(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094085
(43) 공개일자 2017년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01C 7/02 (2006.01) *C04B 35/465* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) *C04B 35/634* (2006.01)
C04B 35/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01C 7/025 (2013.01)
C04B 35/465 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0016324
(22) 출원일자 2017년02월06일
심사청구일자 2017년02월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-021462 2016년02월08일 일본(JP)

(71) 출원인
티디케이가부시기가이샤
일본국 도쿄토 미나토쿠 시바우라 3쵸메 9반 1고
(72) 발명자
후지타 카즈타카
일본 도쿄도 108-0023 미나토쿠 시바우라 3초메 9반 1고 티디케이가부시기가이샤 (내)
이토 카즈히코
일본 도쿄도 108-0023 미나토쿠 시바우라 3초메 9반 1고 티디케이가부시기가이샤 (내)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 4 항

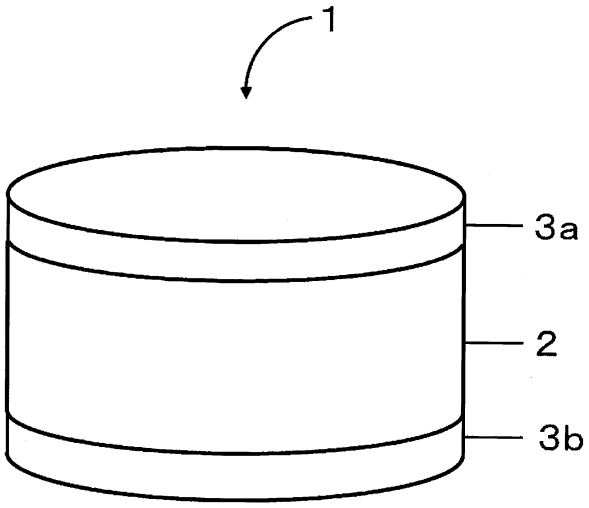
(54) 발명의 명칭 **반도체 자기 조성물 및 ＰＴＣ 서미스터**

(57) 요 약

[과제] 큐리점을 120℃보다 고온측으로 시프트시키고, 25℃ 비저항을 실용화할 수 있는 수준으로 유지하면서, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 작고, 또한 내전압이 우수한 반도체 자기 조성물 및 이를 구비한 PTC 서미스터를 제공한다.

[해결수단] 식 (1): $(Ba_vBi_xA_yRE_w)_m(Ti_uTM_z)O_3$으로 표시되는 반도체 자기 조성물(A는 Na, K로부터 선택되는 적어도 1종이고, RE는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er로부터 선택되는 적어도 1종이다). 이때, (2) $0.750y \leq x \leq 1.50y$, (3) $0.007 \leq y \leq 0.125$, (4) $0 \leq (w+z) \leq 0.010$, (5) $v + x + y + w = 1$, (6) $u + z = 1$, (7) $0.950 \leq m \leq 1.050$이고, 또한, Ca를 0.001 내지 0.055mol 포함하고, Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종을 0.0005 내지 0.005mol 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/62615 (2013.01)
C04B 35/62655 (2013.01)
C04B 35/62695 (2013.01)
C04B 35/63416 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 2235/3224 (2013.01)
C04B 2235/3232 (2013.01)
C04B 2235/3298 (2013.01)
C04B 2235/442 (2013.01)
(72) 발명자
시무라 요시카즈
일본 도쿄도 108-0023 미나토쿠 시바우라 3초메 9반 1고 티디케이가부시기가이샤 (내)
모리코시 히로키
일본 도쿄도 108-0023 미나토쿠 시바우라 3초메 9반 1고 티디케이가부시기가이샤 (내)
테라다 토모히로
일본 도쿄도 108-0023 미나토쿠 시바우라 3초메 9반 1고 티디케이가부시기가이샤 (내)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 (1)로 표시되고,

$(Ba_vBi_xA_yRE_w)_m(Ti_uTM_z)O_3$(1)

상기 화학식 (1)에 있어서,

상기 A는 Na 및 K로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 상기 RE는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 상기 TM은 V, Nb 및 Ta로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, u, v, w, x, y, z 및 m은 하기식 (2) 내지 (7)을 만족하고,

$0.750y \leq x \leq 1.50y$ (2)

$0.007 \leq y \leq 0.125$ (3)

$0 \leq (w+z) \leq 0.010$ (4)

$v + x + y + w = 1$ (5)

$u + z = 1$ (6)

$0.950 \leq m \leq 1.050$ (7)

또한, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Ca를 원소 환산으로 0.001mol 이상, 0.055mol 이하의 비율로 포함하고, 또한, 첨가물 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)을 원소 환산으로 0.0005mol 이상, 0.005mol 이하의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체 자기 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 반도체 자기 조성물이 추가로 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Si를 원소 환산으로 0.035mol 이하의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체 자기 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반도체 자기 조성물이 추가로 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Mn을 원소 환산으로 0.0015mol 이하의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는, 반도체 자기 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 반도체 자기 조성물을 사용하여 형성된 세라믹 소체와, 상기 세라믹 소체의 양쪽 주면에 형성된 전극을 구비한 PTC 서미스터.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 히터 소자나 과열 검지 소자 등에 사용되는 반도체 자기 조성물(半導體 磁器 組成物) 및 PTC 서미스터에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 서미스터의 하나로서, 양(正)의 저항 온도 계수를 갖는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 서미스터가 알려져 있다. 이 PTC 서미스터는 온도의 상승에 대해 저항이 증가하기 때문에 자기 제어형 히터 소자, 과전류 보호 소자, 과열 검지 소자 등으로서 이용되고 있다. 종래, PTC 서미스터는 주성분인 티탄산바륨($BaTiO_3$)에 미량의 희토류 원소 등을 첨가하여 반도체화시킨 것으로, 퀴리점 이하에서는 저(低)저항이지만, 그 이상에서는 몇

자릿수에 걸쳐 급격하게 고(高)저항화된다.

