(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C04B 35/42
H01C 7/04

(45) 공고일자 2002년11월29일
(11) 등록번호 10-0344034
(24) 등록일자 2002년06월28일

(21) 출원번호 10-1994-0031258
(22) 출원일자 1994년11월25일

(65) 공개번호 특1995-0014028
(43) 공개일자 1995년06월15일

(30) 우선권주장 93-321428 1993년11월25일 일본(JP)
93-350190 1993년12월29일 일본(JP)

(73) 특허권자 니혼도꾸슈도교 가부시키가이샤
일본국 아이치켄 나고야시 미주호쿠 다카츠지-초14-18

(72) 발명자 이와야마사끼
일본국아이찌켄나고야시미즈호구타카쯔지쵸오14반18호니혼도꾸슈도우교우가부시끼가이샤내
하야시교헤이
일본국아이찌켄나고야시미즈호구타카쯔지쵸오14반18호니혼도꾸슈도우교우가부시끼가이샤내

(74) 대리인 유미특허법인
송만호

심사관 : 유호일

(54) 더미스터용 세라믹 조성물

요약

고온도를 검츨하기 위한, 고온에서 안정하고 또 산화·환원의 양분위기로 사용할 수 있는 특성을 나타내는 더미스터용 세라믹 조성물을 제공한다. $YCrO_3$계 재료로, Y의 일부/또는 전부를 Sr, Sm으로 치환하여, Cr의 일부를 Fe, Ti로 치환하는 것에 의해, 300 1100℃에서 실용적인 저항치를 갖고, 또 더미스터 소자의 환경 조건의 변화 또는 열이력에 대하여 안정한 더미스터 소자를 제공하는 것이다. n형 및 p형 성분의 혼합을 갖는 일반적으로 AMO_3 페로브스카이트 구조(A=2A,3A,3B 아족 원소, M=4A,5A,6A,8 아족 원소)는, 아족은 IUPAC 국제 주기율표의 것이다, 같은 성질을 갖는다. La가 없으면 바람직하며 소결 조제를 사용할 수 있다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

제 1도는 본원 발명의 실시예를 나타낸다.

※ 도면 주요 부분에 대한 부호의 설명 ※

1. 더미스터 소자 2. 리드선

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상의 이용 분야]

본 발명은 고온에서 안정성이 높은, 특허 300℃에서 1100℃까지 사용하는 것에 적합한 부(負)의 온도 계수를 갖는 더미스터(thermistor)용 재료에 관한 것이다.

[종래 기술]

고온에서 사용할 수 있는 더미스터용 재료로서 종래부터, (a) Al_2O_3, Cr_2O_3을 주성분으로 하는 코런덤(corundum)형 결정 구조를 주체로 하는 재료(예를 들면 특개소 50-118294호 공보), (b) $MgAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$ 등으로 이루어진 스피넬(spinel)형 결정 구조 화합물을 주체로 한 재료(예를 들면 특개소 49-63995호 공보, (c) Y_2O_3 등으로 안정화시킨 ZrO_2를 주체로 하는 재료(예를 들면, 「내연기관」 제30권 제8호 제98면), (d) 고융점에 전도성을 갖는 페로브스카이트(perovskite)형 결정 구조 화합을을 주체로 한 재료, 예를 들면 $La(Al_{1-x}Crx)O_3$계의 조성을 갖는 재료(예를 들면 특개소 51-10829호 공보), 절연 기판 상에 $LaCrO_3$를 박막화하여 사용하는 재료(예를 들면 특개소 61-16l701호 공보). $LaCrO_3$과 $MgAl_2O_4$를 혼합한 재료(예를 들면 특개소 51-95297호 공보, 특개소 51-23691호 공보)등이 사용될 수 있다.

[발명의 요약]

본 출원인은 예의 연구하여 하기한 것을 밝혀 냈다.

그러나 (a) 코런덤형 결정 구조를 주체로 하는 재료는 저항-온도 특성에 다양성(variable)을 갖도록 하기 위하여 타원소를 첨가하지만, 그 첨가량을 많이 하면 열 안정성이 악화하는 문제가 있있다.

(b) 스피넬형 결정 구조 화합물을 주체로 한 재료는 온도 구배정수(β)가 크기 때문에 넓은 온도 범위에서 사용될 수 없는 등의 문제가 있었다. 또 $NiAl_2O_4$계 재료(특개소 49-29493호 공보 등), $CoAl_2O_4$계 재료(특개소 48-705호 공보 등)가 있으나, 어느 것이나 내열성이 낮고, 고온에서 사용될 수 없다라는 문제가 있었다.

(c) 지르코니아계 재료는, 환원성 분위기에서는 저항치가 불안정하여 실용상 사용될 수 없다라는 문제가 있고, (d) 페로브스카이트형 결정 구조 화합물계 재료는 La의 산화물이 미반응으로 잔존할 경우 그 미반응물이 대기중의 수분과 반응하여 불안정한 $La(OH)_3$으로 되며, 소자가 붕괴하게 되거나 저항치가 불안정하게 되는 등의 문제가 있었다.

상기한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 목적은 신규하고 유용한 세라믹 조성물을 제공하는 것이다.

특히, 재료의 조성을 조절하여 넓은 범위에 저항치를 제공하는 더미스터용 세라믹 조성물을 조성하는 것이 본 발명의 독특한 목적이다.

본 발명의 또 다른 목적은 분위기의 습도나 열이력에 의한 특성의 악화가 적고 흡습성의 물질을 포함하지 않는 세라믹 조성물을 제공하는 것이다.

