

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4527347号
(P4527347)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.		F I	
CO4B 35/50	(2006.01)	CO4B 35/50	
CO4B 35/00	(2006.01)	CO4B 35/00	J
HO1B 1/08	(2006.01)	HO1B 1/08	
HO1C 7/04	(2006.01)	HO1C 7/04	

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-32870 (P2002-32870)	(73) 特許権者	000004547
(22) 出願日	平成14年2月8日(2002.2.8)		日本特殊陶業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-183075 (P2003-183075A)		愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
(43) 公開日	平成15年7月3日(2003.7.3)	(74) 代理人	100094190
審査請求日	平成17年2月1日(2005.2.1)		弁理士 小島 清路
(31) 優先権主張番号	特願2001-314272 (P2001-314272)	(72) 発明者	溝口 義人
(32) 優先日	平成13年10月11日(2001.10.11)		名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	光岡 健
			名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		(72) 発明者	浦島 和浩
			名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サーミスタ用焼結体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

L aを除く3 A族元素のうち少なくとも1種の元素(M 1)、2 A族元素のうち少なくとも1種の元素(M 2)、6 A、7 A及び8族元素のうち少なくとも1種の元素(M 3)、並びにA 1を含有し、且つ一般式 $[(M 1)_a(M 2)_b]_{1 \pm x}(M 3)_c(A 1)_d]_{1 \pm y}O_{3 \pm z}$ (但し、aはM 1のモル数、bはM 2のモル数、cはM 3のモル数、及びdはA 1のモル数を表す。)で表した場合に、a、b、c及びdが下記の条件を満たし、

上記a、上記b、上記c及び上記dの合計が2であり、

上記M 1、M 2、M 3の組み合わせが、

(1) M 1としてのY、M 2としてのSr、M 3としてのCr及びMn、

(2) M 1としてのSm、M 2としてのCa、M 3としてのCr及びMn、

(3) M 1としてのGd、M 2としてのCa、M 3としてのFe及びMn、

(4) M 1としてのGd、M 2としてのMg、M 3としてのCr及びFe、

のいずれかであり、

結晶構造がペロブスカイト型であることを特徴とするサーミスタ用焼結体。

0.6 a 0.998

0.002 b 0.4

0.01 c 0.6

0.4 d 0.99

1 d/c 99

$$x = 0.1$$

$$y = 0.1$$

$$z = 0.15$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、サーミスタ用焼結体に関し、更に詳しくは、室温付近から1000 付近までの広い温度域にわたって、適度な比抵抗値を有し、電気特性の安定性に優れたサーミスタ用焼結体に関する。本発明のサーミスタ用焼結体は、サーミスタ素子等の導電材料として用いられ、燃焼器具や自動車の排気ガス温度測定装置等に利用される。

10

【0002】

【従来の技術】

従来より、高温において使用することができる導電材料として、 Al_2O_3 及び Cr_2O_3 を主成分とするコランダム型化合物（特開平7-335409号公報）、 $MgAl_2O_4$ 系の組成を有するスピネル型化合物（特開昭49-63995号公報）、 $LaMnO_3$ 系、或いは $LaCrO_3$ 系等の組成を有するペロブスカイト型化合物（特開平7-237967号公報）等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、コランダム型化合物では、抵抗-温度特性を制御するため他の元素を添加する必要があり、その添加量が多い場合は熱安定性が低下してしまうことがある。また、スピネル型化合物では、温度勾配定数（B定数）が大きいため、使用可能な温度域が狭い。更に、Laを含むペロブスカイト型化合物では、未反応のLaイオンが大気中の水分と反応して $La(OH)_3$ となり、焼結体とした場合に亀裂或いは崩壊を生ずるため使用環境が制限される。また、電気抵抗値が低く、温度センサとして応用した場合に応答性に劣る。更に、融点の低い導電材料、及び焼成時の未反応生成物を含む導電材料等では、1000 程度の使用環境下においても材料中の各元素の拡散が進行し、初期の導電特性から変動を生じることがあり、電気特性の安定性に問題がある。