[0003] $BaTiO_3$의 퀴리점은 일반적으로 약 120℃이지만, Ba 및 Ti의 일부를 Sr이나 Sn 및 Zr로 치환함으로써 퀴리점을 저온측으로 시프트시킬 수 있다. 또한, Ba의 일부를 Pb로 치환하여 퀴리 온도를 고온측으로 시프트시키고 있다. 특히 히터 소자로서 사용되는 PTC 서미스터는 고온에서 사용되기 때문에 퀴리점이 높은 것이 요구된다. 세상의 환경 부하 저감의 흐름에서도, Pb를 사용하지 않는 대체 재료의 실용화가 요구되고 있다.

[0004] 하기 특허문헌 1에는, Ba의 일부를 Pb가 아니라, (BiNa)로 치환한 $Ba_{1-2X}(BiNa)_XTiO_3(0 < X \leq 0.15)$인 조성물에, Nb, Ta, 또는 희토류 원소 중 어느 1종류 이상을 첨가하여 질소 중에서 소결한 후, 산화성 분위기 중에서 열처리하는 반도체 자기 조성물의 제조 방법이 게시되어 있다.

[0005] 또한, 하기 특허문헌 2에는, $BaTiO_3$의 Ba의 일부를 Bi 및 알칼리 금속 Al(Na, K 및 Li 중 적어도 1종)로 치환한 반도체 자기 조성물에 대해, 장시간 통전(通電)한 후의 저항값의 저항 변화율을 억제하는 수단으로서, 상기 조성물의 소결체(燒結體)의 이론 밀도에 대한 실측 밀도(이하, 「상대 밀도」라고 함)를 70 내지 90%로 하는 반도체 자기 조성물의 제조 방법이 게시되어 있다.

[0006] 상기 어느 특허문헌에 관해서도, Pb를 사용하지 않고 퀴리점을 120℃보다 고온측으로 시프트시키고, 또한 25℃ 비저항이 작은 반도체 자기 조성물이 수득되는 것으로 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 특개소56-169301호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 특개2012-209292호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기 특허문헌 1에는, $Ba_{1-2X}(BiNa)_XTiO_3(0 < X \leq 0.15)$인 조성물에, Nd를 첨가하여 질소 중에서 소결한 후, 산화성 분위기 중에서 열처리한 결과에 관해 기재되어 있다. 그러나, 그 밖의 반도체화제를 첨가한 경우에 대해서는 상세한 기재가 없고, 특성에 대한 첨가제 효과나 그의 정도에 대해서는 불분명하다. 또한, 대기중 소성에서는 반도체화할 수 없으므로, 대기중 소성하는 경우에 비해 제조 비용이 높아진다는 문제가 있다.

[0009] 한편, 상기 특허문헌 2에 기재되어 있는 반도체 자기 조성물은, 소결체의 상대 밀도를 70 내지 90%로 조정함으로써, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$을 무조정 상태의 67%에 대해 28%까지 억제하고 있지만, 실용상 추가로 저하시키는 것이 요망된다.

[0010] 또한, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$의 정의로서, 상기 특허문헌 2에서는, 통전 시험으로서 20V의 직류 전압을 1000시간 인가한 후, 시험 전의 비저항(ρ_0)과 시험 후의 비저항(ρ_1)을 주위 온도 25℃에서 측정하고, 그의 차 $\Delta\rho(=\rho_1-\rho_0)$를 구하여 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$을 산출하였다.

[0011] PTC 서미스터의 25℃ 비저항은 에너지 절약의 관점에서 저저항인 것이 요구되지만, 일반적으로는 통전 시간의 장기화에 따라 경년(經年) 열화(劣化)하고, 25℃ 비저항이 증대하는 경향이 있으므로, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$은 PTC 서미스터의 신뢰성 담보에 있어 중요한 지표의 하나이다.

[0012] 동시에, 금후(今後) 수요가 늘어난다고 하는 전기 자동차에 탑재되는 PTC 히터에서는 트랜스를 통하지 않고, 고전압을 인가하기 때문에, 우수한 내전압이 요구된다.

[0013] 그래서 본 발명은 퀴리점을 120℃보다 고온측으로 시프트시키고, 대기중 또는 질소 분위기중의 어느 하나의 소성에서도 용이하게 반도체화하여, 25℃ 비저항을 실용화할 수 있는 수준으로 유지하면서, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 작고, 또한 내전압이 우수한 반도체 자기 조성물 및 이를 구비한 PTC 서미스터를 제공하는 것을 목적으로 한

다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 다양한 검토를 실시한 결과, $BaTiO_3$계의 반도체 자기 조성물에 있어서, Ba의 일부를 Pb가 아니라, 소정의 범위에서 Bi 및 알칼리 금속(Na 또는 K로부터 적어도 1종)으로 치환하고, 게다가 Ba 사이트/Ti 사이트의 mol비, Ca 첨가량, 및 Ca 이외의 첨가물 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)의 첨가량을 소정의 범위 내로 함으로써, 대기중 또는 질소 분위기중의 어느 하나의 소성에서도 용이하게 반도체화하여, 25℃ 비저항을 500Ωcm 이하, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$을 20% 이하로 억제하면서, 내전압 V_0이 400V/mm 이상이고, 퀴리점이 120℃보다 고온측으로 시프트한 반도체 자기 조성물을 찾아내었다.

