

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5526552号  
(P5526552)

(45) 発行日 平成26年6月18日 (2014. 6. 18)

(24) 登録日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C O 4 B 35/00 (2006. 01)</b>	C O 4 B 35/00 J
<b>C O 4 B 35/50 (2006. 01)</b>	C O 4 B 35/50
<b>H O 1 C 7/04 (2006. 01)</b>	H O 1 C 7/04

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-19547 (P2009-19547)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成21年1月30日 (2009. 1. 30)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2010-173908 (P2010-173908A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成22年8月12日 (2010. 8. 12)	(74) 代理人	100120396
審査請求日	平成23年9月28日 (2011. 9. 28)		弁理士 杉浦 秀幸
		(72) 発明者	藤田 利晃
			茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
			テリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	藤原 和崇
			茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
			テリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	山口 尚志
			茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
			テリアル株式会社 中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サーミスタ用金属酸化物焼結体、サーミスタ素子及びサーミスタ温度センサ並びにサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

N T C サーミスタに用いられる金属酸化物焼結体であって、

一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$ （ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ ）で示される複合酸化物を含むことを特徴とするサーミスタ用金属酸化物焼結体。

【請求項2】

請求項1に記載のサーミスタ用金属酸化物焼結体において、

前記複合酸化物に絶縁体材料が添加されていることを特徴とするサーミスタ用金属酸化物焼結体。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のサーミスタ用金属酸化物焼結体において、

一般式： $1-w(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + wY_2O_3$ （ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ 、 $0.0 < w < 0.8$ ）で示される複合酸化物を含むことを特徴とするサーミスタ用金属酸化物焼結体。

【請求項4】

N T C サーミスタに用いられるサーミスタ素子であって、

請求項1から3のいずれか一項に記載のサーミスタ用金属酸化物焼結体と、

前記サーミスタ用金属酸化物焼結体に一端が固定された少なくとも一対のリード線と、

を有することを特徴とするサーミスタ素子。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のサーミスタ素子を備えていることを特徴とするサーミスタ温度センサ。

【請求項 6】

N T C サーミスタに用いられる金属酸化物焼結体の製造方法であって、

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ACO}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及び  $\text{MnO}_2$  の各粉末を混合し焼成して、一般式： $(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-z}\text{A}_z(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ （ただし、 $\text{A} = \text{Ca}$  と  $\text{Sr}$  との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ ）で示される複合酸化物の仮焼粉を得る工程と、

前記仮焼粉を成型して焼成する工程と、を有していることを特徴としているサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法において、

前記仮焼粉にさらに  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の粉末を加えて混合し、一般式： $1-w(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-z}\text{A}_z(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3 + w\text{Y}_2\text{O}_3$ （ただし、 $\text{A} = \text{Ca}$  と  $\text{Sr}$  との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ 、 $0.0 < w < 0.8$ ）で示される仮焼粉を含む混合物を得る工程を有し、

前記焼成する工程が、前記混合物を成型して焼成することを特徴とするサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載のサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法において、

前記焼成する工程で、前記仮焼粉又は前記仮焼粉を含む混合物に焼結助剤として  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{SrCO}_3$  との少なくとも一方を添加することを特徴とするサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば自動車関係等の温度計測に用いられるサーミスタ用金属酸化物焼結体、サーミスタ素子及びサーミスタ温度センサ並びにサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、自動車エンジン周りの触媒温度や排気系温度等を計測する温度センサとして、サーミスタ温度センサが採用されている。このサーミスタ温度センサに用いられるサーミスタ素子は、例えば、上記自動車関連技術、情報機器、通信機器、医療用機器、住宅設備機器等の温度センサとして利用され、大きな負の温度係数を有する酸化物半導体の焼結体の素子を用いている。

【0003】

従来、種々の金属酸化物焼結体からなるサーミスタ素子が用いられているが、代表的な材料として、例えば、特許文献 1 及び非特許文献 1 に記載されているように、 $\text{Y}(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$  系ペロブスカイト酸化物が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3362651 号公報

