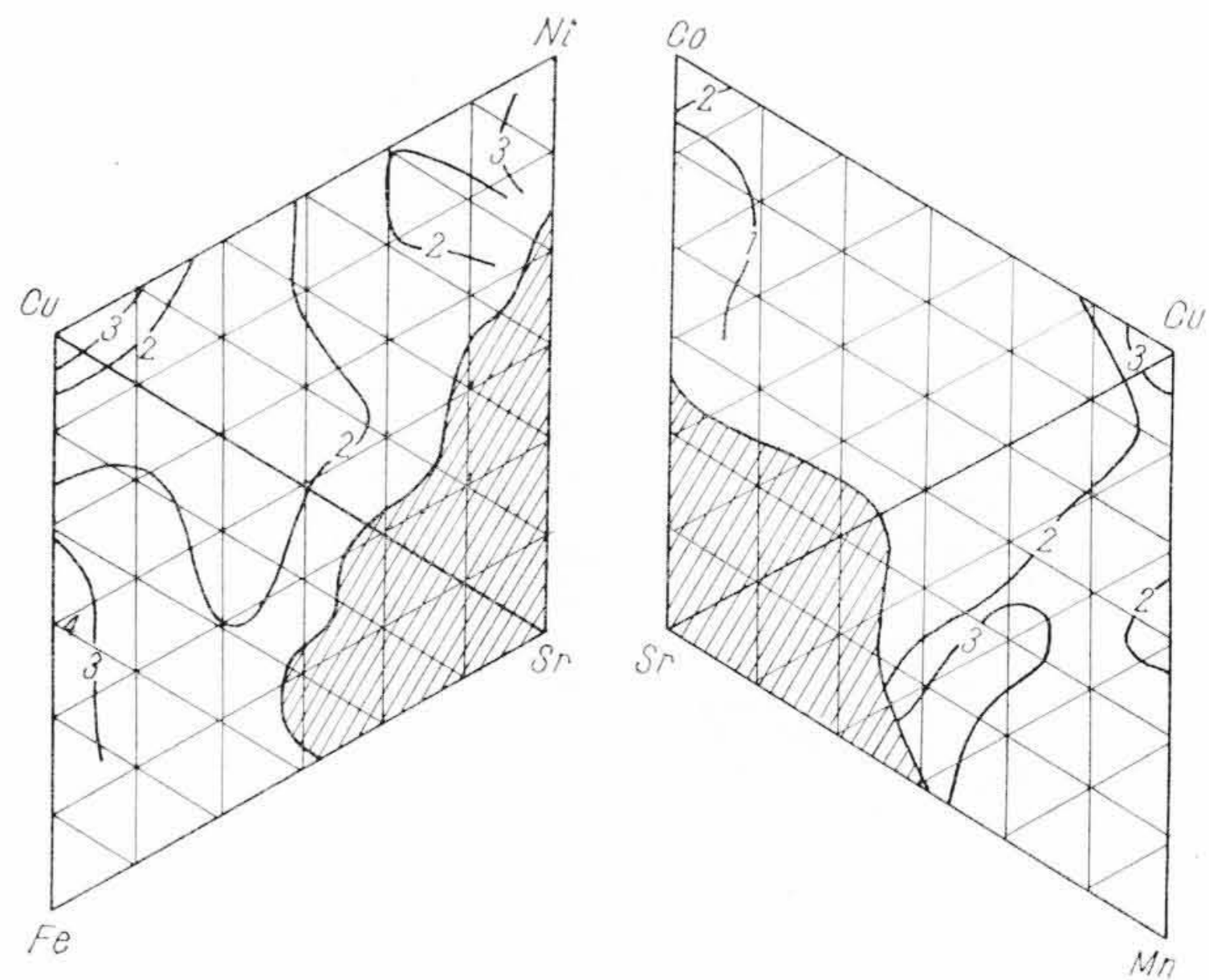


第 34 図 (a) Sr-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 $\log_{10} \rho_{20}$