[0015] 즉, 본 발명은 하기 화학식 (1)로 표시되고,

[0016] $(Ba_vBi_xA_yRE_w)_m(Ti_uTM_z)O_3$(1)

[0017] 상기 화학식 (1)에 있어서,

[0018] 상기 A는 Na 및 K로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 상기 RE는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 상기 TM은 V, Nb 및 Ta로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, u, v, w, x, y, z 및 m은 하기식 (2) 내지 (7)을 만족하고,

[0019] $0.750y \leq x \leq 1.50y$ (2)

[0020] $0.007 \leq y \leq 0.125$ (3)

[0021] $0 \leq (w+z) \leq 0.010$ (4)

[0022] $v + x + y + w = 1$ (5)

[0023] $u + z = 1$ (6)

[0024] $0.950 \leq m \leq 1.050$ (7)

[0025] 또한, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Ca를 원소 환산으로 0.001mol 이상, 0.055mol 이하의 비율로 포함하고, 또한, 첨가물 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)을 원소 환산으로 0.0005mol 이상, 0.005mol 이하의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 자기 조성물이다.

[0026] 본 발명자들은, 이러한 특성이 발휘되는 이유로서, Bi와 알칼리 금속 A(Na 또는 K로부터 적어도 1종)의 첨가량 및 비율을 소정의 범위로 함으로써, Bi의 일부가 반도체화를 촉진시키는 동시에, A의 일부가 소결 조제로서 적당한 입자 성장을 촉진시키고, 결과적으로 대기중 또는 질소 분위기중의 어느 하나의 소성에서도 퀴리점을 120℃보다 고온측으로 시프트시키면서, 저저항의 반도체 자기 조성물을 수득할 수 있는 것이라고 사료되고 있다. 또한 Ca 및 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)의 첨가량을 소정의 범위로 함으로써 균일한 입자 성장을 촉진시키고, 25℃ 비저항을 500Ωcm 이하로 억제하면서 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 20% 이하, 내전압 V_0이 400V/mm 이상이고, 또한 퀴리점이 120℃보다 고온측으로 시프트한 반도체 자기 조성물을 수득할 수 있는 것이라고 사료되고 있다. 다만, 반도체화의 메커니즘에 대해서는 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 또한, 상기 반도체 자기 조성물은 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Si를 원소 환산으로 0.035mol 이하의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. Si를 상기 범위 내에서 포함함으로써 25℃ 비저항 감소 효과가 향상된다.

[0028] 또한, 상기 반도체 자기 조성물은 추가로 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Mn을 원소 환산으로 0.0015mol 이하의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. Mn을 상기 범위 내에서 포함함으로써 25℃ 비저항과 퀴리점을 초과하여 상승한 저항과의 변화 폭(이하, 편의상, 「PTC 점프」라고 함)을 크게 하는 효과가 있다. 또한 PTC 점프는 PTC 서미스터의 능력을 판단하기 위한 하나의 지표가 되는 것으로, Log_{10}(280℃에서의 비저항/25℃에서의 비저항)으로서 산출하였다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 퀴리점을 120℃보다 고온측으로 시프트시키고, 대기중 또는 질소 분위기중의 어느 하나의 소

성에서도 용이하게 반도체화하여, 25℃ 비저항을 실용화할 수 있는 수준으로 유지하면서, 저항 변화율 $\triangle\rho/\rho_0$이 작고, 또한 내전압이 우수한 반도체 자기 조성물 및 이를 구비한 PTC 서미스터를 수득할 수 있다. 상기 반도체 자기 조성물을 구비한 PTC 서미스터는 히터 소자나 과열 검지 소자에 대한 응용을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 반도체 자기 조성물을 구비한 PTC 서미스터의 하나의 구성예를 도시한 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 도 1에 도시된 바와 같이, PTC 서미스터(1)는 본원 발명의 $BaTiO_3$계 반도체 자기 조성물로 이루어진 세라믹 소체(素體)(2)와, 세라믹 소체(2)의 대향하는 양쪽 주면(兩 主面)에 형성되는 전극(3a) 및 전극(3b)를 구비한다. 전극(3a) 및 전극(3b)로서는 Cu, Ni, Al, Cr, Zn, Ag, Ni-Cr 합금, Ni-Cu 등의 도전성 재료로 이루어진 일층 구조 또는 다층 구조로 형성되어 있다.

[0032] 본 발명에 따른 조성물은 몰비에 의한 조성물이 하기 화학식 (1)로 표시된다.

[0033] $(Ba_vBi_xA_yRE_w)_m(Ti_uTM_z)O_3$ (1)

[0034] 다만, A는 Na 또는 K로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, RE는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소, TM은 V, Nb 및 Ta로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소로 하고, 또한 Ca 및 첨가물 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)을 부성분으로서 포함하는 것이다.

[0035] 상기 식 (1)에 있어서, Ba 사이트의 일부를 Bi, A, RE로 치환하는 양, Ti 사이트의 일부를 TM으로 치환하는 양, 또한 Ba 사이트와 Ti 사이트 비를 각각 나타내는 v, x, y, w, u, z 및 m은 하기식 (2) 내지 (7)을 만족한다.

[0036] $0.750y \leq x \leq 1.50y$ (2)

[0037] $0.007 \leq y \leq 0.125$ (3)

[0038] $0 \leq (w+z) \leq 0.010$ (4)

[0039] $v + x + y + w = 1$ (5)

[0040] $u + z = 1$ (6)

[0041] $0.950 \leq m \leq 1.050$ (7)

[0042] 추가로, (1)로 표시되는 조성물에 대해, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Ca를 원소 환산으로 0.001mol 이상, 0.055mol 이하의 비율로 포함하고, 또한, M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)을 Ti 사이트 1mol에 대해 원소 환산으로 0.0005mol 이상, 0.005mol 이하의 비율로 포함하는 것이다.

[0043] 또한, 상기 반도체 자기 조성물은 추가로 화학식 (1)에서의 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Si를 원소 환산으로 0.035mol 이하의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. 게다가, 0.005mol 이상, 0.020mol 이하가 보다 바람직하다. 결정립계에 석출한 Si는, 마찬가지로 결정립계에 미량으로 석출한 알칼리 금속 Na 및 K와 각각 화합물을 형성하여, 통전시의 알칼리 금속 Na 및 K 이온의 이동을 억제할 수 있으므로, 25℃ 비저항 감소 효과가 더욱 향상된다. 다만, Si가 0.035mol을 초과하면, 과잉의 Si 원소가 결정립계에 다량으로 편석(偏析)하여, 전도 전자의 이동을 방해하여 25℃ 비저항이 상승하는 경향이 있다.