20

【0004】

本発明は、上記課題を解決するものであり、室温付近から1000 付近までの広い温度域にわたって、適度な比抵抗値を有し、電気特性の安定性に優れたサーミスタ用焼結体を提供することを目的とする。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のサーミスタ用焼結体は、Laを除く3A族元素のうち少なくとも1種の元素（M1）、2A族元素のうち少なくとも1種の元素（M2）、6A、7A及び8族元素のうち少なくとも1種の元素（M3）、並びにAlを含有し、且つ一般式 $[(M1)_a (M2)_b]_{1-x} (M3)_c (Al)_d]_{1-y} O_{3+z}$ （但し、aはM1のモル数、bはM2のモル数、cはM3のモル数、及びdはAlのモル数を表す。）で表した場合に、a、b、c及びdが下記の条件を満たし、

40

上記a、上記b、上記c及び上記dの合計が2であり、

上記M1、M2、M3の組み合わせが、

(1) M1としてのY、M2としてのSr、M3としてのCr及びMn、

(2) M1としてのSm、M2としてのCa、M3としてのCr及びMn、

(3) M1としてのGd、M2としてのCa、M3としてのFe及びMn、

(4) M1としてのGd、M2としてのMg、M3としてのCr及びFe、

のいずれかであり、

結晶構造がペロブスカイト型であることを特徴とする。

0.6 ≤ a ≤ 0.998

0.002 ≤ b ≤ 0.4

50

$0.01 \leq c \leq 0.6$
 $0.4 \leq d \leq 0.99$
 $1 \leq d/c \leq 99$
 $x = 0.1$
 $y = 0.1$
 $z = 0.15$

【0006】

本発明では、上述のように上記 a、上記 b、上記 c 及び上記 d の合計が 2 である。

【0007】

本発明では、上述のように結晶構造がペロブスカイト型である。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明におけるサーミスタ用焼結体における上記 M1 は、La を除く 3A 族元素のうちの 1 種、又は 2 種以上の組み合わせを示す。La を除く 3A 族元素としては、Y、Sm、Gd である。

上記 M2 は、2A 族元素のうちの 1 種、又は 2 種以上の組み合わせを示す。2A 族元素としては、Mg、Ca、Sr であり、より好ましくは Sr である。

上記 M3 は、6A、7A 及び 8 族元素のうちの 1 種、又は 2 種以上の組み合わせを示す。6A、7A 及び 8 族元素としては、Cr、Fe、Mn であり、最も好ましくは Cr、Mn である。

20

【0009】

本発明のサーミスタ用焼結体において、上記 M1、M2 及び M3 の組み合わせは、

- (1) M1 としての Y、M2 としての Sr、M3 としての Cr 及び Mn、
- (2) M1 としての Sm、M2 としての Ca、M3 としての Cr 及び Mn、
- (3) M1 としての Gd、M2 としての Ca、M3 としての Fe 及び Mn、
- (4) M1 としての Gd、M2 としての Mg、M3 としての Cr 及び Fe、

のいずれかである。

【0011】

また、本発明のサーミスタ用焼結体は、一般式 $[(M1)_a(M2)_b]_{1-x}(M3)_c(A1)_d]_{1-y}O_{3-z}$ で表され、M1 のモル数 a は、 $0.6 \leq a \leq 0.998$ (好ましくは $0.6 \leq a \leq 0.99$ 、より好ましくは $0.7 \leq a \leq 0.99$) を満たす。

30

M2 のモル数 b は、 $0.002 \leq b \leq 0.4$ (好ましくは $0.01 \leq b \leq 0.4$ 、より好ましくは $0.01 \leq b \leq 0.3$) を満たす。

