

# 金属-シリカガラス複合体の CTR 特性

加藤数矢・太田敏孝・宮崎英敏・平下恒久・大門啓志\*・引地康夫\*・鈴木久男\*\*

名古屋工業大学工学部附属セラミックス研究施設, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

\*名古屋工業大学工学部材料工学科, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

\*\*静岡大学工学部物質工学科, 432-8561 静岡県浜松市城北 3-5-1

## CTR Character of Metal-Silica Glass Composites

Kazuya KATO, Toshitaka OTA, Hidetoshi MIYAZAKI, Tsunehisa HIRASHITA, Keiji DAIMON,\*  
Yasuo HIKICHI\* and Hisao SUZUKI\*\*

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507-0071

\*Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466-8555

\*\*Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432-8561

A new class of critical temperature resistor (CTR) was fabricated from metal/silica glass composites. The electrical resistivity of the composite with 20 vol% of Ag filler suddenly decreased from  $10^5$  to  $10^1 \Omega \cdot m$  at about  $300^\circ C$ , in analogy with the CTR characteristic observed in  $VO_2$  ceramics. It was assumed that this phenomenon was due to the high thermal expansion of the conducting filler in a low-thermal-expansion matrix: as the temperature increased, the conducting filler particles expanded to come into contact with one to another, resulting in a drop of resistivity at a critical temperature. The critical temperature varied with both the kind and the amount of metal filler.

[Received June 26, 2000; Accepted October 11, 2000]

**Key-words:** Composite, Resistivity, Expansion, Thermistor, Silica glass

### 1. 緒 言

電気抵抗が温度により大きく変化する材料, いわゆるサーミスターは, その特性の違いから PTCR (positive temperature coefficient of resistivity), NTCR (negative temperature coefficient of resistivity) 及び CTR (critical temperature resistivity) の 3 種類に分類されている。それらは一般的には, それぞれ半導体化された  $BaTiO_3$ ,  $NiO-CoO-MnO$  及び  $VO_2$  などのセラミックスで作られているが, PTC サーミスターについては, カーボンとポリエチレンからなるような複合材料を用いたものも知られている<sup>1)~3)</sup>。また, 著者らは, ポリエチレンの代わりにシリカを用い, 高温で PTC 特性を示すコンポジットサーミスターを作製し, 既に報告した<sup>4)~6)</sup>。これらのコンポジットは, 高熱膨張性の絶縁性マトリックス中に低熱膨張性の導電性フィラーを均一に分散させたものであり, 図 1 に示すよ

うに導電性フィラーがある臨界体積分率 ( $V_c$ ) に達すると, 導電性フィラー同士の接触により導電パスが形成され, 電気抵抗が急激に減少する。そして,  $V_c$  直後の電気抵抗率の低いコンポジットを加熱すると, 絶縁性マトリックスの大きな熱膨張により導電パスが切断され電気抵抗率が急激に増加し, PTC 効果を示す (図 1(b))。一方, PTC 効果とは逆に, 低熱膨張性の絶縁性マトリックスと高熱膨張性の導電性フィラーを用いた場合, 臨界体積分率直前的高抵抗のコンポジットは, 加熱すると導電性フィラーの大きな熱膨張によりフィラー粒子が接触して導電パスを形成し, その結果, 電気抵抗率が急激に減少して CTR 特性を示すことが予想される (図 1(a))。そこで, 本研究では, コンポジットによる新しいタイプの CTR を開発するため, 絶縁性マトリックスとして低熱膨張性のシリカガラスを, 導電性フィラーとして各種金属を用いてコンポジットを作