[0044] 또한, 상기 반도체 자기 조성물은 추가로 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Mn을 원소 환산으로 0.0015mol 이하의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. 게다가, 0.0002mol 이상, 0.0010mol 이하가 보다 바람직하다. Mn을 상기 범위 내에서 포함함으로써, 결정립계에서 적당한 억셉터 준위를 형성하여, PTC 점프의 향상 효과가 있다. 다만, Mn이 0.0015mol을 초과하면, 전도 전자의 트랩이 과잉이 되어, 25℃ 비저항이 상승하는 경향이 있다.

[0045] 화학식 (1)에 있어서, A는 Na 또는 K로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, A의 성분 범위 y는 $0.007 \leq y \leq 0.125$가 바람직하다. y가 0.007 미만에서는 퀴리점이 고온측으로 시프트하지 않는다. 또한, y가 0.125를 초과하면, 반도체화가 불충분해지고, 25℃의 비저항이 500Ω·cm를 초과하므로, 바람직하지 못하다. 또한, 본 발명에

서의 큐리점이란, 소자의 비저항이 25℃인 것에 비해 2배가 되는 온도를 가리킨다.

[0046] 또한, 상기 조성식에 있어서, Bi 원소의 성분 범위 x는 A의 성분 범위 y와 관계가 있으며, $0.750y \leq x \leq 1.50y$가 바람직한 범위이다. x가 0.750 미만에서는 큐리점이 고온측으로 시프트하지 않는다. 또한, x가 1.50을 초과하면, 과잉의 Bi 원소가 결정립계에 다량으로 편석하여, 전도 전자의 이동을 방해하여 반도체화가 불충분해지고, 25℃ 비저항이 500Ω·cm를 초과하므로, 바람직하지 못하다.

[0047] 또한, 상기 알칼리 금속 원소 A가 Na인 경우와 K인 경우에는, 큐리점의 고온측으로의 시프트량이 상이하지만, 25℃의 비저항이나 저항 변화율은 거의 동일하다.

[0048] 또한, 상기 조성식에 있어서, 도너 성분인 RE 및 TM의 총량: (w+z)에 대해서는, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, 0.010mol 이하이면 25℃ 비저항 감소 효과 및 내전압의 향상 효과가 있지만, 전혀 함유하고 있지 않아도 좋다. 게다가, 0.001mol 이상, 0.005mol 이하가 보다 바람직하다. 또한, (w+z)가 0.010을 초과하면, 과잉의 RE 또는 TM이 결정립계에 편석하여 전도 전자의 이동을 방해하고, 25℃ 비저항이 500Ω·cm를 초과하므로, 바람직하지 못하다. 또한, RE로서 Sm, Gd, Er, TM으로서 Nb를 선택하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 RE(Sm, Gd, Er)와 TM(Nb)을 등량씩 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 상기 도너종 및 첨가 방법으로 함으로써 25℃ 비저항 감소 효과가 더욱 상승한다.

[0049] 또한, 상기 조성식에 있어서, m은 $0.950 \leq m \leq 1.050$이 바람직한 범위이다. m이 0.950 미만에서는 반도체화가 불충분해지고, 25℃ 비저항이 500Ω·cm를 초과하여 바람직하지 못하다. 또한, m이 1.050을 초과하면 소결 밀도가 저하하고, 내전압 V_0이 400V/mm 미만으로 저하하므로, 바람직하지 못하다. 바람직하게는, $0.980 \leq m \leq 1.050$의 범위로 함으로써, 25℃ 비저항 감소 효과가 더욱 상승한다.

[0050] 또한, 상기 조성식에 대해, 부성분으로서 첨가하는 Ca의 성분 범위는, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, 0.001mol 이상, 0.055mol 이하이다. Ca의 성분 범위가 0.001mol 미만에서는 반도체화가 불충분해지고, 25℃ 비저항이 500Ω·cm를 초과한다. 또한, Ca의 성분 범위가 0.055mol을 초과하면, 소결 밀도가 저하하고, 내전압 V_0이 저하한다. 보다 바람직하게는 0.010mol 이상, 0.040mol 이하의 범위로 함으로써, 25℃ 비저항을 더욱 작게 할 수 있다.

[0051] 추가로 상기 조성식에 대해, 부성분으로서 첨가하는 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)의 성분 범위는, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, 0.0005mol 이상, 0.005mol 이하가 바람직한 범위이다. 0.0005mol 미만에서는 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 20%를 초과하므로, 바람직하지 못하다. 또한, M의 성분 범위가 0.005mol을 초과하면, 반도체화가 불충분해지고, 25℃ 비저항이 500Ω·cm를 초과하므로, 바람직하지 못하다.

[0052] 이러한 특징을 갖는 반도체 자기 조성물은 예를 들면 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0053] 우선 출발 원료로서 산화비스무트(Bi_2O_3), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 산화티탄(TiO_2), 탄산바륨($BaCO_3$), 탄산칼륨(K_2CO_3), 탄산칼슘($CaCO_3$), 산화란탄(La_2O_3) 등의 희토류, 산화니오브(Nb_2O_5), 산화탄탈(Ta_2O_5), 산화바나듐(V_2O_5), 탄산망간($MnCO_3$), 산화규소(SiO_2), 첨가물 M의 산화물(예를 들면 ZnO) 등의 분말을 필요에 따라 준비하고, 목적으로 하는 조성에 따라 칭량한다.

[0054] 또한, 출발 원료에는, 산화물 대신에, 탄산염 또는 옥살산염과 같이 소성에 의해 산화물이 되는 것을 사용해도 좋다.