M3 のモル数 c は、 $0.01 \leq c \leq 0.6$ (好ましくは $0.02 \leq c \leq 0.6$ 、より好ましくは $0.05 \leq c \leq 0.5$) を満たす。

A1 のモル数 d は、 $0.4 \leq d \leq 0.99$ (好ましくは $0.4 \leq d \leq 0.98$ 、より好ましくは $0.5 \leq d \leq 0.95$) を満たす。

これらの範囲内であれば、室温付近から 1000 付近までの広い温度域にわたって、適度な比抵抗値を有し、電気特性の安定性に優れた焼結体とすることができる。a、b、c 及び d のうちのいずれか一種でも、本発明の範囲外である場合、高温における安定性が悪く、電気特性が不安定であるため好ましくない。

40

更に、A1 のモル数 d を M3 のモル数 c で除した値 (d/c) が、 $1 \leq d/c \leq 99$ (好ましくは $1 \leq d/c \leq 49$ 、より好ましくは $1 \leq d/c \leq 20$) を満たす。この範囲とすることで、Cr 等の難焼結性物質を M3 成分として用いた場合においても、易焼結性の A1 成分が十分に存在するため、焼結し易く、十分に緻密化したサーミスタ用焼結体を得ることができる。

また、各モル数の合計 ($a + b + c + d$) は 2 である。

【0012】

本発明のサーミスタ用焼結体はペロブスカイト型 (ABO_3) の結晶構造を有するもの

50

であり、通常、Aサイトが $(M1_a M2_b)$ 、Bサイトが $(M3_c A1_d)$ である $(M1_a M2_b)(M3_c A1_d)O_3$ で示される組成となる(但し、a、b、c及びdは上記条件を満たす。)。この場合、Aサイト及びBサイトそれぞれを占める元素同士のイオン半径が近接しており、元素同士で互いに容易に置換できるものであり、副生成物の生成が少なく、置換された組成が安定に存在する。そのため、広い範囲で連続的に組成比を変えて導電材料の抵抗値やその温度勾配定数(B)を調整することができる。

尚、焼結体を作製する際の焼成条件(酸化、還元等の焼成雰囲気、及び焼成温度など)や、Aサイト及びBサイトにおける元素同士の置換の量比により、酸素の過剰或いは欠損を生じることがある。従って、上記組成における酸素原子と $(M1_a M2_b)$ とのモル比、及び酸素原子と $(M3_c A1_d)$ とのモル比は、それぞれ正確に3:1となっていないくても、ペロブスカイト型の結晶構造が維持されていればよい。例えば、 $(M1_a M2_b)_{1 \pm x} (M3_c A1_d)_{1 \pm y} O_{3 \pm z}$ とした場合、xは0.1(好ましくは0.07程度、より好ましくは0.05程度)である。また、yは0.1(好ましくは0.07程度、より好ましくは0.05程度)である。更に、zは0.15(好ましくは0.07程度、より好ましくは0.03程度)である。また、 $1 \pm x / 1 \pm y$ が0.8~1.2(より好ましくは0.85~1.15、更に好ましくは0.9~1.1)であることが好ましい。

10

【0013】

これらのサーミスタ用焼結体の150~900の温度域における比抵抗値は、0.001~1000k・cm(好ましくは0.001~800k・cm、より好ましくは0.002~800k・cm)とすることができる。尚、これは実際に使用可能な温度範囲が、150~900に限定されることを意味するものではない。

20

また、後記実施例における耐久試験において算出される温度換算値の絶対値を150及び900で、15以内(好ましくは12以内、より好ましくは10以内)とすることができる。

【0014】

これらのサーミスタ用焼結体の製造において、原料粉末としては、前記M1、M2、M3及びA1の各々の元素を含む化合物の粉末が使用できる。この化合物としては酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が挙げられ、特に酸化物、炭酸塩がよく用いられる。