【非特許文献 1】倉野、「 $\text{NO}_x$  触媒制御用触媒温センサの開発」、デンソーテクニカルレビュー、Vol. 5、No. 2、2000

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0005】

上記従来の技術には、以下の課題が残されている。

自動車エンジン周りの触媒温度等を測定するには、1000 付近の高温まで測定可能なサーミスタ素子が求められるが、このような高温用サーミスタに重要な特性として、高温での抵抗値変化が少ないことが挙げられる。しかしながら、上記従来の材料では高温保持試験において抵抗値低下がやや大きく、用途によっては使用できない場合があった。

## 【0006】

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、1000 付近の高温でも抵抗値変化が小さく信頼性の高いサーミスタ用金属酸化物焼結体、サーミスタ素子及びサーミスタ温度センサ並びにサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは、Cr, Mn系のペロブスカイト酸化物( $ABO_3$ )について、鋭意、研究を進めたところ、Aサイトの元素によって抵抗値変化率が異なることが判明し、特にAサイトにLaを用いることで抵抗値変化を抑えられることを見出した。さらに、AサイトのLaを一定の元素で置換することにより、1000 付近での抵抗値変化をさらに抑制することができることも見出した。

したがって、本発明は、上記知見から得られたものであり、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。

## 【0008】

20

すなわち、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体は、サーミスタに用いられる金属酸化物焼結体であって、一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$  (ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ )で示される複合酸化物を含むことを特徴とする。

## 【0009】

また、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法は、サーミスタに用いられる金属酸化物焼結体の製造方法であって、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ACO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 及び $MnO_2$ の各粉末を混合し焼成して、一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$  (ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ )で示される複合酸化物の仮焼粉を得る工程と、前記仮焼粉を成型して焼成する工程と、を有していることを特徴としている。

30

## 【0010】

Cr, Mn系ペロブスカイト酸化物としてAサイトにLaを配すると、酸素の出入りが少なくなり、抵抗率変化を抑制することができるが、AサイトにLaを用いた場合、焼結体中に未反応の $La_2O_3$ が残ると、水分を含んだ大気中に触れた環境で焼結体を長時間さらした際に、 $La_2O_3$ が水酸化物の $La(OH)_3$ に変化する性質があり、不安定性の要因となる。このため、AサイトにLaを用いた場合には未反応の $La_2O_3$ を残さないことが必要であるが、両者の分子量が異なるので、原料調合の度に材料組成変化が発生してしまうおそれがあり、原料調合の際、100%の $La_2O_3$ を正確に準備することが重要である。

40

## 【0011】

しかしながら、 $La_2O_3$ を100%正確に調合することが難しいと共にペロブスカイト酸化物はAサイトに100%を越えて元素を入れることが困難であるため、焼結体中に $La_2O_3$ が残存する可能性がある。

そこで、上記本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体及びその製造方法で得られた仮焼粉では、一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$  (ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ )で示される複合酸化物を含み、AサイトのLaの一部をYやCa若しくはSrで置換しているため、Laを予め少なくした状態を得ることができる。さらに、ペロブスカイト酸化物のAサイト中に100%元素を入れることができ、焼結体中に未反応のL

50

$\text{a}_2\text{O}_3$ が残ることを防ぐことができる。これにより、抵抗値変化率を2%以下に抑制することができる。 $\text{Ca}$ 若しくは $\text{Sr}$ の割合を増加させると、さらに抵抗値変化率を1%以下に抑制することができる。このサーミスタ用金属酸化物焼結体は、 $(\text{Y}, \text{La})$ と $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ との比率を変化させることによって、1000~4200KのB定数とすることが可能である。特に、B定数が2500K以下の材料については、従来のものに比べてB定数が低く、非常に広い範囲の温度(-50 から1100 程度)を測定することが可能である。

なお、 $\text{Cr}$ と $\text{Mn}$ との比率を変化させることによってもB定数を変えることができるが、同時に1000 での抵抗値変化が大きくなってしまい、耐熱性が悪くなってしまう不都合がある。しかしながら、本発明では、 $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ を添加することで、B定数を低下させることができると同時に、1000 での良好な耐熱性を実現することができる。

#### 【0012】

また、一度、ペロブスカイト酸化物中に $\text{La}$ が取り込まれれば、その後に $\text{La}(\text{OH})_3$ が析出することはない。なお、 $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ を70%を越えて置換させると、抵抗値変化が大きくなるため、 $\text{La}$ の欠損は70%以下に調合( $z=0.7$ )する必要がある。