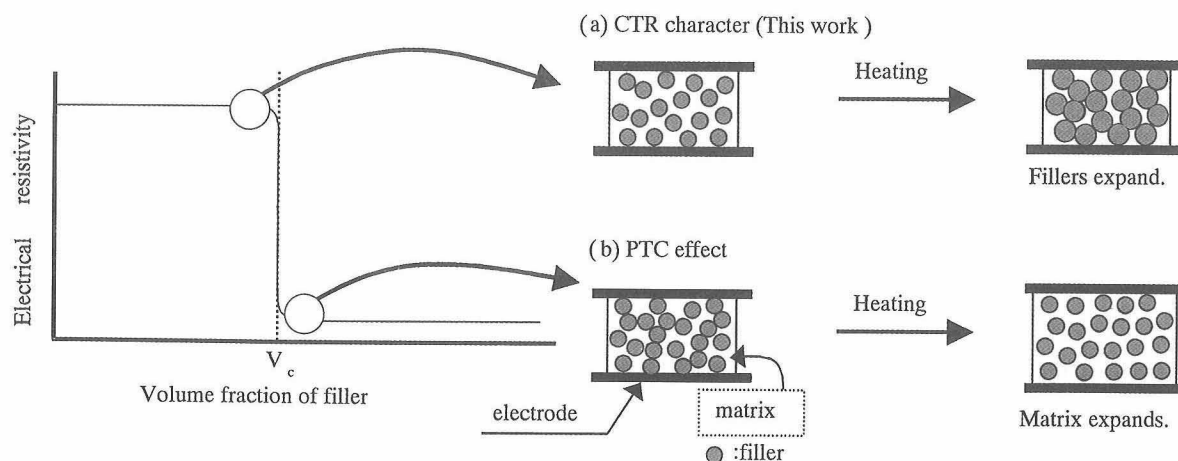


Fig. 1. Mechanism of composite thermistor.

製し、その電気抵抗の温度特性を測定し、検討した。

## 2. 実 験

出発原料は、絶縁性低熱膨張性物質としてシリカガラス（東和耐火工業製）を、導電性物質として熱膨張の異なる3種類の金属、Ag, Ni, Zn（高純度化学研究所製）を用い、Ag/silica glass, Ni/silica glass, Zn/silica glass compositeの3種類のコンポジットを作製した。原料の諸性質は、表1に示す。なお、結合剤としてアルミナ系耐火物結合剤アロンセラミックD（東亜合成製）をシリカガラスの20 vol%加え、その合わせた全体を絶縁性マトリックスとした。これに金属を所定量加え、アセトン中にて均一に混合し、乾燥した後、室温100 MPa下で円板（直径16 mm、厚さ3.0~3.5 mm）に一軸加圧成形し、150℃で1 h保持して硬化した。

電気抵抗率の測定は、試料表面にAgペーストを塗布し、LCRメーター（Hewlett Packard製、YHP-4284A）を用いて、交流2端子法、周波数1 kHz、測定温度範囲100~550℃、昇降温速度2℃/minで行った。ただし、Zn/silica glass compositeについては、Znの融点が419℃なので100~350℃の範囲で測定を行った。熱膨張の測定は押し棒式線熱膨張計（島津製作所製、TMA-50）を用いて、昇降温速度5℃/min、90~600℃（Znの場合は90~350℃）の温度範囲で行った。また、試料の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM; 日本電子製、JSM6100-JED2001）により観察した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 コンポジットの電気抵抗-温度特性

図2は、Ag/silica glass, Ni/silica glass及びZn/silica glass compositeに関して金属フィラーの体積分率による室温における電気抵抗率の変化を示す。いずれのコンポジットにおいても一般的なパーコレーションカーブを示した。すなわち、金属フィラーの含有量が少ないコンポジットでは、絶縁性マトリックスのもつ高抵抗率を示し、金属フィラーの量が増加すると、ある臨界体積分率（ $V_c$ ）で電気抵抗率は急激に5~8けたほど減少した。それぞれのコンポジットの $V_c$ は、Ag系で約20 vol%, Ni系で約30 vol%及びZn系で約35 vol%であった。そして $V_c$ 以上のコンポジットでは電気抵抗率は徐々に金属の値に近づいた。

