



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101959829 A

(43) 申请公布日 2011. 01. 26

(21) 申请号 200980107173. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 12

C04B 35/46 (2006. 01)

H01C 7/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-071353 2008. 03. 19 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 08. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/054809 2009. 03. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/116452 JA 2009. 09. 24

(71) 申请人 日立金属株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 岛田武司 猪野健太郎 木田年纪

(74) 专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司

公司 11298

代理人 陈波 杨本良

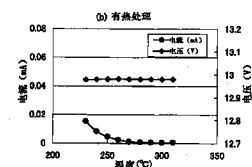
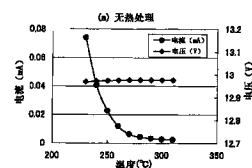
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

制造半导体陶瓷组成物的工艺以及采用半导体陶瓷组成物的加热器

(57) 摘要

为了提高 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料的跳跃特性。提供一种用于制造其中一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的半导体陶瓷组成物的工艺, 该工艺包括: 制备 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤 (其中 Q 是半导体掺杂剂), 制备 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤, 混合 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末和 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤, 模制和烧结该混合的煅烧粉末的步骤, 以及在 600°C 或更低的温度下热处理该获得的烧结体的步骤; 并且采用通过上述步骤制备的元件的 PCT 加热器。



1. 一种制造半导体陶瓷组成物的工艺,该半导体陶瓷组成物中的一部分Ba用Bi-Na代替,该工艺包括在600℃或更低的温度下热处理该半导体陶瓷组成物的步骤。

2. 根据权利要求1所述的制造半导体陶瓷组成物的工艺,其中,所述步骤是在含氧气氛中热处理的步骤。

3. 根据权利要求1所述的制造半导体陶瓷组成物的工艺,其中,所述步骤是在空气中热处理的步骤。

4. 一种制造半导体陶瓷组成物的工艺,该半导体陶瓷组成物中的一部分Ba用Bi-Na代替,该工艺是制造设置有电极的半导体陶瓷组成物的工艺,该工艺包括:

形成电极到所述半导体陶瓷组成物的步骤,以及

在空气中,在600℃或更低的温度下热处理所述半导体陶瓷组成物的步骤。

5. 一种用于制造半导体陶瓷组成物的工艺,该半导体陶瓷组成物中的一部分Ba用Bi-Na代替,该工艺包括:

制备 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤(其中Q是半导体掺杂剂);

制备 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤;

混合所述 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末和所述 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤;

模制和烧结该混合的煅烧粉末的步骤;以及

在600℃或更低的温度下热处理所述获得的烧结体的步骤。

6. 一种包括加热元件的加热器,该加热元件包括设置有电极的半导体陶瓷组成物,该半导体陶瓷组成物通过如权利要求1至5的任意一项要求的制造工艺获得。

制造半导体陶瓷组成物的工艺以及采用半导体陶瓷组成物的加热器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制造具有正电阻温度系数 (PTC) 的半导体陶瓷组成物的工艺及采用该半导体陶瓷组成物的加热器。

背景技术

[0002] BaTiO_3 半导体陶瓷组成物已被公认为是显示出正电阻温度特性的材料。当 SrTiO_3 或 PbTiO_3 被添加到 BaTiO_3 半导体陶瓷组成物时,居里温度可能改变,但是仅仅 PbTiO_3 是使得可以正向改变的添加材料。但是,由于 PbTiO_3 包含引起环境污染的元素,因此希望不使用 PbTiO_3 的材料作为添加材料。因此,提出了其中 BaTiO_3 中的一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的半导体陶瓷组成物 (参见专利文献 1)。

[0003] 在通过例如在还原气氛中的烧结来处理 BaTiO_3 材料以便减小室温电阻率的情况下,存在电阻温度系数 (跳跃特性) 减小的问题。当跳跃特性减小时,存在在目标温度下不发生转换的问题。因此,为了提高跳跃特性,提出了在超过 1100°C 的高温下进行热处理 (专利文献 2)。

[0004] 专利文献 1 :W02006/106910

[0005] 专利文献 2 :JP-A-56-169301

发明内容

[0006] 近年来,鉴于其热阻特性的提高,PTC 材料频繁地用于高温环境中。但是,期望跳跃特性的进一步提高来使得该材料可以用于更高的温度环境中。没有 Pb 并且其中一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料自身具有足够的跳跃特性,但是鉴于上述需要,必须提高跳跃特性。尽管上述热处理可以被认为提高了其跳跃特性,但是可以证实的是,尽管仅仅采用了适合于包含 Pb 的 BaTiO_3 材料的热处理,也不会使跳跃特性提高。

[0007] 鉴于以上情况,进行本发明,并且目的是提高其中 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料等中的 BaTiO_3 的一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的半导体陶瓷组成物的跳跃特性。