【0015】

また、サーミスタ用焼結体の製造には、焼結助剤粉末を用いることができる。この場合、焼結体の製造時における焼結性を向上させ、強度の高いサーミスタ用焼結体を得ることができる。更に、焼結助剤を使用しない場合に比べて低温で焼成した場合においても、十分な強度を有するサーミスタ用焼結体を得ることができる。

30

尚、焼結体の製造時に、緻密化が十分に進行する場合は、焼結助剤粉末を用いずに製造することもできる。

【0016】

焼結助剤粉末としては、特に限定されないが、 SiO_2 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 、 $CaSiO_3$ 及び $SrSiO_3$ 等の粉末を使用することができる。なかでも SiO_2 粉末を用いることが好ましい。この SiO_2 粉末の平均粒径は、0.05~0.3 μm (より好ましくは0.1~0.3 μm)であることが好ましい。

40

焼結助剤粉末を用いた場合、粒界に液相を形成し、マトリックスを成して焼結性を向上させ、より低温で焼成することができ、且つ十分な強度を有し、電気特性の安定性に優れたサーミスタ用焼結体とすることができる。

焼結助剤粉末の添加量は、特に限定されないが、焼結助剤粉末として SiO_2 のみを用いる際は、原料粉末を100質量部とした場合、通常0.3~3質量部、好ましくは0.5~3質量部、更に好ましくは0.5~2.5質量部である。この範囲とすることで、焼成温度を下げることができ、且つ十分な強度を有し、耐熱性に優れた焼結体を得ることができる。また、他の焼結助剤粉末と併用する場合には、焼結助剤粉末の全量の20質量%以上、特に25質量%以上を SiO_2 とすることが好ましい。

50

【0017】

サーミスタ用焼結体は、例えば、以下のようにして製造することができる。

原料粉末を湿式混合して乾燥することにより原料粉末混合物を調製し、次いで、この混合物を1100～1450（好ましくは1200～1400）で仮焼し、平均粒径0.5～4μm（好ましくは0.7～3μm）の仮焼粉末を得る。その後、必要に応じて、仮焼粉末に焼結助剤粉末を配合して湿式混合し、スラリーを調製する。次いで、得られたスラリーを乾燥し、整粒した後、プレス成形等を行い成形体を得る。その後、この成形体を、1450～1650（好ましくは1450～1600）で焼成することにより、サーミスタ用焼結体を製造することができる。

更に、焼成後、1000～1200で100～500時間のアニールによる安定化処理を行い、抵抗値をより一層安定化させることもできる。

10

【0018】

【実施例】

(1) サーミスタ用焼結体の製造

実験例1～19

原料粉末として、 Y_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 Cr_2O_3 、 MnO_2 、 Al_2O_3 （全て、純度99.9%の市販品を用いた。）を用いて、化学式 $Y_aSr_bCr_{c1}Mn_{c2}Al_dO_3$ におけるa、b、c1、c2及びdが表1に示すモル数となるように、それぞれ秤量し、これらの原料粉末を湿式混合して乾燥することにより原料粉末混合物を調製した。次いで、この原料粉末混合物を大気雰囲気下、1300で5時間仮焼し、平均粒径1～2μmの仮焼粉末を得た。その後、この仮焼粉末100質量部に対し、平均粒径0.2μmの SiO_2 粉末を1質量部配合し、樹脂ポットと窒化珪素玉石とを用い、エタノールを分散媒として湿式混合した。次いで、得られたスラリーを80で2時間乾燥し、250メッシュの篩を通して造粒した後、30MPaの一軸成形方及び150MPaの冷間静水圧プレス（CIP）法により成形し、直径9mm、高さ10mmの円柱状の成形体を得た。その後、この成形体を、大気雰囲気下1550で2時間保持して焼成し、サーミスタ用焼結体を得た。

20

次いで、各焼結体を研磨し、直径6mm、高さ5mmの円柱状とし、その両端面に白金電極をスクリーン印刷法により形成した。更に、大気中1000、150時間のアニールを行い、抵抗値の安定化処理を施し、実験例1～19のサーミスタ用焼結体とした。