図3(a)~(c)は各コンポジットの温度による電気抵抗率の変化を示す。導電性フィラーの含有量が少ない $V_c$ 以下のコンポ

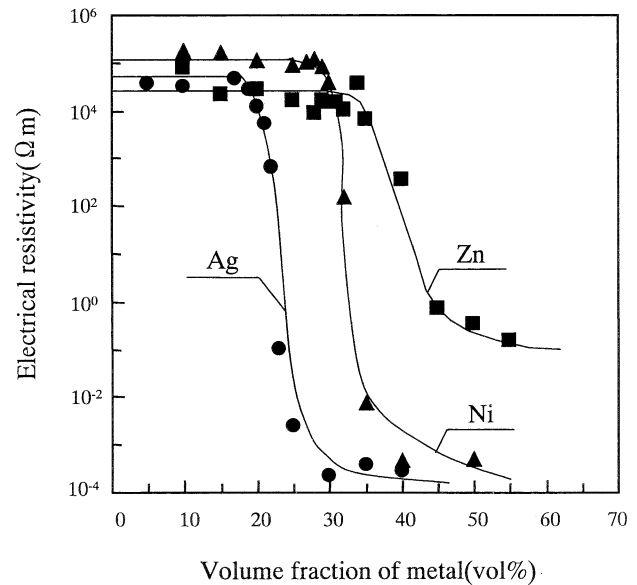


Fig. 2. Electrical resistivity of metal/silica glass composites plotted as a function of metal content. ● Ag, ▲ Ni, ■ Zn.

ジットでは、図3(a)に示す絶縁性マトリックスのみの0 vol%の曲線と同様、温度の上昇による電気抵抗率の急激な変化はなく、高い値を示した。なお、300℃近傍からの電気抵抗率の緩やかな減少は、結合剤に含まれるアルカリ成分による影響と考えられる。一方、 $V_c$ 付近のコンポジット、例えばAg 20 vol%前後のコンポジットやNi及びZn 25~35 vol%含むコンポジットでは、ある臨界の温度から急激な電気抵抗率の減少、すなわち、CTR特性を示した。Ag 20 vol%では305℃、Ni 30 vol%では380℃、そしてZn 34 vol%では270℃において、最大で約5けたの変化が確認された。この電気抵抗率の急激な低下は、温度上昇に伴う金属フィラーの大きな熱膨張により、各臨界温度において金属粒子同士が接触し、導電パスを形成するためであると考えられる。また、この前後±10%程度の組成においても、4けた程度の変化が観察された。この場合、導電性フィラーの含有量の増加に伴いCTR特性の起きる臨界温度は、低温側に10~30℃程度シフトした。これは導電性フィラーの含有量が増加するとフィラー同士の粒子間距離が小さくなり、よ

Table 1. Properties of Starting Materials

	Silica glass	Ag	Ni	Zn
Particle size(μ m)	15	2	3~5	7
Density(10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	2.20	10.49	8.91	7.14
Electrical resistivity (Ω m) at r. t.	>1.0×10 <sup>10</sup>	1.6×10 <sup>-8</sup>	6.9×10 <sup>-8</sup>	5.9×10 <sup>-8</sup>
Thermal expansion coefficient(1/°C)	0.4×10 <sup>-6</sup>	22.0×10 <sup>-6</sup>	14.5×10 <sup>-6</sup>	26.4×10 <sup>-6</sup>