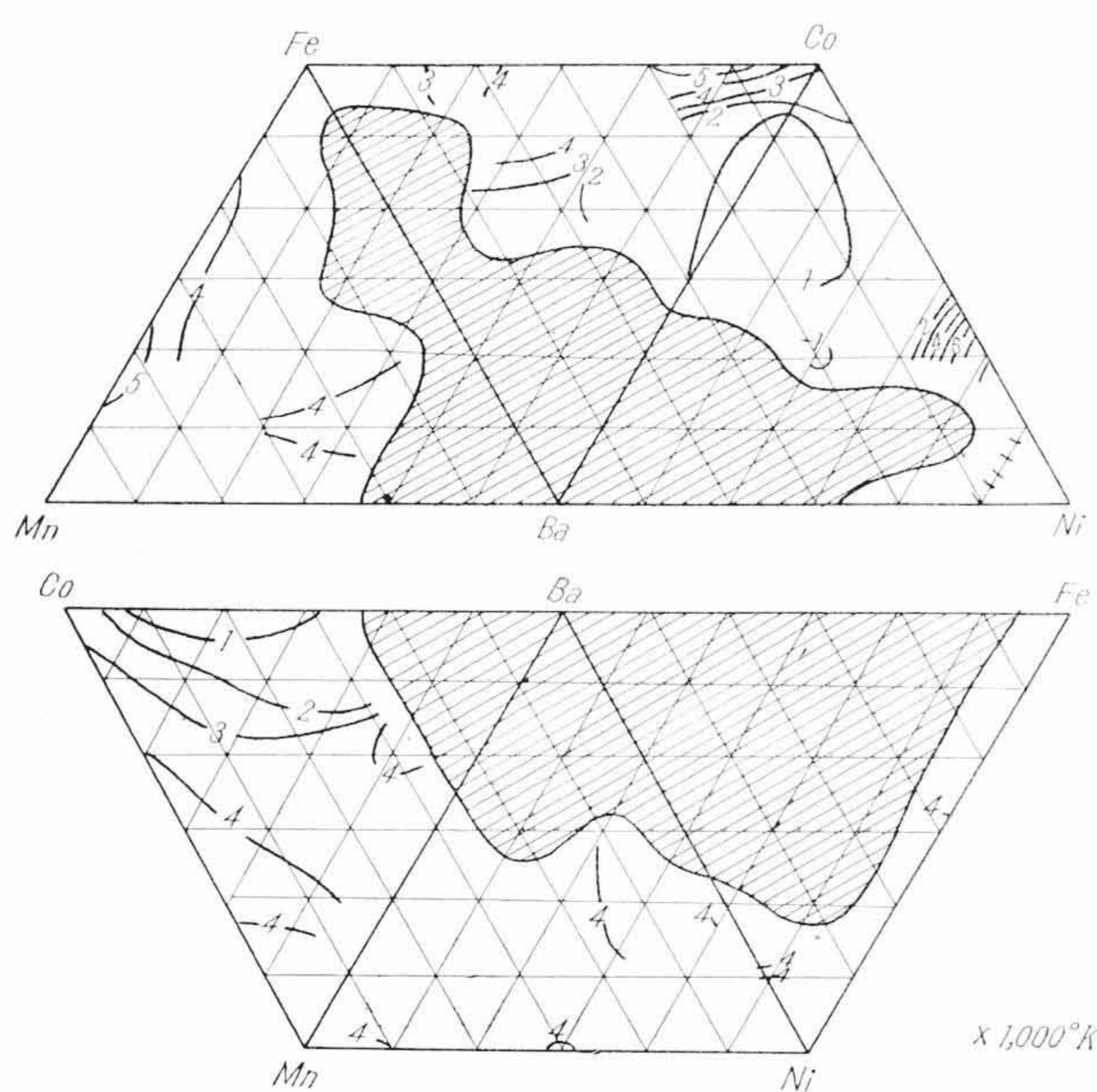


$\times 1,000^{\circ}K$