#### 【0013】

また、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体は、前記複合酸化物に絶縁体材料が添加されていることを特徴とする。

$(\text{Y}, \text{La})$ を $\text{Ca}$ や $\text{Sr}$ で単に置換するとB定数が低くなると共に抵抗値が小さくなり、特に $\text{Ca}$ や $\text{Sr}$ の濃度が大きい材料では、高温で抵抗値が非常に小さくなってしまい、高温域の温度検出の精度が悪くなる不都合がある。しかしながら、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体では、複合酸化物に絶縁体材料が添加されているので、絶縁体材料の添加量によって抵抗値を大きくすることができる。すなわち、添加した絶縁体材料により電気伝導のパスを少なくし、抵抗値を上昇させることが可能であり、添加量を調整することで、抵抗値調整が可能になる。

なお、絶縁体材料としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等が採用可能である。

#### 【0014】

また、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体は、一般式： $1-w(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-z}\text{A}_z(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3+w\text{Y}_2\text{O}_3$  (ただし、 $\text{A}=\text{Ca}$ と $\text{Sr}$ との少なくとも一方、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z \leq 0.7$ 、 $0.0 < w \leq 0.8$ )で示される複合酸化物を含むことを特徴とする。

#### 【0015】

また、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法は、前記仮焼粉にさらに $\text{Y}_2\text{O}_3$ の粉末を加えて混合し、一般式： $1-w(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-z}\text{A}_z(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3+w\text{Y}_2\text{O}_3$  (ただし、 $\text{A}=\text{Ca}$ と $\text{Sr}$ との少なくとも一方、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z \leq 0.7$ 、 $0.0 < w \leq 0.8$ )で示される仮焼粉を含む混合物を得る工程を有し、前記焼成する工程が、前記混合物を成型して焼成することを特徴とする。

#### 【0016】

すなわち、これらのサーミスタ用金属酸化物焼結体及びその製造方法で得られたものでは、一般式： $1-w(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-z}\text{A}_z(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3+w\text{Y}_2\text{O}_3$  (ただし、 $\text{A}=\text{Ca}$ と $\text{Sr}$ との少なくとも一方、 $0.0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z \leq 0.7$ 、 $0.0 < w \leq 0.8$ )で示される複合酸化物を含むので、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の添加に応じて高抵抗化を容易に図ることができる。

#### 【0017】

さらに、焼成時のサーミスタ表面に $\text{Y}_2\text{O}_3$ 膜が析出し、複合酸化物焼結体から酸素が還元によって奪われることを表面の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 膜が抑制して抵抗値変化を抑えることができる。これにより、耐熱性及び耐還元性を実現している。

また、ペロブスカイト酸化物に $\text{Y}$ が含まれていることで、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ と混合焼結させた際

、焼成を助成し高密度の成型体が作製できる。さらに、 $Y_2O_3$  膜析出を助長し高い耐熱性、高い耐還元性を実現している。

すなわち、ペロブスカイト酸化物に La と Y と Ca 若しくは Sr の全ての元素を含ませることで、B 定数が低く広範囲温度の測定ができると共に、高い耐熱性、高い耐還元性を実現している。

#### 【0018】

さらに、本発明のサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法は、前記焼成する工程で、前記仮焼粉又は前記仮焼粉を含む混合物に焼結助剤として  $CaCO_3$  と  $SrCO_3$  との少なくとも一方を添加することの特徴とする。

すなわち、このサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法では、ペロブスカイト酸化物に Ca 若しくは Sr が含まれていることで、焼成時に、焼結助剤として  $CaCO_3$  若しくは  $SrCO_3$  を添加することで、さらに焼成を助成することができ、より高密度の成型体が作製できる。

#### 【0019】

本発明のサーミスタ素子は、上記本発明の記載のサーミスタ用金属酸化物焼結体と、前記サーミスタ用金属酸化物焼結体に一端が固定された少なくとも一対のリード線と、を有することを特徴とする。すなわち、このサーミスタ素子では、幅広い温度域をセンサとして 1 素子でカバーすることができ、特に 1000 付近の高温でも抵抗値変化が少なく安定した温度測定を行うことができる。