30

【0019】

実験例20及び実験例21

焼結助剤粉末（ SiO_2 粉末）を配合しない他は、実験例1～19と同様にして、化学式 $Y_aSr_bCr_{c1}Mn_{c2}Al_dO_3$ におけるa、b、c1、c2及びdが表1に示すモル数となるように各サーミスタ用焼結体を製造した。

【0020】

【表1】

表1

実験例	a	b	c1	c2	c1+c2	d	d/(c1+c2)
*1	0.9	0.1	1	0	1	0	0
*2	0.9	0.1	0.4	0	0.4	0.6	1.5
*3	0.9	0.1	0.05	0	0.05	0.95	19
*4	0.9	0.1	0	0	0	1	-
*5	0.9	0.1	0	0.1	0.1	0.9	9
*6	0.9	0.1	0	0.4169	0.4169	0.5831	1.399
*7	0.9	0.1	0	1	1	0	0
8	0.9	0.1	0.2915	0.1254	0.4169	0.5831	1.399
9	0.9	0.1	0.1555	0.0669	0.2224	0.7776	3.496
10	0.9	0.1	0.25	0.25	0.5	0.5	1
11	0.9	0.1	0.2085	0.2085	0.417	0.5831	1.398
12	0.9	0.1	0.1091	0.2509	0.36	0.64	1.778
13	0.9	0.1	0.0909	0.2091	0.3	0.7	2.333
14	0.9	0.1	0.0674	0.155	0.2224	0.7776	3.496
15	0.99	0.01	0.0674	0.155	0.2224	0.7776	3.496
16	0.7	0.3	0.0674	0.155	0.2224	0.7776	3.496
*17	1	0	0.25	0.25	0.5	0.5	1
*18	0.5	0.5	0.25	0.25	0.5	0.5	1
*19	0.9	0.1	0.35	0.35	0.7	0.3	0.4286
20	0.9	0.1	0.04	0.16	0.2	0.8	4
21	0.9	0.1	0.0333	0.1333	0.1666	0.8333	5.002

「*」は、本発明の範囲外であることを示す(以下の表5においても同様である)。

【0021】

実験例22及び実験例23

原料粉末として、 Y_2O_3 に代えて Sm_2O_3 、 $SrCO_3$ に代えて $CaCO_3$ (いずれも、純度99.9%の市販品)を用いて、化学式 $Sm_aCa_bCr_{c1}Mn_{c2}Al_dO_3$ におけるa、b、c1、c2及びdが表2に示すモル数となるようにした以外は実験例20及び実験例21と同様にして各サーミスタ用焼結体を製造した。

【0022】

【表2】

表2

実験例	a	b	c1	c2	c1+c2	d	d/(c1+c2)
22	0.9	0.1	0.0909	0.2091	0.3	0.7	2.333
23	0.9	0.1	0.0674	0.155	0.2224	0.7776	3.496

【0023】

実験例24及び実験例25

原料粉末として、 Y_2O_3 に代えて Gd_2O_3 、 $SrCO_3$ に代えて $CaCO_3$ 、 Cr_2O_3 に代えて Fe_2O_3 (全て、純度99.9%の市販品)を用いて、化学式 $Gd_aCa_bFe_{c1}Mn_{c2}Al_dO_3$ におけるa、b、c1、c2及びdが表3に示すモル数となるようにした以外は実験例20及び実験例21と同様にして各サーミスタ用焼結体を製造した。

【 0 0 2 4 】

【 表 3 】

表3

実験例	a	b	c1	c2	c1+c2	d	d/(c1+c2)
24	0.9	0.1	0.0909	0.2091	0.3	0.7	2.333
25	0.9	0.1	0.0674	0.155	0.2224	0.7776	3.496