또 다른 목적은 1100℃까지의 넓은 온도 범위에서 바람직하게는 높은 안정도를 갖고 사용할 수 있는 세라믹 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적들은 전체 명세서로부터 명확해질 것이다.

본 발명자들은 예의 연구 결과, 화학식

$(Y_{1-x}\ Sr_x)(Cr_{1-Y-Z}\ Fe_Y Ti_Z)O_3$ (I)

로 표시되는 화합물에 있어서,

여기에서 X, Y 및 Z가

$0.351 \geq X \geq 0.01$

$0.4 \geq Y/(1-Y-Z) \geq 0.05$

$0.35\ Z \geq 0.025$ 인 것을 특징으로 하는 더미스터용 세라믹 조성물로 하는 것에 의해, 상기의 문제를 해소하고 바람직한 더미스터를 제공할 수 있음을 알게 되었다.

또 화학식

$(Y_{1-x}\ Sr_x)(Cr_{1-Y-Z}\ Fe_Y Ti_Z)O_3$ (II)

로 표시되는 화합물에 있어서, Y의 일부 또는 전부를 Sm으로 치환한 것으로, X, Y 및 Z는 상기한 식 (I)에서와 동일한 것을 특징으로 하는 더미스터용 세라믹 조성물로 하는 것에 의해 상기 문제를 해소하여, 바람직한 더미스터를 제공할 수 있는 것을 알 수 있다.

일반적으로 치환은 페로브스카이트 $YCrO_3$ 화합물에 기초하여 다음과 같이 일어난다.

(1) $YCrO_3$ 의 Y 위치에는, 3A 및 3B 아족 (subgruop) 및 2A 아족 원소가 치환되어 2A 또는 3B 아족 원소의 용해도 한도 내에서 고용체를 형성할 수 있다.

(2) $YCrO_3$ 의 Cr 위치에는 4A, 5A, 6A, 7A 및 8 아족 원소가 치환될 수 있다.

n형 성분 (component)을 제공하기 위해서 Ti 및/또는 Fe가 존재해야만 하고, Cr, Mn, Co 및/또는 Ni는 p형 성분를 제공한다.

n형 성분와 p형 성분의 비율은 넓은 범위에서 다양할 수 있다. 따라서,

이것은 일반식으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

AMO_3 (III)

상기에서 A는 적어도 2A, 3A, 및 3B 아족 원소 중 하나를 나타내고, M은 적어도 4A, 5A, 6A, 7A 및 8 아족 원소의 하나를 나타낸다.

전형적으로 Y(이트륨)는 " A" 위치를 나타내고 3A 또는 3B 아족 원소의 다른 원소 중 하나는 Y 일부/또는 전부를 치환할 수 있다.

전형적으로 Sr은 A 위치 즉 (Y의 치환), 부분적으로, 즉 용해도 한도내에서, 를 가정할 수 있는 2A 아족 원소에 속하는 원소로서 대표된다.

Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} 및 3A 아족 원소들 그룹은 AMO_3 (Y0rO_3) 시스템에서 상호 고용성이 있다는 것은 중요하다. 이는 Ti^{4+} 및 2A 아족 원소의 그룹에 적용된다.

이 명세서에 아족 명칭 a, b는 IUPAC 1970에서 정의된 국제 주기율표에 기초한다.

온도 성질(온도 상승에 대한 안정도)은 AMO_3 시스템에서 p형 및 n형 성분 사이의 비율에 따라 다양해지며 필요에 따라 조절될 수 있다.

높은 안정도는 Fe/Cr비 0.05 내지 0.4 내에서 Y(Cr,Fe)O $_3$ 시스템(IV)에서 관찰된다. 이 시스템에서는 Cr은 Mn, Co 및/또는 Ni에 의하여 치환될 수 있으며, Fe는 n형 성분를 제공하기 위하여 Ti에 의해 부분 또는 전부일 수 있다.

3A 아족에 속하는 란타노이드 (lantanoid) 계열 원소(원자번호 57 La 내지 71 Lu) 중, La는 공기 분위기에서 물과 비반응된 La 성분와 반응을 통하여 불안정한 란타늄 하이드록사이드를 생산하기 쉽다. 그러므로 비반응성 La 즉 기초 $AM0_3$ 시스템의 고용체에서 용해하지 않은 La를 남기지 않기 위해서는 La가 존재하는가를 주의해야만 한다. La 또는 La 함유상의 존재 하에서도, $AM0_3$ 시스템은 단독 고용체 상태(매트릭스)에서 발생하는 p형 및 n형 성분의 기초 메카니즘에 기초하는 원하는 저항치를 주기 위한 온도 변화에 대하여 안정할 수 있다. 그러나 La가 존재 않는 것이 악화를 배제할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

본 세라믹 조성물은 소결 조제(助劑)로부터 유리된 입계상(grain boundary phase)의 작은 존재와 함께 AMO $_3$ 시스템의 단독 고용체 매트릭스 상을 필수적으로 포함한다.

용해도 한계가 치환 원소에 대하여 초과하면 바람직하지 않은 또 다른 상 또는 상들이 발생할 수 있다. 이들 다른 상은 기초 AMO_3 시스템의 기본적 성질에 악영향을 주지 않는 제한된 범위 내에서 존재가 허락된다.

특히 바람직하게는, 하기 화학식으로 표시되는 화합물을 특징으로 하는 더미스터 세라믹 조성물을 제공한다.

$(Y_{1-x}\ Q_x(Cr_{1-Y-Z}\ \ Fe_Y Ti_Z)O_3$ (V)

여기에서 Q는 IUPAC의 국제 주기율표의 2A, 3A, 3B 아족 원소로부터 선택되는 적어도 하나이고,

여기에서 X, Y 및 Z는

$0.351 \geq X \geq 0.01$

$0.4 \geq Y/(1-Y-Z) \geq 0.05$

$0.35 \geq Z \geq 0.025$ 이다.