[0055] 이어서, 칭량한 출발 원료를, 볼밀에서 유기 용매 중에서 또는 순수 중에서 5시간 내지 20시간 충분히 혼합한 뒤, 충분히 건조한다. 건조 온도는 예를 들면 90℃ 정도이다. 다만 상술한 출발 원료를 건식 혼합으로 실시하는 경우에는, 이 건조 공정을 생략해도 좋다.

[0056] 이들 건조시킨 출발 원료를 프레스 성형하여 가소성(假燒成)용 성형체를 제작하거나, 분말인채로, 800℃ 내지 950℃에서 1시간 내지 20시간 정도 가소성한다. 가소성시의 승온 및 강온 속도는 모두 예를 들면 50℃/시간 내지 300℃/시간 정도로 한다. 본 실시형태에서의 가소성은 대기 중에서 실시하였지만, 산소 분압의 고저(高低)에 한정되지 않는다.

[0057] 상기 가소성물(假燒成物)을, 예를 들면 볼밀 등에서 유기 용매 중에서 또는 수중에서 5시간 내지 20시간 충분히 분쇄한 뒤, 충분히 건조한다. 건조 온도는 예를 들면 90℃ 정도이다.

[0058] 이들 건조시킨 가소성물에 유기 바인더 용액(폴리비닐 알코올: PVA)을 가하여 조립(造粒)한다. 조립한 뒤, 이

조립분을 1축 프레스 성형하여 원주(圓柱), 각주(角柱), 원판(圓板) 또는 각판(角板)으로 한다.

[0059] 바람직하게는, 상기 공정 후에 추가로 냉간 등방압 프레스(Cold Isostatic Pressing: CIP)를 실시하면 더욱 좋다. 그때, 최대 부하압 98 내지 343MPa로 1 내지 3분간 등방압 프레스를 실시하면 보다 바람직하다.

[0060] 상술한 공정에 의해 수득된 성형체를 400℃ 내지 800℃에서 2시간 내지 4시간 정도 열처리하여 바인더를 휘발시키고, 1100℃ 내지 1300℃에서 2시간 내지 4시간 정도 본소성(本燒成)한다. 본소성시의 승온 및 강온 속도는 모두 예를 들면 50℃/시간 내지 300℃/시간 정도로 한다. 본 실시형태에서의 본소성은 대기 중에서 실시하였지만, 산소 분압의 고저에 한정되지 않는다.

[0061] 또한, 질소 분위기 중에서 소성한 경우에는, 추가로 800 내지 1000℃의 산화성 분위기 중에서 열처리를 실시할 필요가 있기 때문에, 공정의 간소화의 관점에서 대기 중에서 소성하는 것이 바람직하다.

[0062] 수득된 소결체를 필요에 따라 연마하여, 양쪽 주면에 전극을 형성하였다. 전극은, 전극 페이스트를 도포하여 소부(燒付)하는 것 이외에는, 증착이나 스퍼터 성막 등으로 형성해도 좋다.

[0063] 도 1은 본 실시형태에 따른 반도체 자기 조성물을 사용한 PTC 서미스터의 일부 구성예를 나타낸 것이다. 이 PTC 서미스터(1)는 본원 발명의 $BaTiO_3$계 반도체 자기 조성물로 이루어진 세라믹 소체(2)와, 세라믹 소체(2)의 대향하는 양쪽 주면에 형성되는 전극(3a) 및 전극(3b)를 구비한다. 전극(3a) 및 전극(3b)로서는, Cu, Ni, Al, Cr, Zn, Ag, Ni-Cr 합금, Ni-Cu 등의 도전성 재료로 이루어진 일층 구조 또는 다층 구조로 형성되어 있다. 또한, 도 1에 도시된 PTC 서미스터(1)의 형상은 원판상이지만, 직방체상(直方體狀) 등이라도 좋다. 또한, 상기 전극(3a) 및 전극(3b)은 도금, 스퍼터, 증착, 스크린 인쇄 등에 의해 형성할 수 있다. 이들 전극(3a) 및 전극(3b)에는, 예를 들면 도시하지 않은 와이어 등을 통해, 도시하지 않은 외부 전원이 전기적으로 접속된다.

[0064] 본 실시형태에 따른 PTC 서미스터(1)는 예를 들면 다음과 같이 하여 제작 할 수 있다. 우선, 상술한 바와 같이 반도체 자기 조성물을 제작한 뒤 필요에 따라 소정의 크기로 가공하여 세라믹 소체(2)를 형성한다. 다음에, 이 세라믹 소체(2)에 전극(3a) 및 전극(3b)를 예를 들면 증착함으로써, 도 1에 도시된 PTC 서미스터(1)를 수득할 수 있다.

[0065] 본 실시형태에 따른 반도체 자기 조성물은 예를 들면 히터 소자나 과열 검지 소자 등에 사용할 수 있지만, 이들 이외의 것에 적용해도 좋다.

[0066] 또한 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 상기 반도체 자기 조성물에서는 상기 식 (2) 내지 (7)을 충족시키고, 또한 상술한 범위 내에서 Ca 및 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)을 포함하고 있으면, 불가피 불순물이 혼입해도 특성에 영향을 주는 것은 아니다. 예를 들면, 습식에서의 혼합 분쇄시에 분쇄 매체에 사용하는 지르코니아 볼이 전체에서 0.2 내지 0.3중량% 정도 혼입할 우려가 있지만, 특성에 영향을 주는 것은 아니다. 마찬가지로, 소원료(素原料) 중에 포함되는 10중량ppm 정도의 미량의 Sr, Ni 등이 혼입할 우려가 있지만, 특성에 영향을 주는 것은 아니다.

[0067] 또한, 본 실시형태에 따른 반도체 자기 조성물은 불순물로서 Pb를 포함하고 있어도 좋지만, 그 함유량은 1중량% 이하인 것이 바람직하고, Pb를 전혀 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다. 소성시의 Pb의 휘발, 또는 PTC 서미스터로서 시장에 유통하고 폐기된 후의 환경 중에의 Pb의 방출을 최소한으로 억제할 수 있어, 저공해화, 대환경성(對環境性) 및 생태학적 견지에서 바람직하기 때문이다.