【 0 0 2 5 】

実験例 2 6 及び実験例 2 7

10

原料粉末として、 Y_2O_3 に代えて Gd_2O_3 、 $SrCO_3$ に代えて MgO 、 MnO_2 に代えて Fe_2O_3 (全て、純度 99.9% の市販品) を用いて、化学式 $Gd_aMg_bCr_{c1}Fe_{c2}Al_dO_3$ における a、b、c1、c2 及び d が表 4 に示すモル数となるようにした以外は実験例 2 0 及び実験例 2 1 と同様にして各サーミスタ用焼結体を製造した。

【 0 0 2 6 】

【 表 4 】

表4

実験例	a	b	c1	c2	c1+c2	d	d/(c1+c2)
26	0.9	0.1	0.0909	0.2091	0.3	0.7	2.333
27	0.9	0.1	0.0674	0.155	0.2224	0.7776	3.496

20

【 0 0 2 7 】

実験例 2 8

原料粉末として、更に Ga_2O_3 (純度 99.9% の市販品) を用いて、化学式 $Y_aSr_bCr_{c1}Mn_{c2}Al_{d1}Ga_{d2}O_3$ における a、b、c1、c2、d1 及び d2 が表 5 に示すモル数となるようにした以外は実験例 1 ~ 1 9 と同様にして各サーミスタ用焼結体を製造した。

【 0 0 2 8 】

【 表 5 】

30

表5

実験例	a	b	c1	c2	c1+c2	d1	d2	d1+d2	(d1+d2)/(c1+c2)
* 28	0.9	0.1	0.0674	0.155	0.2224	0.3888	0.3888	0.7776	3.496

【 0 0 2 9 】

(2) 導電性の評価

(i) 比抵抗値の測定及び B 定数の算出

上記 (1) で得られた実験例 1 ~ 2 8 のサーミスタ用焼結体を用いて、大気雰囲気下で、直流四端子法により温度 1 5 0、3 0 0、6 0 0 及び 9 0 0 での抵抗値を測定し、この抵抗値より比抵抗値及び B 定数を算出した。尚、これらの数値は各々の温度において焼結体を 2 0 分間保持した後の測定値であり、B 定数は以下の式に従って算出した値である。この結果をそれぞれ表 6 (実験例 1 ~ 2 1) 及び表 7 (実験例 2 2 ~ 2 8) に示す。

40

$$B \text{ 定数} : B_{T_1 - T_2} = \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right) / \left[\left(\frac{1}{T_1} \right) - \left(\frac{1}{T_2} \right) \right]$$

[但し、 T_1 、 T_2 は別々の測定温度 (K) を表し、 T_1 、 T_2 は各々の温度 T_1 、 T_2 における大気中での比抵抗値 ($k \cdot cm$) である。]

【 0 0 3 0 】

(i i) 耐久性の評価

実験例 1 ~ 2 8 のサーミスタ用焼結体を大気雰囲気下 1 0 0 0 において 1 5 0 時間保

50

持し、室温まで放冷した際の抵抗値を測定し、耐久前後における比抵抗値より次式に従い変化率（R率）を算出して評価した。この結果をそれぞれ表6（実験例1～21）及び表7（実験例22～28）に併記する。

$$R \text{ 率} (\%) = (k_{T'} - k_T) / k_T \times 100$$

[但し、 k_T は耐久試験前の温度 T 、大気雰囲気における比抵抗値（ $k \cdot \text{cm}$ ）であり、 $k_{T'}$ は耐久試験後の温度 T 、大気雰囲気における比抵抗値（ $k \cdot \text{cm}$ ）である。]

更に、次式により比抵抗値の変化率の温度換算値を算出し、表6（実験例1～21）及び表7（実験例22～28）に併記した。

$$\text{温度換算値} : B_{T_1 - T_2} \times T / [\ln(k_{T'} / k_T) \times T + B_{T_1 - T_2}] - T$$