또한 본 발명은 하기한 식으로 나타내지는 화합물을 특징으로 하는 더미스터용 세라믹 조성물을 제공한다.

$\{(Y_{1-w}\ RE_w)_{1-x}\ Q_x\}\{Cr_{1-Y-z}\ \ Fe_Y Ti_z\}O_3$ (VI)

여기에서 Q는 2A 아족 원소들로부터 선택되는 적어도 하나이며, RE는 란타노이드 계열 원소로부터 선택되는 적어도 하나이고,

여기에서 W, X, Y 및 Z는

$1.0 \geq W \geq 0$

$0.351 \geq W > 0.01$

$0.4 \geq Y/(1-Y-Z) \geq 0.05$

$0.35 \geq Z \geq 0.025$ 이다.

란타노이드 계열 원소에서, 란타나이드(즉 La를 제외) 원소가 바람직하다. 그러나 더미스터 원소가 물이 없는 상태에서 사용되면 La가 존재할 수 있다.

Q 원소로서 3A, 3B 및 2A 아족 원소가 고려된다.

3A 원소로서, Sm, Pr, Nd, Mo, Dy, Er, Gd, Yb 등 (특히 Sm), 원자번호 57 71의 란타노이드 계열 원소 또는 회토류 원소가 고려된다. 3B 원소로서 Al 등이 고려된다. 2A 아족 원소로서, Mg, Ca, Sr, Ba 등 (특히 Sr)이 고려된다. 란타노이드 계열 원소 중에서, La는 H_2O에 대한 안정도가 요구되어 바람직하지 않다.

특히, 보다 바람직하게는 상기의 더미스터용 세라믹 조성물에 소결 조제(助劑)를 가하여 소결성을 향상시키는 것에 의해, 저온에서 소성할 수 있고 강도 높은 소자를 얻을 수 있다.

여기서 소결 조제로서는 입계(粒界)에 액상을 생성하고 매트릭스를 생성하여 세라믹의 소결성을 높일 수 있는 것이라면 바람직하며, 예를 들면 실리카, 멀라이트(mu1lite), 스트론튬, 실리케이트($SrSiO_3$) 등이 바람직하고, 그의 첨가량을 0.5 10 중량%, 특히 바람직하게는 0.8 5 중량%가 좋으며, 그 결과 매트릭스 상으로서 페로브스카이트 입자는 입계상 (즉 유리 상태)가 된다.

또 보다 바람직하게는 소성후 대기 중에서 1000℃ 1200℃까지 100 300시간 방치하는 것에 의해 숙성(aging)을 행하여 저항치를 보다 한층 안정화시킬 수 있다.

[발명의 작용]

본원 발명에 의한 더미스터용 재료는 페로브스카이트 구조이고, 이온 반경이 근사한 원자 상호 간에 용이하게 치환될 수 있기 때문에, 그의 치환시킨 조성이 안정하게 존재하여 넓은 범위에서 연속적으로 조성비를 변화시켜 저항치나 저항치의 온도 계수(β)를 조정할 수 있다.

또, La를 포함하지 않기 때문에 흡습에 의하여 변질하는 등의 영향을 받지도 않는다. 고온 안정성도 높고, 300℃ 이상의 온도에 있어서도 장시간 안정하게 사용할 수 있다.

본원 발명에 의한 더미스터용 세라믹 조성물은 p형 반도체와 n형 반도체를 혼합한 것이며 열에 대하여 불안정한 산소 이온이나 금속 이온의 격자 흠결(lattice defects)이 적어지고, 열이력(heat hysterisis)을 받아도 저항치의 변화가 적은 더미스터 소자를 얻을 수 있다.

또 p형 반도체와 n형 반도체의 산소 분압에 대한 의존성이 반대이며 그의 양자를 혼합하는 것에 의해, 상호 그 특성이 상실되어 산소 분압에 대하여 안정한 특성을 제공하게 된다. 따라서 분위기의 산소 분압에 의한 영향을 받는 것이 적어지게 되고 금속 튜브 내에 더미스터 소자를 조립하여 사용하는 자동차용 센서로서 널리 사용할 수 있다.

본 발명에 따르면 넓은 온도 범위를 검출할 수 있는 세라믹 조성물을 갖는 것이 바람직하고 특히 300 900℃의 범위 내에서 1 Mohm 이하의 저항치를 갖는 것이 바람직하다.

조성물에 대해서, 지향하는 단일상 고용체 이외의 부산물 상을 가능하면 적게 생산하는 조성물을 갖는 것이 바람직하나 $0.4 \geq Y/(1-Y-Z) \geq 0.05$의 조성물 범위는 온도 저항 성길의 관점에서 선택된다. $0.1 \geq Z \geq 0.05$ 조성물 범위가 부산물 생성을 감소시키는 면에서 바람직하다. $0.15 \geq X \geq 0.01$의 조성물 범위는 열이력후에 저항치의 감소된 차이를 달성하기 위해서는 바람직하다. Z에 대한 상기 범위를 벗어나면 고용체에 대한 용해도 한계를 초과할 수 있으며, 이것은 안정도에서 감소하려는 경향을 일으키는 이상(two-phase) 시스템을 가져온다.