[0068] [실시예 1 내지 88, 비교예 1 내지 39]

[0069] 출발 원료로서 $BaCO_3$, TiO_2, Bi_2O_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, SiO_2, $MnCO_3$, RE의 산화물(예를 들면 Y_2O_3), TM의 산화물(예를 들면, Nb_2O_5), M의 산화물(예를 들면 MgO)을 준비하고, 소결 후의 조성이 표 1 내지 8이 되도록 각 원료를 칭량한 후, 볼밀을 사용하여 에탄올 중에서 습식 혼합한 후에 건조를 실시하고, 800℃에서 2시간 가소하였다.

[0070] 상기 가소성물을 볼밀을 사용하여 순수 중에서 습식 분쇄한 후, 탈수 건조를 실시하고, 이를 PVA 등의 바인더를 사용하여 조립하여, 조립 분체(造粒 粉體)를 수득하였다. 이를 1축 프레스기에 의해 원주상(직경 17mm×두께 1.0mm)으로 성형하고, 대기 분위기하, 1200℃에서 2시간 소성을 실시하여, 소결체를 수득하였다.

[0071] 상기 소결체의 양면에 스크린 인쇄로 Ag-Zn 페이스트를 도포하고, 대기중 500 내지 800℃로 소부하여 전극을 형성한 후, 25℃로부터 280℃까지 비저항의 온도 특성을 측정하였다. 또한 주위 온도 25℃로, 전극 사이에 서서히 전압을 인가하여 내전압(파괴 전압)을 측정하고, 그 값을 반도체 자기 조성물의 판두께(단위는 mm)로 나눈

값을 내전압 V_0(V/mm)으로 하였다.

[0072] 또한 통전 시험으로서, 20V의 직류 전압을 1000시간 인가한 후, 주위 온도 25℃에서 측정한 시험 전의 비저항 ρ_0과 시험 후의 비저항 ρ_1의 차 $\Delta\rho(=\rho_1-\rho_0)$를 구하여, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$을 산출하였다. 결과를 표 1 내지 8에 기재하였다.

[0073] [실시예 74]

[0074] 소성시의 분위기를 질소 분위기중으로 하고, 추가로 800℃의 대기 중에서 열처리를 실시한 것 이외에는, 실시예 1과 같이 하여 반도체 자기 조성물을 제작하고, 실시예 1 내지 88과 같은 평가를 실시하였다. 결과를 표 9에 기재하였다.

[0075] 표 1로부터, A의 성분 범위 y와 퓨리점에는 상관이 있는 것을 알 수 있다. 또한, A는 Na 또는 K로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. 실시예 1 내지 9에 의하면, A의 성분 범위가 $0.007 \leq y \leq 0.125$이면, 퓨리점이 $BaTiO_3$의 퓨리점인 120℃보다도 고온측으로 시프트하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, y의 함유량이 많을수록 퓨리점이 고온측으로 시프트하고, 25℃의 비저항은 다소 증가 경향이 있는 것을 알 수 있다. A의 성분 범위가 0.007 미만인 비교예 1은 25℃의 비저항은 작지만, 퓨리점이 120℃보다도 고온측으로 시프트하고 있지 않다. 또한, A의 성분 범위가 0.125를 초과하는 비교예 8은 25℃의 비저항이 500Ωcm를 크게 초과하는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 10 내지 14에 의하면, A가 Na인 경우와 K인 경우에는 퓨리점의 고온측으로의 시프트량이 약간 상이하지만, 25℃의 비저항이나 저항 변화율은 거의 동일하다는 것을 알 수 있다.

[0076] 또한, Bi 원소의 성분 범위 x는 A의 성분 범위 y와 상관이 있는 것을 알 수 있다. 실시예 1 내지 9에 의하면, x의 성분 범위가 $0.750y \leq x \leq 1.50y$이면, 퓨리점이 $BaTiO_3$의 퓨리점인 120℃보다도 고온측으로 시프트하면서, 25℃ 비저항이 500Ωcm 이하, 내전압 400V/mm 이상, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 20% 이하로 유지되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 y가 일정한 경우, x가 많을수록 25℃의 비저항은 다소 증가 경향에 있는 것을 알 수 있다. x의 성분 범위가 0.75y 미만인 비교예 2, 4, 6은 25℃의 비저항은 작고 저항 변화율은 작지만, 내전압이 400V/mm보다 낮은 것을 알 수 있다. 또한, x의 성분 범위가 1.5y를 초과하는 비교예 3, 비교예 5, 비교예 7은 25℃의 비저항이 증대하고, 500Ωcm를 초과하고 있는 것을 알 수 있다.

표 1

[0077]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ωcm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$ [%]	V_0 [V/mm]	비고
비교예 1	0.005	0.0075	0.999	0.055	0.001	0	0	0	310	120	Na	17	408	퓨리점 ×
비교예 2	0.007	0.0049							315	122		17	300	V_0×
실시예 1		0.0053							333	125		12	403	
실시예 2		0.0070							350	125		12	410	
실시예 3		0.0105							347	125		11	464	
비교예 3		0.0112							3.2E+04	–		–	–	25℃ 비저항 ×
비교예 4	0.050	0.0350							378	125		19	302	V_0×
실시예 4		0.0375							395	130		18	402	
실시예 5		0.0500							440	140		11	418	
실시예 6		0.0750							443	155		13	652	
비교예 5		0.0800							6.5E+04	–		–	–	25℃ 비저항 ×
비교예 6	0.125	0.0875							423	155		19	296	V_0×
실시예 7		0.0938							483	180		13	415	
실시예 8		0.1250							486	200		16	425	
실시예 9		0.1875							481	220		16	625	
비교예 7		0.2000							8.3E+04	–		–	–	25℃ 비저항 ×
비교예 8	0.127	0.0953							1.5E+06	–		–	–	25℃ 비저항 ×
실시예 10	0.007	0.0105							334	125	K	16	518	
실시예 11	0.030	0.0450							457	150		13	435	
실시예 12	0.050	0.0750							450	185		14	648	
실시예 13	0.100	0.1500							488	220		13	452	
실시예 14	0.125	0.1875							480	245		14	613	