[但し、 T 、 T_1 、 T_2 は測定温度（ K ）を表し、 k_T は耐久試験前の温度 T における大気雰囲気における比抵抗値（ $k \cdot \text{cm}$ ）であり、 $k_{T'}$ は耐久試験後の温度 T における大気雰囲気における比抵抗値（ $k \cdot \text{cm}$ ）である。 $B_{T_1 - T_2}$ は前記式により求められる B 定数である。]

【0031】

【表6】

表6

実験例	比抵抗値(初期) (kΩ・cm)				B (K)		ΔR (%)		温度換算値 (°C)	
	150°C	300°C	600°C	900°C	B150-600	B600-900	150°C	900°C	150°C	900°C
*1	0.02119	0.004163	0.001403	0.000942	2229	1362	45.1	6.7	-27.9	-62.1
*2	0.3115	0.05688	0.005891	0.002486	3258	2946	6.5	0.5	-3.4	-2.3
*3	85.34	7.249	0.6659	0.2144	3985	3870	10.3	2.3	-4.4	-8.0
*4	912.4	35.76	1.563	0.3541	5230	5070	15.6	10.2	-4.9	-25.8
*5	62.13	6.058	0.6528	0.1921	3740	4177	13.4	3.8	-5.9	-12.2
*6	0.2001	0.03419	0.005723	0.001977	2918	3629	7.2	1.4	-4.2	-5.2
*7	258.9	6.57	0.9575	0.1324	4598	6755	34.2	15.7	-11.2	-29.0
8	17.02	1.683	0.1253	0.01751	4033	6719	-8.8	-0.3	4.1	0.6
9	617.8	30.28	1.11	0.1393	5191	7087	21.3	0.8	-6.6	-1.5
10	2.74	0.3071	0.02579	0.00561	3831	5209	4.4	1.7	-2.0	-4.4
11	5.041	0.5637	0.04924	0.01016	3800	5389	13.9	1.9	-6.0	-4.8
12	3.217	0.3782	0.03574	0.009023	3695	4700	-0.8	1.7	0.4	-4.9
13	5.709	0.6587	0.06259	0.01537	3706	4795	1.6	-0.3	-0.8	0.9
14	19.45	1.703	0.1457	0.03634	4018	4741	17.0	0.8	-6.9	-2.3
15	31.19	2.456	0.1757	0.04865	4252	4385	14.0	1.5	-5.4	-4.7
16	6.124	0.5121	0.04552	0.01289	4025	4308	21.0	0.9	-8.3	-2.9
*17	10.54	0.8957	0.07549	0.01358	4055	5857	6.2	6.9	-2.6	-15.5
*18	0.4155	0.05863	0.007847	0.002547	3259	3842	12.5	7.8	-6.4	-26.3
*19	1.819	0.1989	0.0136	0.002397	4020	5927	47.4	7.1	-16.6	-15.7
20	4.068	0.5148	0.05955	0.01875	3468	3946	2.5	0.5	-1.3	-1.7
21	26.96	2.317	0.1826	0.0475	4101	4598	-0.6	-0.6	0.3	1.8

「*」は、本発明の範囲外であることを示す（以下の表7においても同様である）。

【 0 0 3 2 】

【 表 7 】

表7

実験例	比抵抗値(初期) (k Ω ·cm)				B (K)		ΔR (%)		温度換算値 (°C)	
	150°C	300°C	600°C	900°C	B150-600	B600-900	150°C	900°C	150°C	900°C
22	21.09	1.243	0.06356	0.01175	4766	5764	-3.5	0.4	1.3	-1.0
23	256	12.38	0.371	0.04303	5367	7356	-0.3	0.4	0.1	-0.7
24	22.16	1.249	0.0694	0.01611	4734	4987	1.9	-0.2	-0.7	0.6
25	321.5	14.9	0.604	0.1092	5154	5840	-2.2	-1.2	0.8	2.9
26	3.743	0.4071	0.04175	0.01314	3691	3947	-3.2	-1.1	1.6	3.9
27	13.68	1.422	0.1241	0.03328	3861	4494	0.9	-0.6	-0.4	1.8
*28	4.718	0.7912	0.1049	0.0305	3125	4218	-5.0	-1.4	3.0	4.6