$YCrO_3$에 기초한 Y의 치환에 대해서, Y 위치는 3A 아족 원소(Sc 및 원자번호 57 내지 71, 즉 La, Pr, Nd, Sm, Ho, Dy, Er, Gd, Yb의 란타노이드 계열 원소) 또는 3B 아족 원소(Al 등) 또는 2A 아족(Mg, Ca, Sr, Ba 등) 또는 이들의 혼합물로 치환될 수 있다. 란타노이드 계열 중, La는 앞에서 소개한 것처럼 불안정한 하이드록사이드를 생산하기 때문에 바람직하지 않다. 용해도 한계는 이온 변경에 의존한다. 안정된 전자가(balance number)를 갖는 것이 높은 안정도에 바람직하다. Y는 0.09nm의 이온 반경을 갖으며, 다른 원소의 이온 반경은 0.082nm (Mg) 내지 0.135nm (Ba)의 범위이다.

페로브스카이트 $YCrO_3$ 시스템에서 Cr 위치는 그 양이 용해도 한계내라면 아족 4A (Ti, Zr, Hf), 5A (V, Nb, Ta), 6A (Cr, Mo, W); 7A (Mn 등) 및 8 (Fe, Co, Ni 등)의 원소들 중 적어도 하나, 바람직하게는 Mn, Co, Ni, Fe 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나로 치환될 수 있다.

그러므로 Fe 및 Ti 이외의 4A, 5A, 6A, 7A 및 8 아족의 원소들 중 모든 것은 $YCrO_3$ 시스템에서 Cr 위치를 치환하기 위하여 Fe 및/또는 Ti를 대치하는 용해도 한계도 내에서 더욱 존재할 수 있다.

본 발명에 따르면, p형 및 c형 성분의 조합에서 도움이 된다.

$YCrO_3$ 시스템에 기초한 p형 성분(컴파운드)에 대해서는 Cr, Mn, Co 및 Ni 원소들이 바람직하고 n형 성분(컴파운드)에 대해서는 Ti, Fe 원소가 바람직하다.

이것은 하기와 같은 치환의 가능성을 제공한다.

(1) Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+} 등과 3A 아족 원소들은 $YCrO_3$ 상에 기초한 상호 고용체를 형성할 수 있으며, Cr, Ti^{4+}, 2A 아족 원소들은 용해도 한계 내에서 상호 고용체를 형성할 수 있다.

온도 성질(온도 상승에 대한 안정도)은 p형 및 n형의 비율에 따른다.

특히 $Y(Cr, Fe)O_3$ 시스템 또는 $A(Cr, Fe)O_3$ 즉 일반적으로 AMO_3 시스템에서 $0.05 \leq Fe/Cr \leq 0.4$의 비율은 열에 대하여 높은 안정도를 제공하며 따라서 이 비율이 바람직하다.

일반적으로 본 발명에 따른 더미스터 소자 및 더미스터용 세라믹 조성물은 출발 물질 혼합물을 준비하여 성형 및 소결하여 생산될 수 있다. 출발 물질 혼합물의 준비는 소성 및/또는 입자화(granulation)를 포함한다.

출발 물질 혼합물의 준비는 원료 물질의 칭량 및 혼합, 이들 슬러리의 건조, 건조된 물질의 소성, 입자화를 실시한다. 입자화는 소성된 물질을, 바람직하게는 이어지는 입자화 및 성형을 위하여 바인더(일반적으로 유기성)를 선택적으로 첨가하여 약 1㎛의 입자 크기로 분쇄하고, 이들 슬러리를 건조하고, 소결을 위한 입상 출발 물질 혼합물을 제공하기 위하여 스프레이 건조 또는 동결 건조하는 입자화를 실시한다. 출발 물질 혼합물을 성형하고 소결하여 공기 분위기에서 1시간 동안 약 1550℃에서 밀도 있는 소결된 세라믹체를 생산한다.

소성은 이어지는 분쇄에서 어려움이 없도록 하기 위하여 과도한 밀집을 일으키지 않는 온도에서 바람직한 중간 성분(예, 고용체)를 생산하기에 충분한 온도에서 실시된다. 바람직하게는 소성은 알루미나 도가니에서 약 1400℃에서 2시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

성형은 다이 또는 몰드를 사용하여 저온 프레싱으로 실시할 수 있으나 다른 방법이 사용 가능하다.

소결은 충분히 조밀될 수 있는 시간동안 약 1400 내지 1600℃ 범위의 보다 바람직하게는 1500 내지 1570℃의 소결 범위에서, 전형적(표준으로)으로 공기 분위기, 1550℃에서 1시간 동안 실시될 수 있다. 소결 시간은 원하는 산물의 형상과 크기에 따라 의존하며 반시간 내지 4시간 바람직하게는 2시간까지가 실시예의 크기에는 바람직하다.

소결은 공기 분위기에서 될 수 있으나, 조성물이 소결 동안 고온에서 증발하기 쉬운 원소 또는 물질 예를 들면 Cr을 포함하는 경우 세라믹 상자(예, 알루미나 세라믹 또는 마그네시아 세라믹)에서 소결함으로써 저항치 값의 다양함의 감소를 달성할 수 있다. 그 이유는 휘발성 물질의 분위기는 증발을 억제할 수 있는 상자 즉 소결된 물질을 둘러쌓고 있는데서 형성되기 때문이다.

또 상자의 내부 벽은 본래 증발이 쉬운 물질로 코팅될 수 있다.

다르게는 비소결된 녹색 산물을 미리 상자 안에 넣고 예열하여, 다음 소결에 사용될 상자의 내부벽 상에 더미스터 조성물에 대한 원료 물질에서 쉽게 증발하는 성분의 침적을 제공하는 것이다.

다음은 생산을 위한 바람직한 조건을 기재한다.

