

高温耐熱型サーミスタの開発

評価技術課 角田龍則 二口友昭* 機械電子研究所 坂井雄一

若い研究者を育てる会 立山科学工業㈱ 山野博

1. 緒言

現在、一般的なサーミスタの使用範囲は-30℃~400℃前後までに制限されている。本研究の目的は、より広い使用範囲 0℃~1000℃のサーミスタ素子を作製し、評価を行うことである。

本研究では、Y系ペロブスカイト構造を用いた組成にて 0℃~1000℃で 1MΩ~1kΩ 前後の抵抗値を示すビード型サーミスタの作製、評価の検討を行った。

2. サーミスタ材料組成の検討

近年、自動車用の温度センサとして、YCrO₃系のもが開発されている¹⁾。そこで Y₂O₃ と Cr₂O₃ を混合し、YCrO₃ を合成し、評価をすすめることとした。材料評価はバルク型で検討を行った。

表1 YCrO₃系バルク型サーミスタの特性

	密度	抵抗率		B定数	
	(g/cm ³)	(Ω・cm)		B _{25/400}	B _{400/1000}
		ρ ₂₅	ρ ₁₀₀₀		
YCrO ₃	2.727	3000000	151	7104	5262
Y _{0.8} Ca _{0.2} CrO ₃	3.159	585	7	1558	2299
YCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	5.343	357000	99	3481	2714
Y _{0.8} Ca _{0.2} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	5.136	4943	55	1795	1695
目標値		50000	100	2500	2500

表1は作製したサーミスタの特性を示す。YCrO₃の一部を Mn で置換したものにおいて、密度が上昇し、焼結性の改善が見られた。この結果から、温度変化に対して一定の B 定数を示す CYMC(Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃)をベースに材料開発を進めることにした。

3. CYMC-Y₂O₃複合化

抵抗値と B 定数を高くし、目標値に近づけるために、CYMC系ペロブスカイトと絶縁体である Y₂O₃を混合したバルク型サーミスタの材料評価を行った。表2は xCYMC - (1-x)Y₂O₃系サーミスタの特性を示す。

表2. xCYMC - (1-x)Y₂O₃系サーミスタの特性

	密度	抵抗率		B定数	
	(g/cm ³)	(Ω・cm)		B _{25/400}	B _{400/1000}
		ρ ₂₅	ρ ₁₀₀₀		
x = 1	5.136	4943	55	1795	1695
x = 0.5	5.086	10171	35	2127	2163
x = 0.25	5.087	11961	70	2029	1387
x = 0.17	5.051	55845	186	2220	2337
x = 0.1	4.903	-	141533	-	15004
目標値		50000	100	2500	2500

*現 材料技術課

CYMC 混合量の減少に従い、抵抗値、B 定数の上昇が見られた。また、CYMC17%にてほぼ目標値の特性を示すことを確認した。SEM 観察においても焼結性、密度は全てのバルクで良好であった。

4. ビード型サーミスタの作製

ビード型サーミスタは、サーミスタ粉末と有機バインダ、有機溶剤を混合しペーストを作製し、その後、そのペーストを Pt 線にディスペンサで塗布し、乾燥、焼成することによって作製した。

また、焼成したビード型サーミスタのガラス封止を行った。高融点ガラス粉末、有機バインダおよび有機溶剤を混合してガラスペーストを作製し、そのガラスペーストをサーミスタにディップ塗布した後、焼成することによって保護膜を形成することができた。

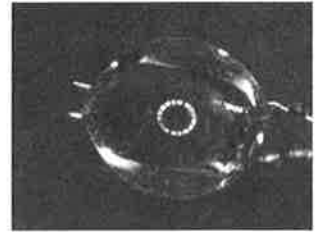


図 ビード型サーミスタ素子外観

5. 耐熱性試験

耐熱温度 1000℃での経時変化の確認を行った。100 時間で封止ガラスの白濁化が見られ、抵抗値が大きく上昇した。

6. まとめ

Y系ペロブスカイト構造を用いた組成にてバルク型サーミスタおよびビード型サーミスタの作製を行った。

- ① CrO₃の一部を Mn、Ca に同時置換することで 25~1000℃まで抵抗値、B 定数ともに良好な特性を得ることができた。
- ② Y_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O₃ と Y₂O₃を複合化することにより、ほぼ目標値の特性を持つサーミスタ素子を作製することができた。
- ③ ガラス封止をしたビード型サーミスタを作製することができた。
- ④ ガラス封止後において、耐熱温度 800℃までのビード型サーミスタを作製することができた。

文献

- 1) 岩谷雅規、林恭平、早川賢、長曾我部孝昭、山田直樹：「ペロブスカイト型希土類酸化物を利用した広範囲・高精度排気温度センサ」 自動車技術会 学術講演会前刷集