#### 【0020】

本発明のサーミスタ温度センサは、上記本発明のサーミスタ素子を備えていることを特徴とする。すなわち、このサーミスタ温度センサでは、上記本発明のサーミスタ素子を備えているので、高温域での経時変化が小さく低温域から高温域までの広範囲で十分な測定精度が得られ、特に自動車エンジン周りの触媒温度や排気系温度を検出する高温測定用センサとして好適である。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

本発明によれば、以下の効果を奏する。

すなわち、本発明に係るサーミスタ用金属酸化物焼結体及びそのサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法によれば、一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$ （ただし、 $A = Ca$  と  $Sr$  との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ ）で示される複合酸化物を含むので、A サイトの (Y、La) の一部を Ca 若しくは Sr で置換して A サイト中に 100% 元素を入れることで、焼結体中に未反応の  $La_2O_3$  が残ることを防ぐことができ、抵抗値変化率を 2% 以下に抑制することができる。Ca 若しくは Sr の割合を増加させると、さらに抵抗値変化率を 1% 以下に抑制することができる。同時に、B 定数を低下させ、広範囲の温度測定が可能となる。さらに、ペロブスカイト酸化物に Y を含ませることで、絶縁体材料  $Y_2O_3$  と混合焼結させた際、抵抗値上昇させる効果だけでなく、複合酸化物焼結体部の表面に  $Y_2O_3$  層が形成されているので、複合酸化物焼結体部から酸素が還元によって奪われることを表面の  $Y_2O_3$  層が抑制して、抵抗値変化を抑えて、良好な耐熱性及び耐還元性を得ることができる。

したがって、本発明のサーミスタ素子は、高温域での経時変化が小さく低温域から高温域までの広範囲で十分な測定精度が得られ、特に自動車エンジン周りの触媒温度や排気系温度を検出する高温測定用センサとして好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0022】

【図 1】本発明に係るサーミスタ用金属酸化物焼結体、サーミスタ素子及びサーミスタ温度センサ並びにサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法の一実施形態において、サーミスタ素子を示す斜視図である。

【図 2】本実施形態において、サーミスタ温度センサを示す断面図である。

【図3】本発明に係る実施例において、 $(La_{0.5}Y_{0.5})_{1-z}A_z(Cr_{0.5}Mn_{0.45})O_3$  の  $A = Ca, Sr$  の比率を変えた場合におけるB定数のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明に係るサーミスタ用金属酸化物焼結体、サーミスタ素子及びサーミスタ温度センサ並びにサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法における一実施形態を参照して説明する。

【0024】

本実施形態のサーミスタ用金属酸化物焼結体は、サーミスタに用いられる金属酸化物焼結体であって、一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$ （ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ ）で示される複合酸化物を主成分とするものである。

また、このサーミスタ用金属酸化物焼結体では、複合酸化物に絶縁体材料が添加されていることが好ましい。なお、絶縁体材料としては、 $MgO$ 、 $CeO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 等が採用可能であるが、特に、 $Y_2O_3$ が好ましい。

【0025】

すなわち、上記複合酸化物は、一般式： $1-w(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3 + wY_2O_3$ （ただし、 $A = Ca$ と $Sr$ との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ 、 $0.0 < w < 0.8$ ）で示される複合酸化物が好ましい。

【0026】

このサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法及びこれを用いたサーミスタ素子及びサーミスタ温度センサの製造方法及び構造について、図1及び図2を参照して以下に説明する。

【0027】

まず、 $La_2O_3$ の粉末を、1000℃、2時間にて加熱、乾燥し、残っている水酸化物を、 $La_2O_3$ に再生する。 $La_2O_3$ の原料調合は、加熱後2～3時間以内のもの、若しくは加熱後2～3日乾燥ボックスにて保存したものを使用する。