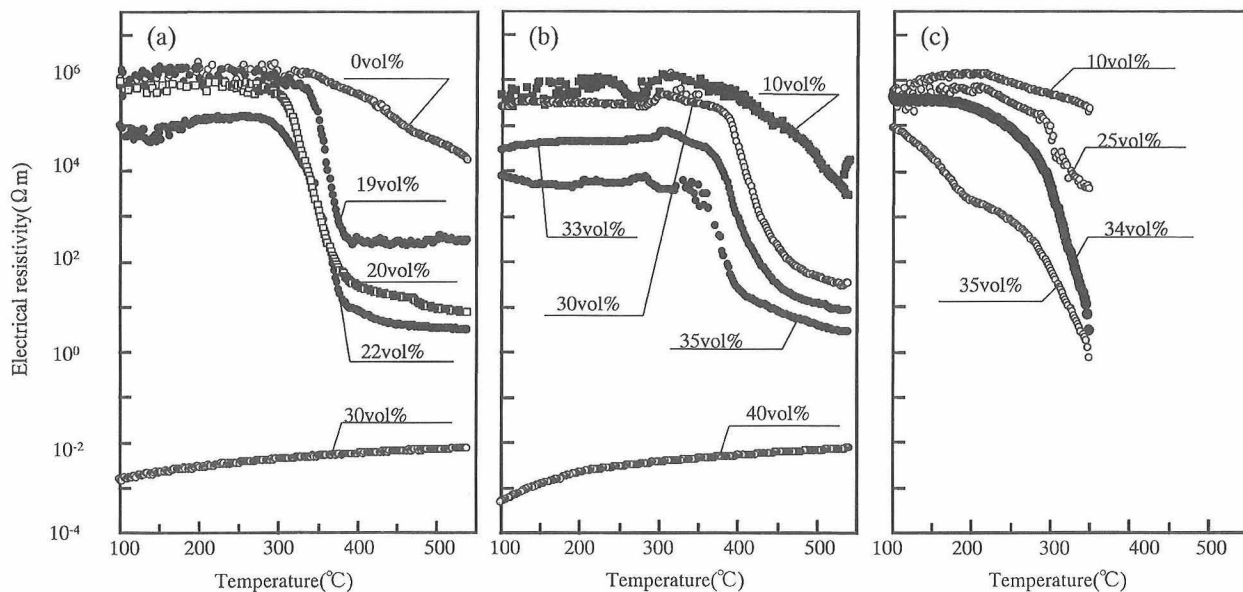


Fig. 3. Temperature dependence of the electrical resistivity of (a) Ag/silica glass, (b) Ni/silica glass and (c) Zn/silica glass composites.

り少ない熱膨張量によってもフィラーの接触による導電パスが形成されるためであると考えられる。この結果から、金属の種類を変えることによるほか、組成の変化によっても臨界温度をある程度細かく制御できることが示唆される。更に、Ag 30 vol%やNi 40 vol%のような  $V_c$  を超えたコンポジットでは、金属粒子間に低温時から導電パスが形成されているため、温度の上昇による変化はほとんどなく、常に低い電気抵抗率を示した。

### 3.2 コンポジットの微構造

図4は、各コンポジットにおいてCTR特性を示した  $V_c$  付近の試料のSEM観察の結果を示す。大きな角張った粒子がシリカガラスであり、反射電子像(図4(b), (d), (f))において白く見える部分が金属粒子である。いずれの試料においても、それらがほぼ均一に混合していると考えられる。

図5は、Agコンポジットに関し、より高倍率で観察した結果を示す。Ag含有量の少ない試料(図5(a))では、Ag粒子はまばらに分散しているだけなので、高電気抵抗率のままであり、またAg含有量の多い試料(図5(c))では、大きさの異なるコンポジットにおいて通常生じるような<sup>7),8)</sup>、大きなシリカガラス粒子の周りに小さなAg粒子が偏析して完全な導電パスを形成しているので、低電気抵抗率のままであると考えられる。一方、 $V_c$  付近の試料(図5(b))ではAg粒子が部分的に接触しており、これが温度の上昇により膨張することによって、より多くの粒子が互いに接触し、ある臨界の温度においてコンポジットを貫く導電パスが形成されてCTR特性を示すものと推定される。