第34図(b) Sr-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu)系B

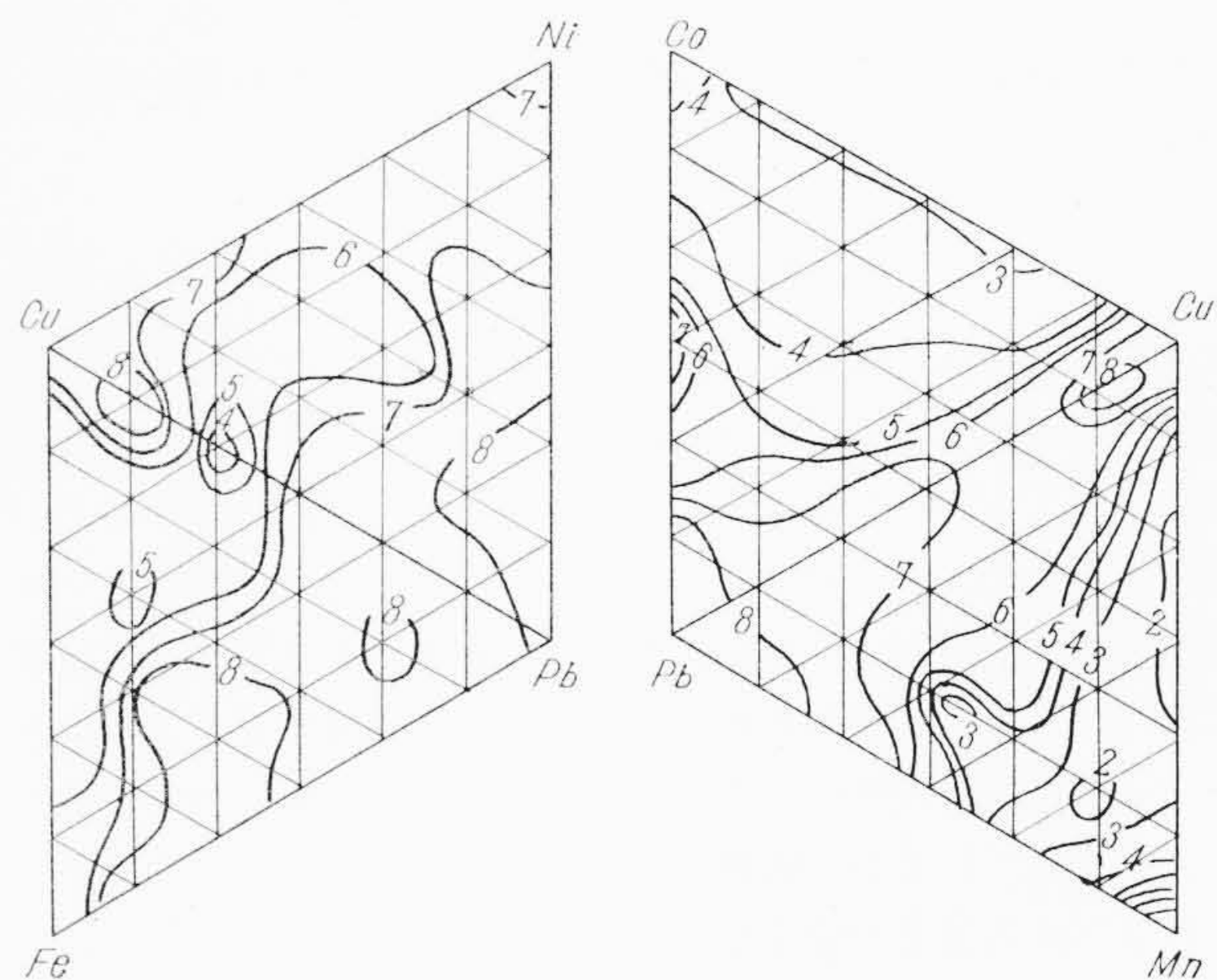
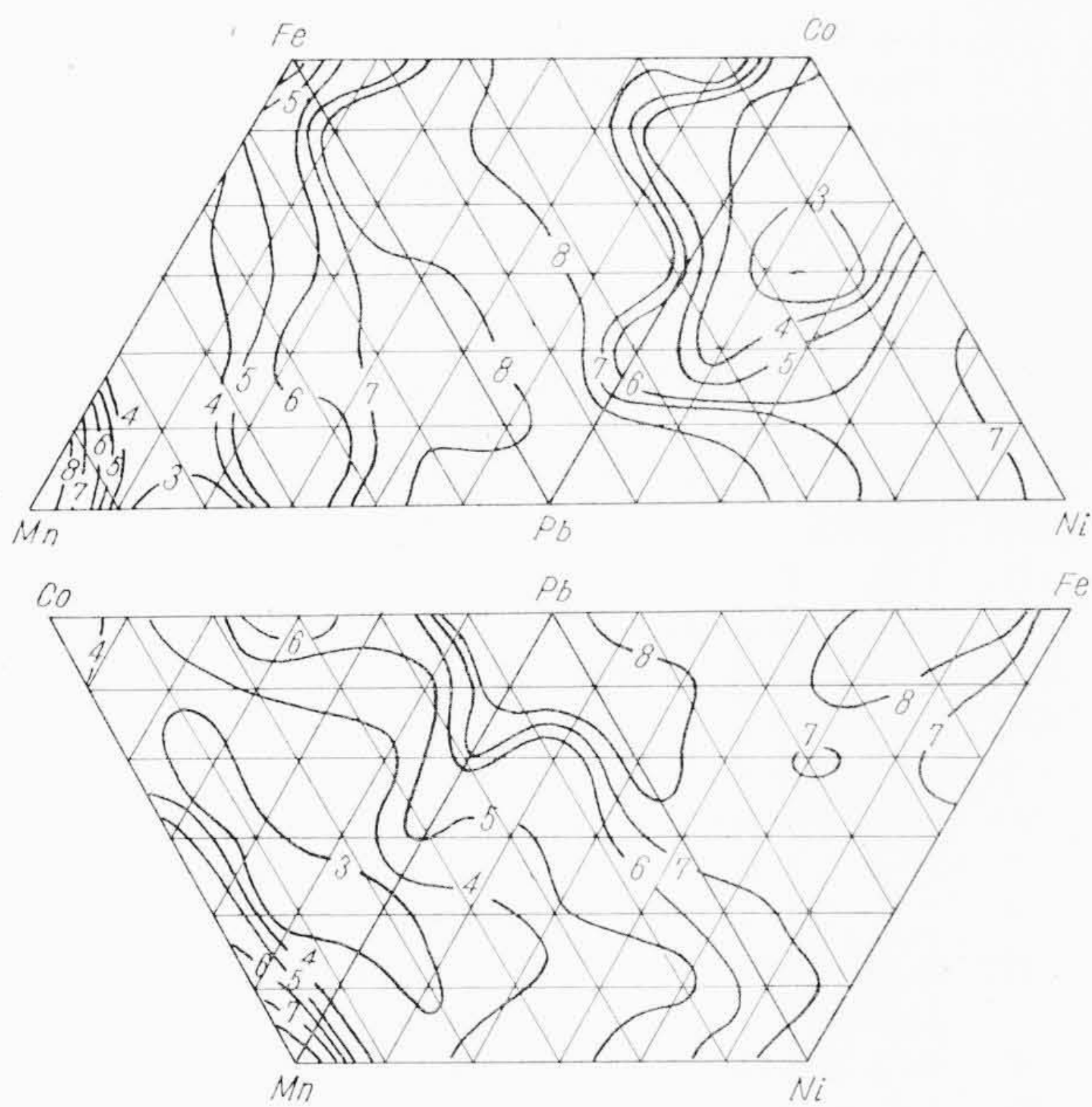