【0033】

表6及び表7によれば、本発明におけるA1成分を含まない実験例1では、900における比抵抗値が0.000942k \cdot cmと低く、比抵抗値の変化率の温度換算値により評価した耐久性においても、150では-27.9であり、更に900では-62.1であり、耐久性が悪く、電気特性が安定していなかった。また、本発明におけるM3成分を含まない実験例4では、変化率の温度換算値が150において-4.9

10

20

30

40

50

であったが、900 では -25.8 であり、高温において耐久性が悪く、電気特性が安定していなかった。更に、本発明における A1 成分を含まない実験例7では、変化率の温度換算値が150 では -11.2 であったが、900 では -29.0 であり、高温において耐久性が悪く、電気特性が安定していなかった。

また、本発明における M2 成分を含まない実験例17では、変化率の温度換算値が150 において -2.6 であったが、900 では -15.5 であり、高温において耐久性が悪く、電気特性が安定していなかった。更に、M1のモル数 a が 0.5、M2のモル数 b が 0.5 と本発明の範囲 (0.6 a 0.998、0.002 b 0.4) を外れる実験例18では、変化率の温度換算値が150 において -6.4 であったが、900 では -26.3 であり、高温において耐久性が悪く、電気特性が安定していなかった。また、M3のモル数 c が 0.7、A1のモル数 d が 0.3 と本発明の範囲 (0.01 c 0.6、0.4 d 0.99) を外れる実験例19では、変化率の温度換算値が150 では -16.6 であり、更に900 では -15.7 であり、耐久性が悪く、電気特性が安定していなかった。

【0034】

これに対して、実験例2、3、5、6、8~16、及び20~28では、150、300、600及び900 の各温度において $0.001977 \sim 617.8 \text{ k} \cdot \text{cm}$ と適度な比抵抗値を示しており、比抵抗値の変化率の温度換算値により評価した耐久性においても、150 では -8.3 ~ +4.1、900 では -12.2 ~ +0.9 であり、優れた耐久性を示しており、且つ広い温度域において安定した電気特性を有していることが分かった。

【0035】

尚、本発明においては、上記の具体的な実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じた本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。即ち、原料粉末以外にも、焼結性並びにB定数及び耐久性等を損なわない範囲で、Li、Na、K、Cu、Ag、Cl及びS等の他の成分、或いは不可避不純物などを含有していてもよい。

【0036】

【発明の効果】

特定の一般式で表される本発明のサーミスタ用焼結体とすることで、より電気特性の安定性に優れたサーミスタ用焼結体とすることができる。

更に、本発明のサーミスタ用焼結体において、特定の元素を、特定の量比で含有することで、より電気特性の安定性に優れたサーミスタ用焼結体とすることができる。

また、本発明のサーミスタ用焼結体の結晶構造がペロブスカイト型なので、より電気特性の安定性に優れたサーミスタ用焼結体とすることができる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 武石 卓

(56)参考文献 特開平07-201528(JP,A)

特開平06-338402(JP,A)

特開平06-325907(JP,A)

特開昭51-108298(JP,A)

特開平09-196098(JP,A)

Tatsumi Ishihara et al, Oxide Ion Conductivity in Doped NdAlO₃ Perovskite-Type Oxides
, Journal of the Electrochemical Society, 米国, Electrochemical Society, 1994年, V
ol.141, No.12, pp.3444-3449

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/50

C04B 35/495

C04B 35/00-35/22

H01B 1/08

H01C 7/04

CAplusCA/REGISTRY(STN)

/REGISTRY(STN)