次に、これら $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CaCO_3$ 及び $SrCO_3$ の少なくとも一方、 $Cr_2O_3$ 及び $MnO_2$ の各粉末を秤量後にボールミルに入れ、Zrボールとエタノールとを適量入れて約24時間混合を行う。なお、Mn化合物については、 $MnCO_3$ や $Mn_3O_4$ 、 $Mn_2O_3$ を使用しても構わない。この混合したものを取り出して乾燥させた後、1300℃、5時間にて焼成し、例えば、上記一般式において $A = Ca$ 、 $x = 0.4$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0.3$ 、 $w = 0.0$ とされた $(La_{0.5}Y_{0.5})_{0.7}Ca_{0.3}(Cr_{0.6}Mn_{0.4})O_3$ の仮焼粉を得る。

【0028】

次に、この仮焼粉と新たに $Y_2O_3$ 粉末とを秤量し、焼結助剤を少量添加し、Zrボールとエタノールとを用いてボールミルで混合粉碎する。また、仮焼粉と $Y_2O_3$ と焼結助剤との混合時には、仮焼粉中にLaが単独で残っていなければ、純水を使用して混合粉碎しても構わない。混合時間は約24時間で、その後乾燥させ、仮焼粉を含む混合物のサーミスタ原料粉末とする。例えば、上記一般式において $A = Ca$ 、 $x = 0.4$ 、 $y = 0.5$ 、 $z = 0.3$ 、 $w = 0.6$ とされた $0.4[(La_{0.5}Y_{0.5})_{0.7}Ca_{0.3}(Cr_{0.6}Mn_{0.4})O_3] + 0.6Y_2O_3$ のサーミスタ原料粉末とする。焼結助剤は、 $A = Ca$ の場合は $CaCO_3$ とし、 $A = Sr$ の場合は $SrCO_3$ とするのが好ましい。しかし、例えば、 $A = Sr$ の場合、焼結助剤として $CaCO_3$ を使っても焼成を助成することができ、高密度の成型体が作製できる。

なお、仮焼粉に $Y_2O_3$ を添加しない場合であっても、焼結助剤 $CaCO_3$ 若しくは $SrCO_3$ を少量添加することが好ましい。また、Zrボールとエタノールとを用いてボールミルで混合粉碎することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 9 】

次に、上記金属酸化物からなるサーミスタ原料粉末と有機バインダー粉と溶剤とを混合して混練することで押出成型用坯土とする。本実施形態では、バインダーにはメチルセルロース系を用いて、溶剤には純水を用いた。さらに、上記有機バインダー粉に、添加剤として可塑剤、潤滑剤、湿潤材等を加えた。これらを、ミキサーで混合し、水溶性有機バインダー入り湿粉とする。

## 【 0 0 3 0 】

そして、上記水溶性有機バインダー入り湿粉を、原料混練機のスクリューを用いて混合混練し、粘土状の坯土にする。次に、押出成型機に坯土を投入し、スクリューを用いて真空引きしながら混合混練し、坯土をスクリューを使って押し絞り、成型体用金型を通過させて押出成型し、一对の貫通孔を有したロッド状グリーン成型体を形成する。本実施形態では、例えば 2 . 0 mm 径、貫通孔の径（豚鼻径）0 . 3 4 mm のロッド状グリーン成型体が形成される。

## 【 0 0 3 1 】

次に、押出成型後、ロッド状グリーン成型体を乾燥し、所定長さに切断して豚鼻状に貫通孔を有する切断成型体とする。本実施形態では、例えば、ロッド状乾燥成型体を 1 . 0 0 mm 毎に切断した。例えば、1 . 0 0 mm ± 0 . 0 2 mm の精度で切断することにより、焼成後、初期抵抗値誤差を 2 % 以内に抑えることができる。

## 【 0 0 3 2 】

次に、図 1 に示すように、切断成型体的一对の貫通孔に丸棒状のリード線 1 を挿入し、貫通させる。リード線 1 は、1 4 0 0 以上の高融点を有する金属線であって、Pt 線又は Pt に Rh が含有されている線、Pt に Ir が含有されている線等が採用される。なお、ロッド状グリーン成型体の貫通孔の径は、乾燥させてロッド状乾燥成型体となった際に、挿入性を考慮してリード線の径よりも大きくなるように設定される。また、ロッド状乾燥成型体及び切断成型体の貫通孔の径は、焼結時の収縮による接合性を考慮してリード線 1 の径よりも焼成後に小さくなるように設定される。本実施形態では、貫通孔の径 0 . 3 4 mm に対し、0 . 3 0 mm のリード線を挿入し、焼成後の貫通孔の径は 0 . 3 0 mm よりも小さくなるので、リード線 1 を接合できる。