第35図(a) Ba-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu)系 $\log_{10} \rho_{20}$

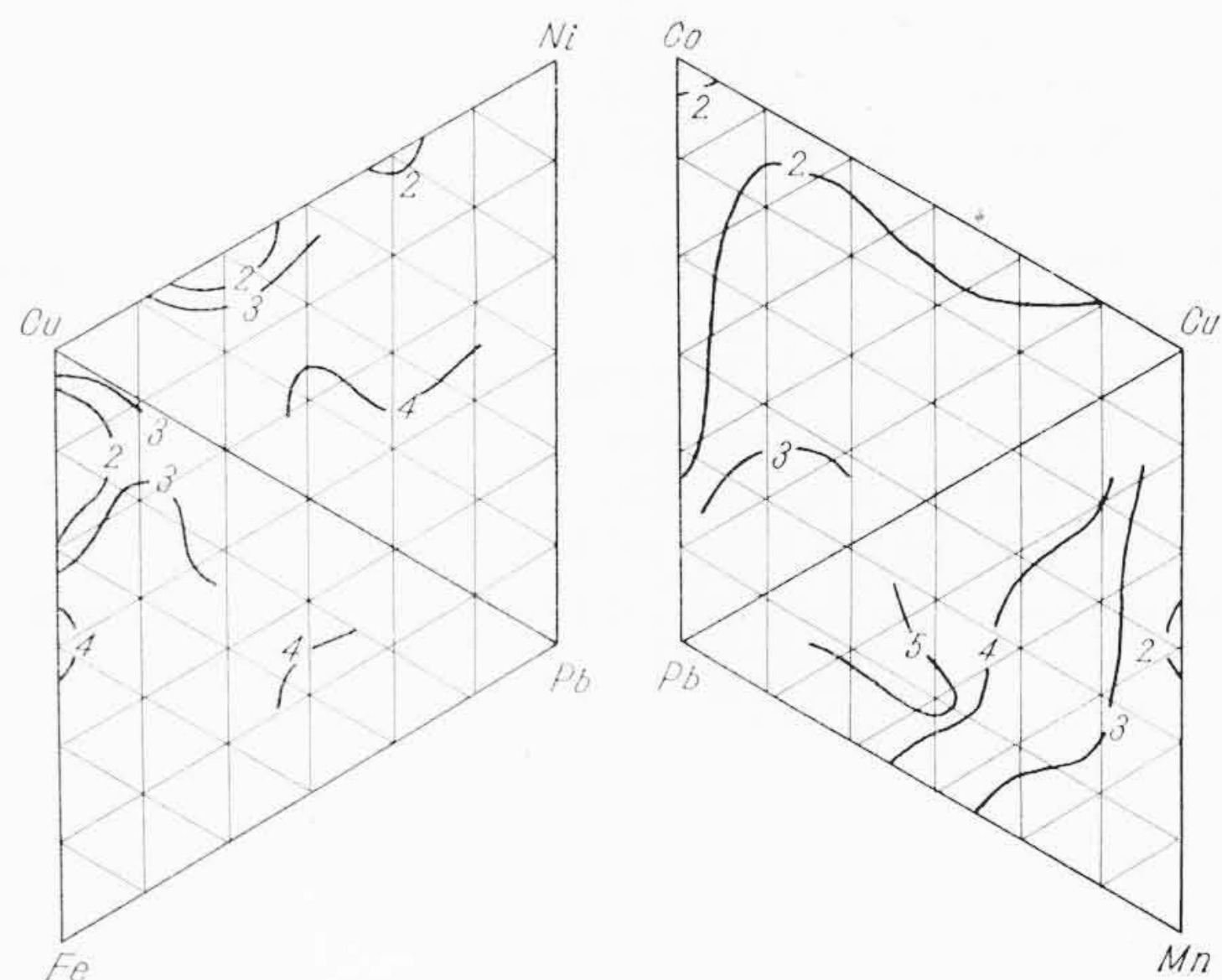
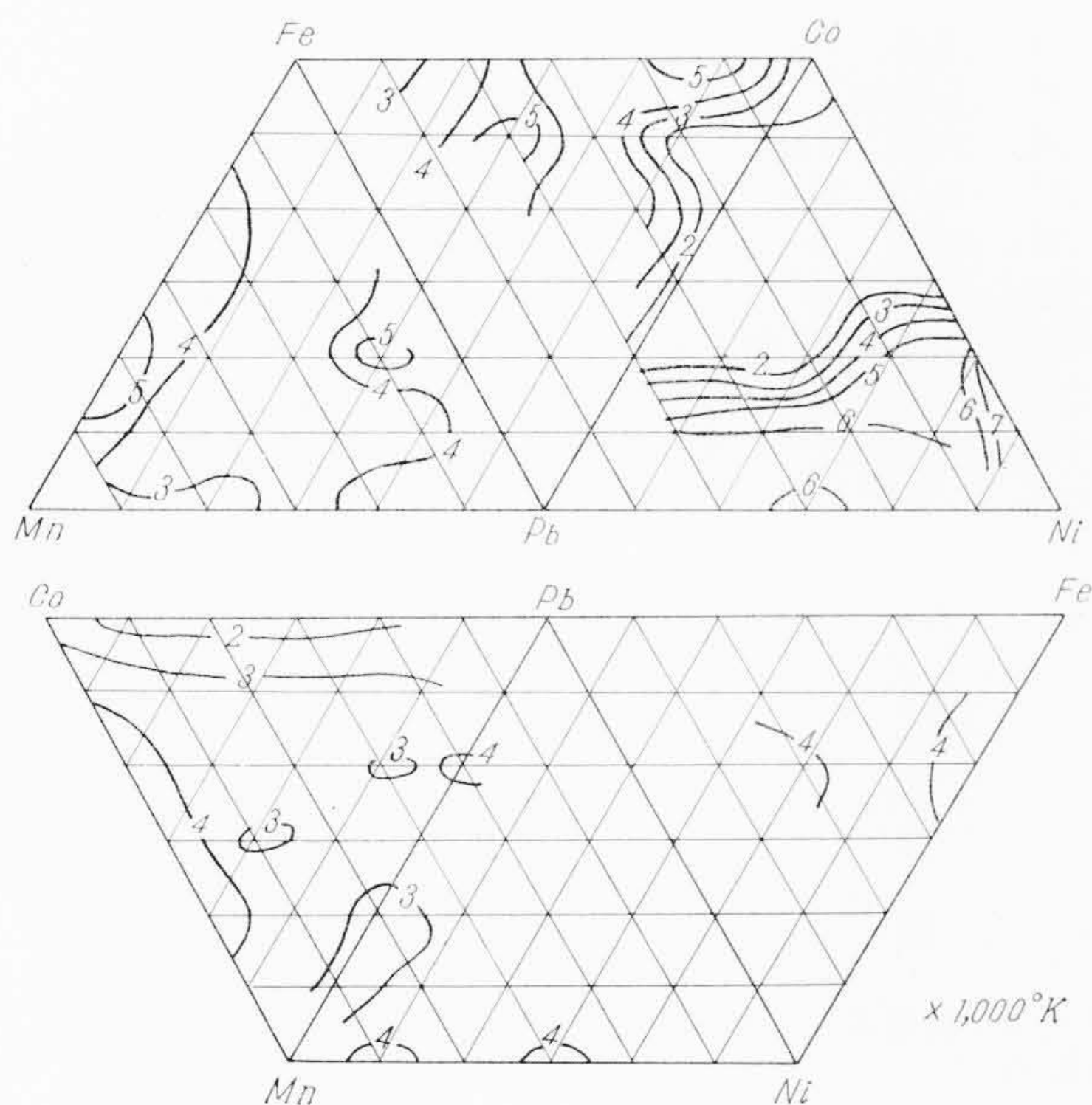