### 3.3 熱膨張とCTR特性

本実験におけるCTR特性は、導電性フィラーの熱膨張に起因するものである。熱膨張が大きいくほど、導電パスの形成が容易となるため、熱膨張の大きなZn, Ag, Niの順に低温からCTR特性が現れた。図6は、金属を含まない絶縁性マトリックスのみの熱膨張曲線及び各金属フィラーのみを圧粉体として測定した熱膨張曲線を示す。ここで白丸は各コンポジットにおいてCTR特性が現れた点を示す。絶縁性マトリックスの熱膨張は、結合剤の影響により一般のシリカガラスの値より多少大

きくなったが、各金属フィラーに比べればはるかに低く、絶縁性マトリックスと導電性フィラーの間で熱膨張に大きな差があることが示された。

また、いずれのコンポジットにおいても、導電性フィラーの熱膨張の量が約0.5%になったときに、CTR特性を示した。この0.5%という量の意味は不明であるが、フィラーに用いた金属によってその熱膨張係数が異なるため、0.5%の変化を得るまでの温度、すなわち臨界温度に到達する温度は、当然異なっていた。この熱膨張係数と臨界温度の関係は、図7に示されるように、ほぼ直線となり、他の金属を用いた場合の臨界温度の推定に利用できると考えられる。

### 3.4 CTR特性の再現性

図8は、Ag/silica glass compositeで最も大きなCTR特性を示したAg 20 vol%のコンポジットについて昇温過程と降温過程の電気抵抗率の変化及び繰り返し測定したときの結果を示す。昇温過程と降温過程では同じ昇降温速度(2°C/min)であっても異なった挙動を示し、降温時においては電気抵抗率は約250°Cから急激に増加して、約150°Cにおいて元の値に回復した。この履歴は、いったん膨張により接触した粒子を引き離すためには、より大きな収縮量が必要であることを示していると考えられる。この原因についてはAg粒子の部分的な焼結等が考えられるが現在検討中である。また、その後、昇降温を繰り返した場合においても、5回目の結果に示されるように同様の曲線を示し、Ag/silica glass compositeのCTR特性の再現性は非常に優れていた。一方、Ni及びZnコンポジットにおいては、1回目の昇温過程においてCTR特性が現れた後、降温過程においては電気抵抗率は徐々に高くなるのみで、急激な増加は認められなかった。そして2回目以降の繰り返しにおいて、CTR特性は観察されなかった。これについては、NiやZnでは粒径が大きいため、より大きな収縮量が必要なため元に戻らなかったことや、NiとZnでは加熱により酸化被膜が形成された可能性もあり、Agにおける履歴を含めて今後の検討課題である。

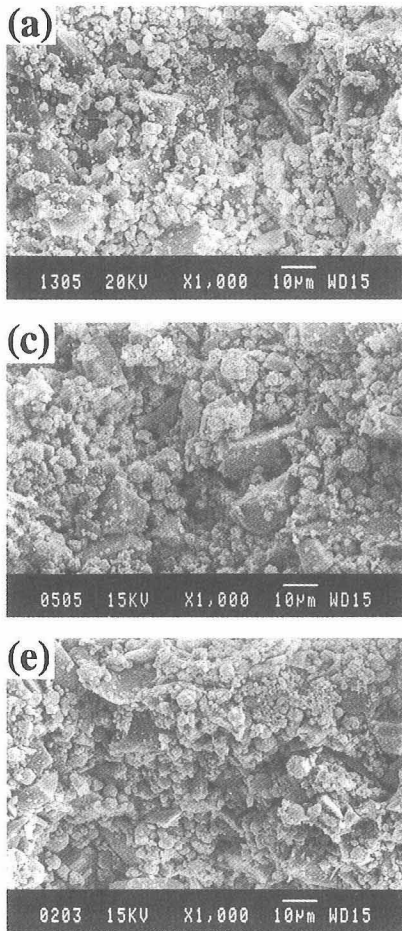


Fig. 4

Fig. 4. SEM micrographs of (a) and (b) 20 vol% Ag/silica glass, (c) and (d) 30 vol% Ni/silica glass and (e) and (f) 34 vol% Zn/silica glass composites.