## 【 0 0 3 3 】

次に、貫通孔にリード線 1 を挿入した状態の切断成型体を、脱バインダー処理した後、約 1 4 5 0 ~ 1 6 0 0 の焼成を行い、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 とすることで、サーミスタ素子 3 が得られる。

## 【 0 0 3 4 】

次に、図 2 に示すように、サーミスタ用金属酸化物焼結体 2 の周囲を包み込むように絶縁セラミックス製のチューブ 4 を嵌め込む。さらに、アルミナ製の 2 孔式絶縁管 5 の各孔 5 a に 2 本のリード線 1 をそれぞれ挿通し、リード線 1 を根本まで 2 孔式絶縁管 5 で保護する。その後、この状態のサーミスタ素子 3 を先端部が閉塞された円筒状ステンレス製のケース 6 に入れ、密閉性を確保することにより、サーミスタ温度センサ 7 が得られる。

## 【 0 0 3 5 】

このように本実施形態では、サーミスタ素子 3 のサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 が、一般式： $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}A_z(Cr_{1-x}Mn_x)O_3$ （ただし、 $A = Ca$  と  $Sr$  との少なくとも一方、 $0.0 < x < 1.0$ 、 $0.0 < y < 1.0$ 、 $0.0 < z < 0.7$ ）で示される複合酸化物を含み、A サイトの La の一部を Y、Ca 若しくは Sr で置換しているので、La を予め少なくした状態を得ることができる。ペロブスカイト酸化物の A サイト中に 100 % 元素を入れることができ、焼結体中に未反応の  $La_2O_3$  が残ることを防ぐことができる。これにより、抵抗値変化率を 2 % 以下に抑制することができる。また、Ca 若しくは Sr の割合を増加させると、さらに抵抗値変化率を 1 % 以下に抑制することができる。

## 【 0 0 3 6 】

このサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 は、(Y、La) と Ca、Sr との比率を変化さ

10

20

30

40

50

せることによって、1000～4200 KのB定数とすることが可能である。特に、B定数が2500 K以下の材料については、従来のものに比べてB定数が低く、非常に広い範囲の温度（-50 から1100 程度）を測定することが可能である。

#### 【0037】

また、一度、ペロブスカイト酸化物中にLaが取り込まれれば、その後にLa(OH)<sub>3</sub>が析出することはない。なお、Ca, Srを70%を越えて置換させると、抵抗値変化が大きくなるため、Laの欠損は70%以下に調合（ $z = 0.7$ ）する必要がある。

#### 【0038】

また、複合酸化物に絶縁体材料が添加されているので、絶縁体材料の添加量によって抵抗値を大きくすることができる。すなわち、添加した絶縁体材料により電気伝導のパスを少なくし、抵抗値を上昇させることが可能であり、添加量を調整することで、抵抗値調整が可能になる。特に、絶縁体材料としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を採用することで、焼成時のサーミスタ表面にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が析出し、複合酸化物焼結体から酸素が還元によって奪われることを表面のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜が抑制して抵抗値変化を抑えることができる。これにより、耐熱性及び耐還元性を実現している。

#### 【0039】

また、ペロブスカイトにYが含まれていることで、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と混合焼結させた際、焼成を助成し高密度の成型体が作製できる。さらに、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜析出を助長し高い耐熱性、高い耐還元性を実現している。

さらに、焼成時に、焼結助剤としてCaCO<sub>3</sub>とSrCO<sub>3</sub>との少なくとも一方を添加することで、さらに焼成を助成することができ、より高密度の成型体が作製できる。

#### 【0040】

したがって、本実施形態のサーミスタ用金属酸化物焼結体2を用いたサーミスタ素子3及びサーミスタ温度センサ7では、幅広い温度域をセンサとして1素子でカバーすることができ、1000 付近の高温でも抵抗値変化が少なく安定した温度測定を行うことができる。特に自動車エンジン周りの触媒温度や排気系温度を検出する高温測定用センサとして好適である。