$\times 1,000^{\circ}K$

第35図(b) Ba-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu)系B



第 36 図 (a) Pb-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 $\log_{10} \rho_{20}$



第 36 図 (b) Pb-(Mn, Co, Ni, Fe, Cu) 系 B

とする 2 成分系の中にもサーミスタとして有効なものが数多くあることがわかった。材料費を節約できるものとしては、Mn-Al, Mn-Ca, Mn-Zr, Mn-Ba, Mn-Pb, Fe-Al, Fe-Pb, Cu-Ca, Cu-Sr 系が有望である。焼結温度が低い材料としては Pb を含むものが最もすぐれており、Li, Be, Sr, Si, Zr, Ba を副成分とするものも適当である。Fe を主成分とするものはバリスタの性質を持つものが多い。特にほかと違った性質を示すものとして Co-Na 系の $B=0$ の材料、Cu-Mo 系の単結晶になる材料があげられる。これらの結果をまとめると第 5 表のようになる。第 3 表の○印を付したものは有効な元素であり、I 族の原子量が小さい領域、II, III 族のほとんど全域、IV 族は原子量の大きい領域が役にたつ。V, VI 族には有効なものが見当たらなかった。

6. Li, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Pb 1 成分とする 3 成分系酸化物

前章で Li, Mg, Al, Ca, Sr, Ba, Pb の酸化物の一つと Mn, Co, Ni, Fe, Cu の酸化物の一つを組み合わせた 2 成分系の中に比較的サーミスタとして有用なものが見いだされたので、Li, Mg, Al,

Ca, Sr, Ba, Pb の酸化物の一つと、Mn, Co, Ni, Fe, Cu の酸化物の一つまたは二つと組み合わせた 2～3 成分系について、20℃の比抵抗 ρ_{20} , B などの特性を測定した。焼結温度としては前章で述べたように最適のものを選んだ。三角図中黒く塗りつぶした部分は空気中の水分を吸収して分解する領域である。この結果を第 30～36 図に示した。

これを総括すると材料費的な面では Mn-Fe-Mg, Mn-Co-Mg, Mn-Cu-Mg, Mn-Fe-Al, Mn-Co-Al, Mn-Fe-Ca, Mn-Co-Ca, Mn-Cu-Ca, Fe-Cu-Ca, Fe-Cu-Ca 系および Ni-Cu-Ca, Co-Cu-Ca 系の Ca, Cu rich の領域、Mn-Fe-Pb, Mn-Co-Pb, Mn-Cu-Pb 系が適当な組成としてあげられる。焼結温度が低い材料としては Pb を含むものがあげられるが、そのほかにも Li, Sr, Ba を 1 成分とするものが適当である。 ρ_{20} が低い材料としては Co-Ni-Li, Ni-Cu-Li および Cu-Li に近い 3 成分系、Co-Ni-Ca, Cu-Ca 系、Co-Ni-Sr, Ni-Cu-Sr 系、Co-Ni-Ba, Co-Cu-Ba 系、Co-Ni-Pb, Mn-Co-Pb 系があげられる。

実際のサーミスタ設計に当たっては大きさ、電気抵抗、 B が条件として与えられるから、この条件に基づいて適当な材料を見付け出

さなければならず、単に材料費が安いとか、焼結温度が低いだけでは要求特性を満足できないが、特性が同じであれば材料費が安く、焼結温度が低い材料に越したことはないわけである。

7. 結 言

サーミスタ半導体の開発は、従来すべて実験的に行なわれてきたが、この研究によって安定度を理論づけることができ、不純物の挙動などについても明らかになり、安定度が向上し特性のばらつきが飛躍的に減少した。この成果の一つとして、たとえば250°C 1年間で抵抗変化にして+0.2, -0%以内という従来例を見ない高安定度と、互換性をもつ計測器用サーミスタ⁽⁴³⁾を完成することができた。サーミスタの諸特性にはこのほか電極材料の問題、粒度分布の問題など山積しているが、紙数の関係で割愛した。これらの成果として今後さらに高温まで安定なサーミスタが出現するのも間近いことと考えられ、サーミスタの応用分野は急激に進展するものと予想される。本研究の完遂に当たって日立製作所武蔵工場、那珂工場および中央研究所内部の多くの方々にお世話になった。稿を終るに当たって関係各位に厚くお礼申しあげる次第である。

参 考 文 献

- (1) R. O. Grisdale: アメリカ特許 2, 258, 646 (Oct. 1941)
- (2) E. F. Dearborn: アメリカ特許 2, 274, 592 (Feb. 1942)
- (3) J. A. Becker, C. B. Green, G. L. Pearson: E. E. Transaction, 65, 711
- (4) J. A. Becker, C. B. Green, G. L. Pearson: B. S. T. J., 26, 170 (1946)
- (5) 金井: 物性論研究 46, 59 (1952)
- (6) G. L. Pearson: Bell Lab. Rec., 19, 1064 (1940)
- (7) 川口: 通研実用化報告 (1952)
- (8) 二木: 日立評論 33, 1061 (昭26)
- (9) M. Davies, D. K. Thomas: J. Phys. Chem., 60, 763 (1956)