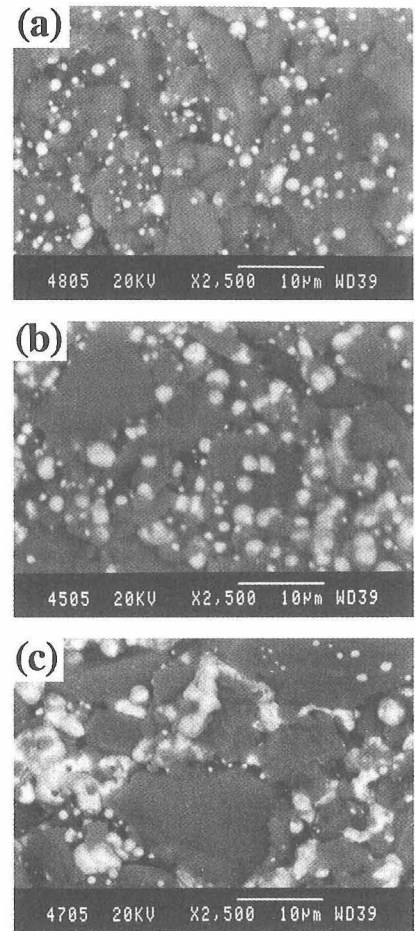


Fig. 5

Fig. 5. SEM micrographs of composites with (a) 5 vol%, (b) 20 vol% and (c) 35 vol% Ag.

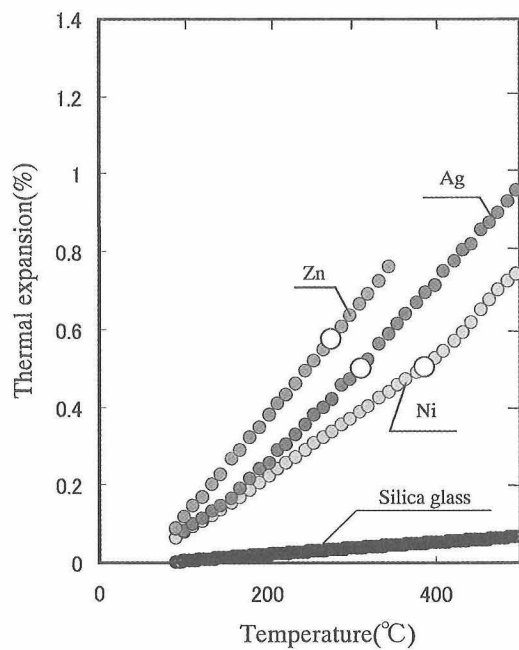


Fig. 6. Thermal expansion curves of matrix and metal filler. Open circle shows the critical temperature of each metal/silica glass composite.

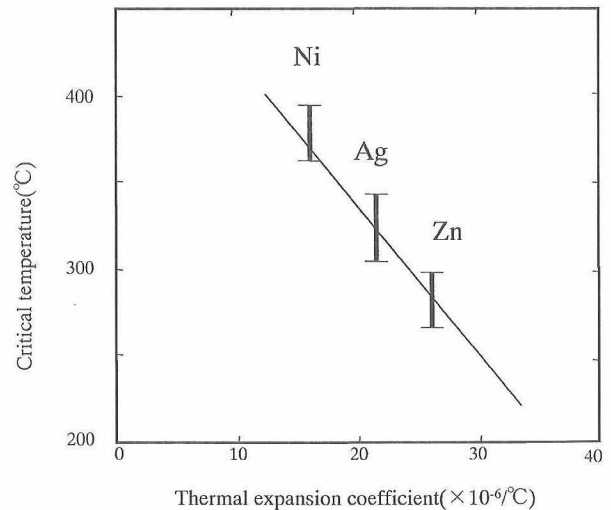


Fig. 7. Relation between the thermal expansion coefficient of metal and the critical temperature of composites.