#### 【実施例1】

#### 【0041】

次に、本発明に係るサーミスタ用金属酸化物焼結体及びサーミスタ素子並びにサーミスタ用金属酸化物焼結体の製造方法について、実際に作製した実施例により評価した結果を、図3及び表1～5を参照して具体的に説明する。

#### 【0042】

上記実施形態に従って(La<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>)<sub>1-z</sub>A<sub>z</sub>(Cr<sub>0.55</sub>Mn<sub>0.45</sub>)O<sub>3</sub>(A=Ca及びSrの少なくとも一方)を主成分とするサーミスタ用金属酸化物焼結体2とPtからなるリード線1で構成されるサーミスタ素子3を試作して、B定数のz依存性(Aの比率依存性)について調べた結果を図3に示す。なお、ここでB定数は、以下の定義式に従うものとする。また、大気中1000 100時間保持における抵抗値変化率のz依存性(Aの比率依存性)について調べた結果を以下の表1に示す。

#### 【0043】

B定数の定義式： $B(25/50) = \ln(R_{25}/R_{50}) / (1/T_{25} - 1/T_{50})$

R<sub>25</sub> = 25 の抵抗値 ( )

R<sub>50</sub> = 50 の抵抗値 ( )

T<sub>25</sub> = 25 を絶対温度に換算した値 (= 298.15 K)

T<sub>50</sub> = 50 を絶対温度に換算した値 (= 323.15 K)

#### 【0044】

10

20

30

40



【表 1】

A	z	抵抗値変化率 (%)
Ca	0	-3
Ca	0.05	-2
Ca	0.1	-1
Ca	0.2	-1
Ca	0.3	-1
Ca	0.4	-1
Ca	0.5	-1
Ca	0.7	-3
Sr	0.1	-1
Sr	0.2	-1
Sr	0.3	-1
Sr	0.4	-1
Sr	0.5	-1
Sr	0.7	-3

10

20

## 【0045】

この結果からわかるように、添加するCa又はSrの比率が高いほど、B定数が低くなっている。また、抵抗値変化率は、いずれも3%以下であり、特に $0.05 < z < 0.7$ の場合は、いずれも1%であって、優れた耐熱性が得られている。

30

## 【実施例 2】

## 【0046】

次に、 $(La_{1-y}Y_y)_{1-z}Ca_z(Cr_{0.55}Mn_{0.45})O_3$ を主成分とするサーミスタ用金属氧化物焼結体2とPtからなるリード線1で構成されるサーミスタ素子3を試作して、大気中1000 100hでの抵抗値変化率を調べた結果を以下の表2に示す。なお、この実施例2では、Y及びLaの比率を変えたものを作製して比較した。

## 【0047】

40

【表 2】

	抵抗値変化率 (%)
$Y_{0.95}Ca_{0.05}(Cr_{0.55}Mn_{0.45})O_3$	-7
$(La_{0.1}Y_{0.9})_{0.9}Ca_{0.1}(Cr_{0.55}Mn_{0.45})O_3$	-1
$(La_{0.5}Y_{0.5})_{0.95}Ca_{0.05}(Cr_{0.55}Mn_{0.45})O_3$	-2
$(La_{0.8}Y_{0.2})_{0.95}Ca_{0.05}(Cr_{0.55}Mn_{0.45})O_3$	-2
$La_{0.95}Ca_{0.05}(Cr_{0.55}Mn_{0.45})O_3$	-2

## 【0048】

この結果からわかるように、Y ( $y = 1.0$ ) よりもLaを用いた方の抵抗値変化率が

50

小さく、高い耐熱性が得られている。また、 $\text{La}(\text{OH})_3$  や  $\text{La}_2\text{O}_3$  の不純物相も検出されておらず、 $\text{La}$  がペロブスカイト酸化物に全て取り込まれていることで、高い耐熱性を実現している。

【実施例 3】

【0049】

次に、 $1 - w (\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_3 + w\text{Y}_2\text{O}_3$  を主成分とするサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と Pt からなるリード線 1 で構成されるサーミスタ素子 3 を試作して、抵抗値の  $\text{Y}_2\text{O}_3$  量依存性 ( $w$  依存性) について調べた結果を以下の表 3 に示す。