- (10) 二木: 第4回応物学会予稿 (昭32-4)
- (11) E. J. W. Verway, P. W. Haaijman, F. C. Romeijn: J. Chem. Phys., 15, 181 (1947)
- (12) 麻生, 小貫, 西沢: 電気化学 19 (昭26-7)
- (13) 金子, 吉田: 特公 昭25-2480
- (14) 麻生, 小貫, 西沢: 電気化学 19, (昭26-9)
- (15) 麻生, 小貫, 西沢: 特公 昭25-2242
- (16) 伴野: 特公 昭31-6231
- (17) 小山: 電学誌 74, 258 (昭29-3)
- (18) 小山: 電子工業 3, 9 (1954)
- (19) 二木: 特公 33-10631
- (20) A. Beck: J. S. I., 33, 16 (1956)
- (21) 二木: 特公 34-1239
- (22) 二木: 特公 34-2883
- (23) 二木: 特公 34-2881
- (24) 二木: 特公 33-1182
- (25) 二木: エレクトロニクス 4, 248 (昭34-3)
- (26) 川口: 昭30年度電通学会予稿 54 (昭31)
- (27) 二木: 日本化学会昭34年会要旨集 1502
- (28) 二木: 日本化学会第9会要旨集 1032
- (29) L. H. Hardy, H. R. Emes: Semiconductor Product, 3, 31 (1960)
- (30) A. J. Wneeles: Electronics, 169 (Jan. 1957)
- (31) J. C. Brice: J. S. I., 35, 146 (1958)
- (32) アリー, ボルほか: 特公 33-1835
- (33) 三浦: 昭35年秋季応物理学会予稿 (昭35-9)
- (34) 室井, 川村: 昭29年電気三学会予稿 429 (昭29)
- (35) Y. Iida: J. Am. Cer. Soc., 47, 225 (1960)
- (36) 内藤, 江森: 日立評論 34, 397 (1952)
- (37) 川口, 野尻: 日立評論 33, 943 (1951)
- (38) 江森: 日立評論 34, 1395 (1952)
- (39) 大塚: 日立評論 35, 1318 (1953)
- (40) 二木: 昭33年秋季応物理学会予稿集
- (41) 二木: 昭34年秋季応物理学会予稿集
- (42) 二木: 計測 10, 760 (1960)
- (43) 二木: 応用物理学会予稿集 (昭36-10)

日立評論別冊論文集

原子力論文集

昭和39年8月発行

最近のわが国の原子力産業技術の水準を示す技術論文の集大成です。
(1冊150円 送料90円)

目 次

- ・原子力開発の現状
- ・JRR-3 (国産一号実験用原子炉) の建設
- ・日立教育訓練用原子炉 (HTR)
- ・東京大学納臨界未満実験装置
- ・王禅寺臨界実験装置 (O. C. F.) の概要
- ・原子炉設計における大形電子計算機の役割
- ・沸騰水形炉の動特性に関連した二相流問題
- ・沸騰伝熱の実験的研究
- ・沸騰水形原子炉における飛沫除去
- ・原子炉自動制御系の解析
- ・原子炉の安全系統

- ・二酸化ウランの焼結過程とその機構
- ・原子炉用高張力鋼の溶接性ならびに機械的性質について
- ・鋼の中性子照射損傷に関する研究 —— 原子炉圧力容器用炭素鋼および低合金鋼の放射線損傷 ——
- ・中央フィード形パルスコラムの抽出特性
- ・日立核融合実験装置
- ・6 MeV 線形電子加速装置の試作
- ・5 MeV バン・デ・グラーフ形粒子加速装置
- ・放射線によるポリエチレンのグラフト重合
- ・亜酸化窒素化学線量計
- ・放射性同位元素の工業計測への利用

発行所 日立評論社 東京都千代田区丸の内1丁目4番地 振替口座 東京71824番
取次店 株式会社オーム社書店 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地 振替口座 東京20018番