원료 물질을 바람직하게는 볼 밀을 사용하여 균일한 혼합에 충분한 시간 즉 15시간 동안 혼합한다.

(a) ZrO_2 또는 실리콘 나이트라이드 또는 (b) PTFE(Polytetrafluoroethylene) 또는 폴리아미드형 수지(예, 나일론, 상표)의 볼 또는 단지를 사용하는 것이 오염을 막기 위해 바람직하다.

슬러리 건조는 비중의 차이에 의하여 발생하는 함유물의 분리 없이

실시되어야만 하고 따라서 스프레이 건조 또는 동결 건조가 바람직하다.

소결은 전기로에서 실시되는 것이 바람직하다. 다른 로도 사용될 수 있다.

소결에 이은 분쇄는 원료 물질의 혼합과 실질적으로 동일한 방법으로 실시될 수 있으며, 최종 슬러리의 건조는 원료 물질의 혼합 후에 같은 방법으로 실시되며, 바인더(유기성, PVA 등) 및 분산제는 스프레이 전에 함께 첨가될 수 있다.

입자화는 우수한 흐름성(flowability)을 갖는 입자를 만들기 위하여 분산제 및 바인더를 첨가하여 스프레이 건조에 의해 실시될 수 있다.

입자화는 동결 건조에 의하여 실시될 수도 있다.

상기한 혼합 건조는 일반적으로 분말형 원료 물질을 사용할 경우에 해당된다. 대신 관련된 옥사이드를 형성하는 금속 원소의 수용액을 원료 물질로서 부분적 또는 전부를 사용할 수 있다. 이 경우, 수용액은 질산용액 예를 들면 $Fe(NO_3)$, $Cr(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)$ 등일 수 있으며, 여기서 침전 또는 공침, 열분해, 졸-겔법 등이 채용될 수 있다.

본원 발명에 의하면 넓은 온도 범위로 사용하여도 온도 저항치 특성의 변화가 적고, 실용적으로 사용 가능하여, 열이력에 대하여 저항치가 안정한 더미스터 소자를 제공할 수 있다. 이 때문에 기계적 강도가 강하고, 예를 들면 자동차의 배기 가스의 정화용 촉매의 과열 검지 장치라든가, 배기 가스 환류 장치의 환류 가스 온도의 검지 장치 등 고온의 가스 온도 측정 장치 또는 진동의 심한 장소에서의 측정 장치, 그와 각종의 로(爐) 온도 검출 장치로서 사용할 수 있는 더미스터용 세라믹 조성물을 제공할 수 있다.

[실시예]

실시예 1

본 발명의 제일 실시예를 설명한다.

먼저 순도가 99.9% 이상으로 평균 입경이 1㎛인 Y_2O_3과 순도 98.5% 이상으로 평균 입경이 1㎛ 이하인 SrO_3과 순도 98.5% 이상으로 평균 입경이 1㎛ 이하인 Fe_2O_3, 순도 98.5% 이상으로 평균 입경이 1㎛ 이하인 TiO_2를 $(Y_{1-x}\ Sr_x)(Cr_{1-Y-Z}\ Fe_Y Ti_Z)O_3$으로 표시할 때 X, Y, Z가 (표 1)의 조성란에 표시한 비율로 되도록 칭량하여, 이온 교환수를 사용하여 15시간 동안 강철 볼 상에 PTFE가 코팅된 볼로 PTFE 단지에서 습식 혼합되고, -40℃에서 등결 건조로 건조하고, 13.3 26.6 Pa(0.1 0.2 Torr)를 감압하고 이어서 30℃에서 승화시키고, 이어서 Al_2O_3 도가니에서 2시간 동안 1400℃에서 소성하였다. 소성된 분말은 평균 입경이 0.6㎛인 1 중량% SiO_2분말과 혼합하고 Si_3N_4 볼로 PTFE 단지에서 15시간 동안 이온 교환수로 습식 혼합하였다. 혼합된 슬러리를 200 메쉬의 채를 통과하고 건조하였다. 건조 후 PVB가 15 중량%, DBP가 10 중량%, MEK가 50 중량% 그리고 톨루엔이 25 중량%로 이루어진 바인더를 아세톤에 분산시키고 건조된 산물에 첨가하여 최종 혼합물을 조립하고 건조하여 100 내지 355㎛ 입자 크기를 갖는 프레스 성형용 분말을 생산하였다.

(표 1)중 시료번호 1, 3, 17 및 33은 비교예이다.

이 분말을 리드(lead)선으로 이루어진 직영이 0.4mm인 백금선을 1.2mm의 간격을 띄운 서로 평행으로 배치한 금형에 충전하여 1000kg/㎠의 압력으로 프레스하여 직경이 3mm, 두께가 2mm인 2개의 리드선을 갖는 제1도에 나타낸 형상으로 성형한다. 이 성형품을 1550℃의 대기 중에서 소성하여 더미스터 소자를 얻는다. 또 시료번호 2, 4, 5 및 6에 있어서는 대기중 1100℃에서 200시간 방치하여 숙성을 행하였다.

상기에 의해 얻어진 더미스터 소자에서 300℃, 350℃, 500℃ 및 900℃의 대기 중에서 저항지를 측정하고, 그 측정치로부터 β를 산출하였다. 그 결과를 (표 1)의 저항지 및 β란에 병기하였다.

그리고 각 시료를 1000℃의 대기 중에서 360시간 유지하고, 그 유지 전후의 300℃, 350℃, 500℃ 및 900℃에서 저항치를 측정하여 내구성을 조사하였다. 그 결과를 (표 2)에 나타낸다.