[0078] 표 2로부터, 화학식 (1)에서의 Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수)에 대한 Ba 사이트(Ba, Bi, A, 및 RE의 총 mol수)의 비(m)는 25℃ 비저항과 상관이 있는 것을 알 수 있다. m의 범위가 $0.950 \leq m \leq 1.050$인 실시예 8, 15 및 16에서는 25℃ 비저항이 작고, 내전압이 400V/mm 이상, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 20% 이하로 추이(推移)하고 있는 것을 알 수 있다. m이 0.950 미만인 비교예 11에서는 25℃ 비저항이 500Ωcm를 초과하고 있고, m이 1.050을 초과하는 비교예 12는 내전압이 400V/mm보다 낮은 것을 알 수 있다.

표 2

[0079]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 △ρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]	비고
비교예 9	0.125	0.125	0.940	0.055	0.001	0	0	0	5.0E+04	-	Na	-	-	25℃ 비저항×
실시예15			0.950						477	200		12	436	
실시예 8			0.999						486	200		16	425	
실시예16			1.050						465	200		15	429	
비교예10			1.060						475	200		13	354	V_0×

[0080] 표 3으로부터, 부성분인 Ca의 성분 범위는 25℃ 비저항과 관계가 있는 것을 알 수 있다. Ca의 성분 범위가 0.001mol 이상, 0.055mol 이하인 실시예 8, 17 및 18에서는 25℃ 비저항이 작고, 내전압이 400V/mm 이상, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 20% 이하로 추이하고 있는 것을 알 수 있다. Ca의 성분 범위가 0.001mol 미만인 비교예 11에서는 25℃ 비저항이 증대하고, 0.055mol을 초과하는 비교예 12에 대해서는 내전압이 400V/mm보다 낮은 것을 알 수 있다.

표 3

[0081]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 △ρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]	비고
비교예11	0.125	0.125	0.999	0.0008	0.001	0	0	0	5.5E+04	-	Na	-	-	25℃ 비저항×
실시예17				0.001					454	200		12	435	
실시예18				0.030					483	200		13	415	
실시예 8				0.055					486	200		16	425	
비교예12				0.058					478	200		13	275	V_0×

[0082] 표 4로부터, 부성분인 M(Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn의 적어도 1종)의 성분 범위는 25℃ 비저항, 및 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$과 관계가 있는 것을 알 수 있다. M의 성분 범위가 0.0005mol 이상, 0.005mol 이하인 실시예 8, 및 19내지 35에서는 Mg, Al, Fe, Co, Cu, Zn 중 어느 하나의 첨가라도 25℃ 비저항이 작고, 내전압이 400V/mm 이상, 저항 변화율 $\Delta\rho/\rho_0$이 20% 이하로 추이하고 있는 것을 알 수 있다. M의 성분 범위가 0.0005mol 미만인 비교예 13, 15, 17, 19, 21, 23에서는 25℃ 비저항, 저항 변화율의 저하 모두 불충분한 것을 알 수 있다. 또한, 0.005mol을 초과하는 비교예 14, 16, 18, 20, 22, 24에 대해서는 25℃ 비저항이 증대하고, 500Ωcm를 초과하고 있는 것을 알 수 있다. 또한, M의 첨가량이 기정(旣定)의 범위 내이면, 예를 들면, Mg와 Zn와 같은 복수의 원료를 사용해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

표 4

[0083]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M	M[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 △ρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]	비고
비교예13	0.125	0.125	0.999	0.055	Mg	0.0001	0	0	0	967	200	Na	33	448	저항 변화율×
실시예19						0.0005				487			17	468	
실시예 8						0.001				486			16	425	
실시예20						0.005				457			16	441	
비교예14						0.006				4.0E+03			-	-	25℃비저항×
비교예15	0.125	0.125	0.999	0.055	Al	0.0001	0	0	0	858	200	Na	32	450	저항 변화율×
실시예21						0.0005				466			15	417	
실시예22						0.001				460			13	408	
실시예23						0.005				431			13	436	
비교예16						0.006				5.0E+03			-	-	25℃비저항×
비교예17	0.125	0.125	0.999	0.055	Fe	0.0001	0	0	0	1.000	200	Na	33	454	저항 변화율×
실시예24						0.0005				477			15	429	
실시예25						0.001				464			10	433	
실시예26						0.005				442			10	404	
비교예18						0.006				5.0E+03			-	-	25℃비저항×
비교예19	0.125	0.125	0.999	0.055	Co	0.0001	0	0	0	739	200	Na	31	425	저항 변화율×
실시예27						0.0005				417			15	436	
실시예28						0.001				406			17	470	
실시예29						0.005				403			15	459	
비교예20						0.006				4.0E+03			-	-	25℃비저항×
비교예21	0.125	0.125	0.999	0.055	Cu	0.0001	0	0	0	608	200	Na	30	411	저항 변화율×
실시예30						0.0005				398			15	411	
실시예31						0.001				377			10	454	
실시예32						0.005				343			6	410	
비교예22						0.006				2.0E+03			-	-	25℃비저항×
비교예23	0.125	0.125	0.999	0.055	Zn	0.0001	0	0	0	772	200	Na	32	412	저항 변화율×
실시예33						0.0005				498			15	441	
실시예34						0.001				482			9	412	
실시예35						0.005				428			6	414	
비교예24						0.006				3.0E+03			-	-	25℃비저항×

[0084] 표 5의 실시예 36 내지 77로부터, RE 및 TM의 총량: (w+z)가 0.010 이하이면, 25℃ 비저항 감소 효과가 있는 것을 알 수 있다. 또한, (w+z)가 0.010을 초과하는 비교예 25 내지 37에 대해서는 25℃ 비저항이 500Ω㎝를 초과하는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 72 내지 77로부터, (w+z)가 동일한 값이라도 RE와 TM을 등량씩 첨가한 것이 25℃ 비저항은 작은 것을 알 수 있다.