【0050】

【表 3】

w	抵抗値 ( $\Omega$ )
0	$3.5 \times 10^2$
0.3	$1.1 \times 10^3$
0.6	$6.2 \times 10^3$
0.7	$1.9 \times 10^4$
0.8	$5.0 \times 10^5$

【0051】

この結果からわかるように、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  量が増えると抵抗値が上昇する。これは、添加量を調整することで、抵抗値調整が可能になる。

【実施例 4】

【0052】

次に、 $0.4 (\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_{1-z}\text{Ca}_z(\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_3 + 0.6\text{Y}_2\text{O}_3$  を主成分とするサーミスタ用金属酸化物焼結体 2 と Pt からなるリード線 1 で構成されるサーミスタ素子 3 を試作して、大気中 1000 100 h での抵抗値変化率を調べた結果を以下の表 4 に示す。

【0053】

【表 4】

z	抵抗値変化率 (%)
0.1	-1
0.2	-1
0.3	-1
0.4	-1
0.5	-1

【0054】

この結果からわかるように、絶縁体材料として  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を添加しても、十分な耐熱性が得られている。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  が添加されている材料は、外周に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の層厚が  $3 \mu\text{m}$  以上析出している。ここでいう  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の層厚は、外周よりペロブスカイト型酸化物の結晶粒が現れ始めるところまでの厚さである。このように、複合酸化物焼結体から酸素が還元によって奪われることを表面の厚い  $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜が抑制して、抵抗値変化を抑えることができる

。

## 【実施例 5】

## 【0055】

次に、 $0.4(\text{La}_{1-y}\text{Y}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}(\text{Cr}_{0.55}\text{Mn}_{0.45})\text{O}_3 + 0.6\text{Y}_2\text{O}_3$  の混合焼結体において、焼成条件 1550℃、5h 時での  $\text{Y}_2\text{O}_3$  析出量の Y 量依存性 (y 依存性) について調べた結果を以下の表 5 に示す。

## 【0056】

## 【表 5】

y	$\text{Y}_2\text{O}_3$ 厚 ( $\mu\text{m}$ )
0	<2
0.2	3
0.5	4
1.0	4

10

## 【0057】

この結果からわかるように、ペロブスカイトに Y が含まれていることで、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  と混合焼結させた際、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  膜析出を助長している。したがって、さらに高い耐還元性が実現される。

20

これらの結果より、Y と La と Ca 若しくは Sr との組み合わせであることが、抵抗値変化率を抑える要因となっていることがわかる。

## 【0058】

なお、本発明の技術範囲は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

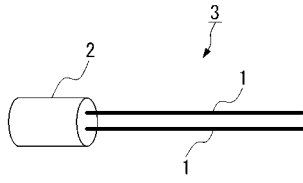
## 【符号の説明】

## 【0059】

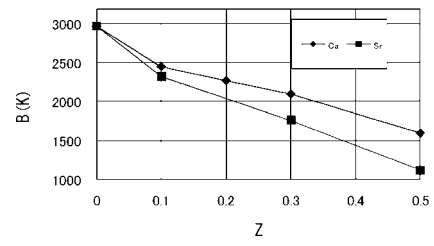
1 ... リード線、2 ... サーミスタ用金属酸化物焼結体、3 ... サーミスタ素子、6 ... ケース、7 ... サーミスタ温度センサ

30

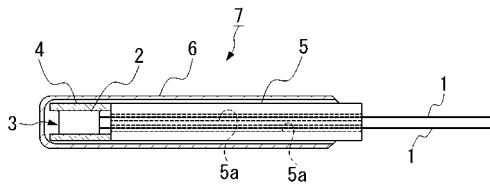
【図 1】



【図 3】



【図 2】



---

フロントページの続き

審査官 武石 卓

- (56)参考文献 特開平06-316457(JP,A)  
国際公開第2001/016966(WO,A1)  
特開2000-100606(JP,A)  
特開平11-251109(JP,A)  
特開平11-251108(JP,A)  
特開平08-198674(JP,A)  
特開平07-176406(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C04B 35/00  
C04B 35/50  
H01C 7/04  
CAplus/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)