(표 1) 중의 β 및 (표 2) 중의 △R 비율은,

$$\beta = 1n(R/R_0)/(1/K - 1/K_0)$$

$$\triangle R\ 비율 = (R_t - R_0)/R_0 \times 100\%$$

로 표시하는 저항치의 온도 계수(β), 및 저항치의 변화율(△R 비율)을 나타낸다.

여기서, 1n은 상용 대수를 나타내고 R 및 R_0은 각각 대기 중에서 절대 온도 K 및 K_0에서 저항치, R_t는 내구시험에 있어서는 내구시험 후 대기중의 절대온도 K_t(t = 300℃, 350℃, 500℃ 또는 900℃)에서 저항치를 나타낸다. 300 500 및 500 900이란 각각 300℃와 500℃, 및 500℃와 900℃간에 β를 나타낸다.

(표 2)는 △R 비율의 온도 환산치를 나타낸다. 각 온도 환상치는 다음 식으로 정의된다.

$$온도\ 환산치 = \beta \times K_0/(1n(R_t/R_0) \times K_0 + \beta) - K_0$$

또 시료번호 7, 8, 12, 23, 24, 25 및 27에 있어서, 대기중 1100℃ 중에 2시간 방치하여, 그 방지 전후의 저항치를 측정하여 고온 내구시험을 행한 결과, 모든 △R 비율의 온도 환산치는 15℃ 이내로 양호한 결과를 얻었다.

(표 1)에서 $(Y_{1-x}\ Sr_x)(Cr_{1-Y-Z}\ Fe_Y Ti_Z)O_3$로 표시되는 조성에 있어서, 각 원소의 혼합비를 선정하는 것에 의해, 저항치를 대폭 조정할 수 있음을 알 수 있다.

또 본원 발명의 세라믹 조성물은, 단순한 치환 고용 반응에 의한 것을 주체로 하는 것이기 때문에 부생성물의 생성이 적고, 특히 Sr의 치환량이 30% 이하의 경우에는 단순한 치환 고용 반응에 의해 이루어지고 부생성물의 생성이 없고 1600℃ 이하의 온도에서 소성할 수 있으며 더미스터 소자에 매립된 리드선의 악화를 방지하는 것이 가능하여 기계적 강도가 높은 더미스터 소자로 할 수 있다.

(표 1)로부터 알 수 있는 바와 같이, Sr의 Y에 대한 치환량이 1 35.1 몰%, 그리고 Cr에 대한 Fe의 치환량은 Fe/Cr =0.05 0.40으로 하고, Ti의 치환량을 2.5 3.5 몰%인 조성비인 시료의 저항치는, 300℃ 내지는 900℃에 있어서 실용화할 수 있는 범위로 되고 또 내구성에 있어서도 △R 비율이 적고 온도 환산치는 적게 되고, 300℃에서 1000℃에 있어서 사용하는 것이 바람직한 더미스터 소자로 할 수 있다.

Sr, Fe, Ti의 어느 것이 치환량이 적거나 (시료번호 1, 3, 17) 또는 Sr, Ti 의 치환량이 많으면 (시료번호 33), 내구성에 있어서, 500℃까지는 900℃의 온도 환산치가 15℃를 넘어 변화하게 되고, 500℃ 보다 높은 온도에서 사용하는 것에는 적합하지 않게 된다.

본 발명에 따른 더미스터 세라믹 조성물은, 내구 시험 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 열이력에 대하여 매우 안정한 특성을 나타내고 있다.

이는 본원 발명의 세라믹 조성물은 p형 반도체인 $YCrO_3$과 n형 반도체인 Fe_2O_3와의 혼합물이기 때문에 열이력에 대하여 불안정한 산소 이온 결합이나 금속 이온 결합이 적어지는 것에 의한 것으로 생각될 수 있다.

또, Ti의 치환량을 2.5% 보다 적게 하면, 소결성이 약간 악화되는 것으로 된다.

실시예 2

실시예 1과 동일한 원료 및, 순도가 99.9% 이상이고, 평균 입경이 1㎛ 이하인 Sm_2O_3을 사용하여 $\{(Y_{1-w}Sm_w)_{1-x}Sr_x\}\{Cr_{1-Y-Z}Fe_YTi_Z\}O_3$로 표시할 때, W, X, Y, Z의 값이 (표 3)의 조성란에 나타낸 비율로 되도록 칭량하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 시료를 작성하고, 얻어진 더미스터 소자의 저항치 및 내구성능을 실시예 1과 동일한 방법으로 행하여 측정하였다. 그 결과를 (표 3) 및 (표 4)에 나타내었다.

(표 3) 및 (표 4)로부터 알 수 있듯이, 화학식 $\{(Y_{1-w}Sm_w)_{1-x}Sr_x\{Cr_{1-Y-Z}Fe_YTi_Z\}O_3$으로 표시되는 조성물에 있어서, Y를 Sm으로 치환하면 저항치는 적어지고, 저온에서 사용하는 것에 적합한 더미스터 소자가 되고, 동시에 내구성능도 우수한 더미스터 소자로 할 수 있다.

또 시료번호 42, 43에 있어서, 대기중 1100℃ 중에 2시간 방치하여, 그 방치 전후의 저항치를 측정하는 것에 의하여 고온 내구성 시험을 행한 결과, 모든 △R 비율의 온도 환산치가 15℃ 이내로 양호한 결과를 얻었다.

이 실시예에 의해 300℃에서 11000℃의 온도 범위로 사용하여도 온도, 저항치 특성의 변화가 적고, 실용적으로 사용가능하여, 열이력에 대하여 저항치가 안정한 더미스터 소자를 제공할 수 있음을 알 수 있다.