표 5

[0085]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	Si[mol]	Mn[mol]	RE	TM	w[mol]	z[mol]	비저항 (25℃) [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 Δρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]	비고
실시예36										0.001	0	386	200		17	528	
실시예37	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Y		0.005	0	376	200	Na	12	555	
실시예38										0.010	0	345	200		9	527	
비교예25										0.012	0	4.8E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예39										0.001	0	421	200		13	521	
실시예40	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	La		0.005	0	363	200	Na	9	570	
실시예41										0.010	0	336	200		12	535	
비교예26										0.012	0	8.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예42										0.001	0	446	200		17	499	
실시예43	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Ce		0.005	0	419	200	Na	13	538	
실시예44										0.010	0	398	200		9	577	
비교예27										0.012	0	7.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예45										0.001	0	489	200		15	514	
실시예46	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Pr		0.005	0	472	200	Na	17	500	
실시예47										0.010	0	453	200		16	531	
비교예28										0.012	0	4.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예48										0.001	0	398	200		12	535	
실시예49	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Nd		0.005	0	369	200	Na	11	498	
실시예50										0.010	0	333	200		10	509	
비교예29										0.012	0	7.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예51										0.001	0	412	200		10	554	
실시예52	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Sm		0.005	0	421	200	Na	8	529	
실시예53										0.010	0	378	200		7	578	
비교예30										0.012	0	5.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예54										0.001	0	422	200		17	587	
실시예55	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Gd		0.005	0	452	200	Na	11	547	
실시예56										0.010	0	409	200		13	547	
비교예31										0.012	0	3.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예57										0.001	0	452	200		16	519	
실시예58	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Dy		0.005	0	413	200	Na	12	583	
실시예59										0.010	0	386	200		10	540	
비교예32										0.012	0	4.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예60										0.001	0	407	200		14	568	
실시예61	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Er		0.005	0	353	200	Na	12	561	
실시예62										0.010	0	333	200		10	583	
비교예33										0.012	0	5.5E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예63										0	0.001	448	200		18	583	
실시예64	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0		V	0	0.005	382	200	Na	13	558	
실시예65										0	0.010	325	200		17	507	
비교예34										0	0.012	1.1E+05	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예66										0	0.001	353	200		13	507	
실시예67	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0		Nb	0	0.005	332	200	Na	9	533	
실시예68										0	0.010	299	200		11	582	
비교예35										0	0.012	4.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예69										0	0.001	443	200		17	527	
실시예70	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0		Ta	0	0.005	417	200	Na	13	512	
실시예71										0	0.010	391	200		15	581	
비교예36										0	0.012	7.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×
실시예72										0.0025	0.0025	198	200		13	559	
실시예73										0.001	0.004	213	200		11	567	
실시예74										0.004	0.001	272	200		9	554	
실시예75	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	Gd	Nb	0.005	0.005	192	200	Na	9	499	
실시예76										0.002	0.008	203	200		12	575	
실시예77										0.008	0.002	203	200		15	511	
비교예37										0.006	0.006	5.0E+04	-		-	-	25℃ 비저항×

[0086] 표 6의 실시예 8 및 78 내지 82로부터, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Si를 원소 환산으로 0.035mol 이하의 비율로 첨가함으로써 25℃ 비저항 감소 효과가 있는 것을 알 수 있다. 게다가, 0.005mol 이상, 0.02mol 이하의 경우, 25℃ 비저항 감소 효과가 상승하여 보다 바람직하다.

표 6

[0087]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 Δρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]
실시예 8	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	0	486	200	Na	16	425
실시예 78							0.005		326	200		12	435
실시예 79							0.010		317	200		9	444
실시예 80							0.020		312	200		11	462
실시예 81							0.030		365	200		13	483
실시예 82							0.035		466	200		9	453

[0088] 표 7의 실시예 8 및 83 내지 86으로부터, Ti 사이트(Ti와 TM의 총 mol수) 1mol에 대해, Mn을 원소 환산으로 0.0015mol 이하의 비율로 첨가함으로써 PTC 점프의 향상 효과가 있는 것을 알 수 있다. 또한, 0.0002mol 이상, 0.0010mol 이하의 경우, PTC 점프 업 효과가 높아 보다 바람직하다.

표 7

[0089]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 Δρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]	PTC 점프 [자릿수]
실시예8	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	0	486	200	Na	16	425	2.51
실시예83								0.0002	386	200		12	455	3.31
실시예84								0.0005	374	200		9	441	3.89
실시예85								0.0010	342	200		11	467	4.03
실시예86								0.0015	365	200		13	483	3.98

[0090] 표 8의 실시예 8 및 87로부터, 소성시의 분위기를 질소 분위기($PO_2 = 10^{-7}$atm)로 한 경우에는, 대기 중에서 소성한 것과 거의 동등한 특성이 얻어지는 것을 알 수 있다.

표 8

[0091]

시료번호	y[mol]	x[mol]	m	Ca[mol]	M(Mg)[mol]	w+z [mol]	Si[mol]	Mn[mol]	25℃ 비저항 [Ω cm]	Tc [℃]	A Na 또는 K	저항 변화율 Δρ/ρ0 [%]	V_0 [V/mm]	비고
실시예8	0.125	0.125	0.999	0.055	0.001	0	0	0	486	200	Na	16	425	대기 중
실시예87									304	200		12	434	질소 중

부호의 설명

[0092] 1: PTC 서미스터

2: 세라믹 소체

3a, 3b: 전극

도면

도면1