[0008] 解决问题的手段

[0009] 由于本发明人已经对 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料进行了热处理,据证实,PTC 特性被高温热处理损害,以致在 1280°C 的处理温度下,元素变为绝缘体。因此其原因被认为是,由原子价控制形成的三价 Ti 被氧化为四价 Ti,从而减少了载流子。

[0010] 此外,由于包含 Pb 的 BaTiO_3 材料的跳跃特性取决于晶粒边界的含氧量,在还原烧结过程中导致的氧缺陷之后,需要引入氧到晶粒边界中。因此,除非在 800°C 或更高温度下进行热处理来恢复氧缺陷,否则不能获得可用的跳跃特性。另一方面,在 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料中,不仅晶粒边界的含氧量而且材料的成分分布也会影响跳跃特性。因此,可以仅仅通过引入氧到晶粒边界中而不恢复氧缺陷来提高跳跃特性。因此,已经发现即使当在 600°C 或更低的温度下进行热处理时,也可以提高跳跃特性。

[0011] 基于以上发现,本发明通过在 600℃或更低的温度下热处理其中一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的半导体陶瓷组成物来提高跳跃特性。该热处理可以在空气中进行,但是优选在含氧气氛中进行。更迅速地,氧气气氛中的热处理是优选的。

[0012] 此外,本发明通过形成电极到其中一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的半导体陶瓷组成物,接着在空气中,在 600℃或更低的温度下进行热处理该半导体陶瓷组成物,来提高跳跃特性。在形成电极的情况下,为了避免电极的劣化,优选在空气中进行热处理。

[0013] 通过本发明制造的半导体陶瓷组成物具有在其中 BaTiO_3 的一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的传统半导体陶瓷组成物中未出现的跳跃特性。因此,采用包括由本发明制造的半导体陶瓷组成物的发热元件的加热器适合于在更高的温度环境中使用。

[0014] 本发明的优点

[0015] 根据本发明,可以提高其中一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的半导体陶瓷组成物的跳跃特性。

附图说明

[0016] 图 1 是示出了加热元件的构造的示意图。

[0017] 图 2 包括示出了电压和电流关于加热器元件的温度变化的曲线。

[0018] 参考数字和符号的描述

[0019] 11 散热片

[0020] 13a, 13b 外壳

[0021] 15 加热元件

[0022] 17a, 17b 馈电元件

具体实施方式

[0023] 本发明包括在 600℃或更低的温度下热处理其中一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料。在超过 600℃的情况下, $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 材料逐渐显示出绝缘特性,并在 1280℃下转变成绝缘材料。由此,用作热处理温度上限的 600℃在实际应用上是没有问题的范围。关于热处理时间,由于当热处理太长时,跳跃特性饱和,因此热处理时间优选约 12 小时。顺便提及,如果热处理进行长时间,即使在室温附近也可以获得该效果。氮气中的热处理减小跳跃特性,因此不是优选的。

[0024] 在本发明中,制备 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末(Q 是半导体掺杂剂)的步骤是,首先混合 BaCO_3 、 TiO_2 和诸如 La_2O_3 或 Nb_2O_5 的半导体掺杂剂的原材料粉末,以制备原材料粉末,然后煅烧它。煅烧温度优选是 600℃至 1000℃的范围,而煅烧时间优选是 0.5 小时或更长。当煅烧温度低于 600℃或煅烧时间短于 0.5 小时的时候,几乎不形成 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$,并且未反应的 BaCO_3 、BaO 和 TiO_2 干扰与 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 的均匀反应,并防止 PTC 特性的形成,这种情况不是优选的。当煅烧温度超过 1000℃时,控制 Bi 挥发的作用失去,并且防止 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3-(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 的稳定形成,这种情况不是优选的。

[0025] 在本发明中,制备 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅烧粉末的步骤是,首先干混合作为原材料粉末的 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 和 TiO_2 ,以制备混合的原材料粉末,然后煅烧它。煅烧温度优选是 700℃至 950℃的范围,而煅烧时间优选 0.5 小时至 10 小时。当煅烧温度低于 700℃或煅烧时间短于

0.5 小时的时候,未反应的 NaO 与周围的湿气起反应,或在湿混合的情况下与溶剂起反应,引起组分偏离以及特性改变,这种情况不是优选的。当煅烧温度超过 950℃或煅烧时间超过 10 小时的时候,Bi 挥发进行而导致组分偏离,由此加速次生相的形成,这种情况不是优选的。

[0026] 在本发明中,混合 (BaQ)TiO₃ 煅烧粉末和 (BiNa)TiO₃ 煅烧粉末的步骤是,以给定量调配这些煅烧粉末,接着混合。混合可以是使用纯水或乙醇的湿干燥和干混合的其中一种,并且由于可以进一步防止组分偏离,所以优选进行干混合。根据煅烧粉末的颗粒尺寸,可以在混合之后进行粉碎,或可以同时混合和粉碎。混合和粉碎之后的混合煅烧粉末的平均粒径优选 0.6 μm 至 1.5 μm。