#### 4. 結 論

導電性粒子を絶縁性マトリックスに混合していくと、ある量で導電パスが形成される。この臨界量直前のコンポジットにつ

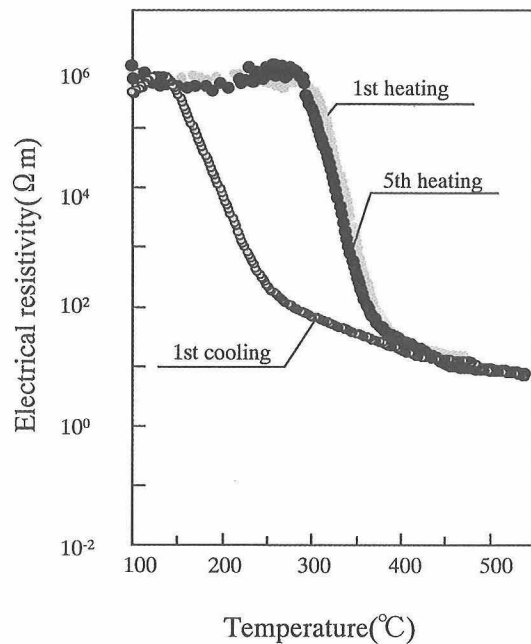


Fig. 8. Reproducibility of the CTR character in 20 vol% Ag/silica glass composite.

いて、例えば導電性粒子のみが膨張するものを用いると、加熱により導電性粒子が接触して導電パスが形成され、ある温度で急激に電気抵抗が低下する、いわゆる CTR 特性が現れることが予想される。本実験では、低熱膨張性のセラミックスをマトリックスとして用い、熱膨張が大きな金属粒子を複合すること

により、その電気特性の温度依存性を測定した結果、作製した 3 種類のコンポジットすべてにおいて CTR 特性が観察された。その臨界温度は、熱膨張係数の大きな金属粒子を用いたコンポジットの順に、低温から Zn 系 270°C, Ag 系 300°C 及び Ni 系 380°C であった。また同一の系においてもコンポジットの組成を 5~10 vol% 程度の幅で変化させることにより、臨界温度を 10~30°C 程度変化させることが可能であった。現在使用されている CTR は VO<sub>2</sub> セラミックスのみで、その原理は約 70 °C における金属-半導体転移を利用したもので、その温度を大きく変化させることはできない。一方、本研究により開発されたコンポジット CTR は、VO<sub>2</sub> セラミックスに比べ、高温で、しかも広範囲の温度において作動する新しいサーミスターとして有用であると考えられる。

謝 辞 本研究は、平成 11 年度日本板硝子材料工学助成会の援助の基に行われました。ここに、謝意を表します。

#### 文 献

- 1) Bueche, F., *J. Appl. Phys.*, 44, 532-33 (1973).
- 2) Meyer, J., *Polym. Eng. Sci.*, 14 706-16 (1974).
- 3) Sherman, R. D., Middleman, L. M. and Jacobs, S. M., *Polym. Eng. Sci.*, 23, 36-46 (1983).
- 4) Ota, T., Yamai, I. and Takahashi, J., *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1772-76 (1992).
- 5) Harada, T., Ikeda, N., Ota, T., Hikichi, Y., Unuma, H., Takahashi, M. and Suzuki, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 1133-36 (1996) [in Japanese].
- 6) Ota, T., Nishimoto, N., Kimata, H., Ozoe, S., Unuma, H., Takahashi, M., Hikichi, Y. and Suzuki, H., *J. Mater. Sci. Lett.*, 16, 239-40 (1997).
- 7) Kusy, R. P., *J. Appl. Phys.*, 48, 5301-05 (1977).
- 8) Yamamoto, H. and Sendai, S., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, 87, 76-80 (1979) [in Japanese].