당업계에서 자명한 변형이 여기에 기재된 본 발명과 특허청구범위의 범위로부터 만들어질 수 있음을 명심해야 한다.

(표 1)

시료 번호	조성			저항치 (KΩ)				β	
	x	y	z	300℃	350℃	500℃	900℃	300-500	500-900
1	0.0	0.19	0.05	37.0	18.7	4.14	0.398	4851	5312
2	0.01	0.19	0.05	42.5	21.6	4.71	0.436	4872	5395
3	0.011	0.198	0.01	11436	3084	119	0.380	10109	13029
4	0.011	0.219	0.05	5.74	3.271	0.926	0.140	4390	4283
5	0.014	0.271	0.05	14.5	7.989	2.052	0.254	4924	4736
6	0.018	0.19	0.05	95.3	45.4	8.29	0.490	5410	6408
7	0.026	0.195	0.025	13633	2965	67.1	0.225	11769	12916
8	0.029	0.19	0.05	2914	812	47.2	0.630	9131	9785
9	0.037	0.19	0.05	17223	7279	147	0.527	10551	12763
10	0.046	0.19	0.05	18546	6436	104	0.348	11462	12819
11	0.049	0.19	0.05	13435	4417	68.0	0.263	11706	12593
12	0.05	0.19	0.05	10660	2160	49.2	0.208	11911	12391
13	0.051	0.19	0.05	10450	2333	60.2	0.235	11420	12571
14	0.051	0.156	0.05	10670	2216	51.2	0.198	11825	12593
15	0.051	0.124	0.05	8144	1735	41.8	0.179	11676	12374
16	0.051	0.045	0.05	1846	440	14.4	0.132	10746	10639
17	0.051	0.00	0.05	5.28	2.48	0.485	0.065	5288	4549
18	0.052	0.19	0.05	12007	2567	62.3	0.234	11652	12659
19	0.054	0.19	0.05	9641	2144	54.9	0.219	11446	12522
20	0.059	0.19	0.05	3535	874	27.8	0.155	10731	11763
21	0.063	0.19	0.05	723	221	11.4	0.102	9190	10691
22	0.067	0.19	0.05	226	78	5.43	0.076	8259	9675
23	0.069	0.271	0.05	439	136	7.702	0.095	8952	9963
24	0.07	0.219	0.05	52.9	21.9	2.274	0.061	6972	8202
25	0.071	0.19	0.05	19.5	9.64	1.55	0.055	5804	7558
26	0.101	0.18	0.10	1593	421	16.3	0.135	10148	10866
27	0.151	0.17	0.15	2252	522	16.9	0.137	10832	10918
28	0.154	0.111	0.15	706	174	7.24	0.102	10144	9661
29	0.201	0.16	0.20	1243	324	12.8	0.131	10134	10387
30	0.251	0.15	0.25	832	240	11.2	0.129	9541	10119
31	0.301	0.14	0.30	319	117	8.08	0.130	8141	9361
32	0.351	0.13	0.35	138	59.	5.96	0.126	6957	8744
33	0.401	0.12	0.40	52.8	25.	3.69	0.115	5881	7880

(표 2)

시료 번호	ΔR 비율 (%)				ΔR 비율의 온도환산치 (℃)			
	300℃	350℃	500℃	900℃	300℃	350℃	500℃	900℃
1	19.6	15.9	18.7	8.0	-12	-12	-19	-20
2	15.0	12.5	10.8	4.6	-9	-9	-11	-11
3	45.0	30.5	26.3	16.8	-12	-10	-11	-16
4	12.5	5.5	5.7	3.0	-9	-5	-8	-9
5	13.0	11.3	7.5	3.0	-9	-9	-9	-9
6	10.0	12.3	14.5	5.5	-6	-8	-12	-11
7	2.9	4.5	5.0	3.5	-1	-1	-2	-4
8	15.6	13.6	13.2	5.6	-5	-5	-7	-8
9	-3.6	-4.7	-2.4	-1.4	1	2	1	2
10	9.0	6.0	-2.7	-2.7	-2	-2	1	3
11	3.9	4.0	-2.1	-3.8	-1	-1	1	4
12	0.6	0.2	-2.5	-2.0	0	0	1	2
13	1.8	1.6	0.3	1.8	-1	-1	0	-2
14	4.4	0.5	-0.6	-0.5	-1	0	0	1
15	5.3	0.8	-0.8	-2.2	-1	0	0	2
16	-9.1	-11.0	-9.1	-7.6	3	4	5	11
17	-29.8	-29.3	-32.1	-9.5	23	27	54	31
18	0.9	1.3	0.5	1.3	0	0	0	-1
19	8.7	5.1	3.7	4.7	-2	-2	-2	-5
20	5.9	5.1	6.6	4.6	-2	-2	-3	-5
21	2.3	5.4	7.7	-1.0	-1	-2	-4	1
22	2.1	2.5	5.8	0.0	-1	-1	-3	0
23	9.5	9.6	8.2	4.5	-3	-4	-5	-6
24	2.6	2.6	3.5	5.7	-1	-1	-2	-9
25	-9.0	-8.5	-4.7	5.0	6	6	4	-9
26	-1.6	7.2	6.4	5.7	1	-3	-3	-7
27	-10.2	1.3	0.8	2.3	3	0	0	-3
28	-10.3	2.2	2.5	2.4	4	-1	-2	-3
29	-14.6	-10.4	-7.0	-0.8	5	4	4	1
30	-19.8	-17.7	-11.4	-3.3	8	8	7	5
31	-25.2	-22.9	-14.7	-5.1	12	13	10	8
32	-20.5	-22.0	-12.1	-6.0	11	14	9	10
33	-30.0	-25.2	-20.0	-12.0	21	20	17	23

(표 3)

시료 번호	조 성				저 항 치 (KΩ)				β	
	w	x	y	z	300℃	350℃	500℃	900℃	300~500	500~900
41	1.0	0.051	0.19	0.05	12.7	3.74	0.299	0.023	8303	5814
42	1.0	0.054	0.19	0.05	21.9	6.41	0.471	0.026	8503	6566
43	0.50	0.054	0.19	0.05	188	50.8	2.331	0.046	9723	8898
44	0.20	0.054	0.19	0.05	1341	301	9.173	0.082	11041	10693
45	0.10	0.054	0.19	0.05	3519	752	19.8	0.121	11472	11555

(표 4)

시료번호	△R 비율 (%)				△R 비율의 온도환산치 (℃)			
	300℃	350℃	500℃	900℃	300℃	350℃	500℃	900℃
41	-11.8	-13.8	-9.0	-3.2	5	7	10	8
42	-8.9	-2.9	-3.0	0	4	1	3	0
43	4.8	6.0	2.9	0	-2	-2	-2	0
44	-4.7	-2.4	0.5	-3.0	1	1	0	4
45	6.1	8.3	7.5	3.8	-2	-3	-4	-4

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식으로 표현되는 페로브스카이드(perovskitc) 구조를 갖는 화합물을 필수 성분으로 포함하는 세라믹 조성물:

AMO_3

여기에서, 상기한 A는 IUPAC 국제 주기율표의 2A, 3A 아족 원소로 이루어진 군에서 La를 제외하고 선택되는 적어도 하나의 원소이고,

상기한 M은 Cr, Mn, Co, Ni, Fe 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고,

상기한 페로브스카이트 화합물은 p형 및 n형 성분으르 이루어지며, 페로브스카이트 구조에서 고용한계(固溶限界; solubility limit) 내에서 필수적으로 존재하며,

상기한 M은 $(Cr, Mn, Co, Ni)_{1-y-z}Fe_yTi_z$으로 표현되고 상기한 y/(1-y-z)는 0.05 내지 0.4이고 상기한 z는 0.025 내지 0.35인 것을 특징으로 하는 세라믹 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서,

상기한 M이 $Cr_{1-y-z}Fe_yT_z$로 표현되는 세라믹 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기한 A가 La 이외의 란타노이드 계열 원소 및 Y로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소인 세라믹 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서,

상기한 A가 Y, Sm 또는 이들의 혼합물인 세라믹 조성물.

청구항 5.

제1항, 제2항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

소결 조제 유래의 상(phase)이 상기한 조성물 중에 존재하는 세라믹 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기한 소결 조제 유래의 상이 상기한 조성물 전체에 대하여 0.5 내지 10 중량% 양으로 존재하는 세라믹 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서,

상기한 소결 조제 유래의 상이 상기한 조성물 전체에 대하여 0.8 내지 5 중량% 양으로 존재하는 세라믹 조성물.

청구항 8.

제6항에 있어서,

상기한 소결 조제가 실리카, 멀라이트, 칼슘 실리케이트 및 스트론튬 실리케이트로 이루어진 군에서 선택되는 세라믹 조성물.

청구항 9.

제8항에 있어서,

상기한 소결 조제가 실리카인 세라믹 조성물.

청구항 10.

하기 식으로 표현되는 화합물을 필수 성분으로 포함하는 세라믹 조성물:

$(Y_{1-x}\ Q_x)(Cr_{1-y-z}\ Fe_y\ Ti_z)O_3$

여기에서, 상기한 Q는 IUPAC의 국세 주기을표의 2A, 3A 아족 원소로 이루어진 군에서 La는 제외하고 선택되는 적어도 하나의 원소이고,

상기한 x, y 및 z는

$0.351 \geq x \geq 0.01$,

$0.4 \geq y/(1-y-z) \geq 0.05$ 및

$0.35 \geq z \geq 0.025$임.

청구항 11.

제10항에 있어서,

상기한 Q는 Sr인 세라믹 조성물.

청구항 12.

제10항에 있어서,

상기한 Q가 La를 제외한 란타노이드 계열 원소로 이루어진 군에시 선택되며, 고용 한계(solubility limit) 내에서 존재하는 적어도 하나의 원소인 세라믹 조성물.

청구항 13.

하기 식으로 표현되는 화합물을 필수적으로 포함하는 세라믹 조성물:

$\{(Y_{1-w}\ RE_w)_{1-x}\ Q_x\}\{Cr_{1-y-z}\ Fe_y\ Ti_z\}O_3$

여기에서, 상기한 Q는 2A 아족 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, RE는 3A아족으로 이루어지는 군에서 La를 제외하고 선택되는 적어도 하나이며.

상기한 w, x, y 및 z는

$1.0 \geq w > 0$,

$0.351 \geq x \geq 0.01$,

$0.4 \geq y/(1-y-z) \geq 0.05$ 및

$0.35 \geq z \geq 0.025$임.

청구항 14.

제13항에 있어서,

상기한 Q는 Sr이고, 상기한 RE는 Sm인 세라믹 조성물.

청구항 15.

제13항에 있어서,

상기한 RE는 La를 제외한 란타노이드 계열 원소 중 적어도 하나인 조성물.

청구항 16.

제1항, 제10항 및 제13항 중 어느 한 항의 세라믹 조성물을 포함하는 더미스터 소자.

청구항 17.

제16항에 정의된 더미스터 소자를 포함하는 온도 측정 장치.

도면

도면 1