[0027] 在以上步骤中,当以 3.0mol%或更低的量添加 Si 氧化物,或以 4.0mol%或更低的量添加 Ca 碳酸盐或 Ca 氧化物的时候,Si 氧化物可以抑制晶粒的异常生长,而且还便于控制电阻率,并且 Ca 碳酸盐或 Ca 氧化物可以提高在低温下的可烧结性,这是优选的。在以超过以上限制量的量添加他们的其中一个的情况下,组成物不显示出半导体特性,这不是优选的。该添加优选在每个步骤中的混合之前进行。

[0028] 在本发明中,模制和烧结通过混合 (BaQ)TiO₃ 煅烧粉末和 (BiNa)TiO₃ 煅烧粉末获得的煅烧粉末的步骤是,首先通过期望的模制装置模制该混合的煅烧粉末。根据需要,在模制之前可以通过粒化设备粒化该粉碎的粉末。模制之后的模制物品的密度优选 2 至 3g/cm³。在空气中、还原气氛或低氧浓度的惰性气体气氛中,该烧结可以在 1200℃至 1400℃的烧结温度下进行 2 小时至 6 小时的烧结时间。在混合之前进行成粒的情况中,优选在烧结之前在 300℃至 700℃下进行粘合剂去除处理。

[0029] 在本发明中,形成电极到半导体陶瓷组成物的步骤是,烧结体被处理为板形,以制备试验片,然后在其表面上形成欧姆电极。Ti、Cr、Ni、Al、Fe、Cu、Ag-Zn 等等可以被选为欧姆电极。欧姆电极可以通过在试验片上烘焙或通过溅射或汽相淀积形成。欧姆电极优选覆盖电极,例如 Ag、Al、Au 或 Pt 来覆盖,以保护欧姆电极。

[0030] (例 1)

[0031] 制备作为主要材料的 BaCO₃ 和 TiO₂ 的原材料粉末和作为半导体掺杂剂的 La₂O₃,并调配,以便成为 (Ba_{0.994}La_{0.006})TiO₃,根据需要,进一步增加 CaCO₃ 和 SiO₂ 来作为烧结助剂,并在乙醇中混合,在空气中,在 900℃下煅烧所获得的该混合原材料粉末 4 小时,以制备 (BaLa)TiO₃ 煅烧粉末。

[0032] 制备 Na₂CO₃、Bi₂O₃ 和 TiO₂ 的原材料粉末,并调配,以便成为 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃。根据需要,进一步添加烧结辅剂,接着在空气或乙醇中混合。在空气中,在 800℃下煅烧所获得的该混合原材料粉末 4 小时,以制备 (BiNa)TiO₃ 煅烧粉末。

[0033] 调配 (BaLa)TiO₃ 煅烧粉末和 (BiNa)TiO₃ 煅烧粉末,以便成为 [(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.1}(Ba_{0.994}La_{0.006})_{0.9}]TiO₃,并使用纯水作为介质通过球磨机混合和磨碎,直到混合的煅烧粉末变为 1.0 μm 至 2.0 μm,接着进行干燥。将 PVA 添加到该混合的煅烧粉末的粉碎粉末,并混合该所得的混合物,然后通过粒化设备粒化。获得的粒化粉末用单螺旋冲压设备模制,并使获得的模制品经受 700℃下的粘合剂去除,然后在 1340℃的烧结温度下,在氮气中烧结 4 小时,从而获得烧结体。顺便提及,当 (BaLa)TiO₃ 煅烧温度是 900℃或更低时,在煅烧粉末中可能残留 BaCO₃ 和 TiO₂,或当 BaCO₃ 和 TiO₂ 被后添加到其中 (BaLa)TiO₃ 煅烧温度是 1000℃或更

高且 1200℃或更低的煅烧粉末时,该特性能够是稳定的。

[0034] 获得的烧结体被处理为 10mm×10mm×1mm 的板形,以制备试验片,同时在试验片上烘焙,由 Ag-Zn 构成的欧姆电极以及包括在其上形成的作为主要成分的 Ag 的覆盖电极,以制备测试元件。此后在室温至 270℃的范围用电阻测量仪器来测量试验片的电阻率的温度变化,并且测量作为 PTC 特性的室温电阻率、居里温度和电阻温度系数 $(\ln R_1 - \ln R_c) \times 100 (T_1 - T_c)$,其中 R_1 :最大电阻率, R_c :在 T_c 下的电阻率, T_1 :表示 R_1 的温度,以及 T_c :居里温度。在该测量之后,去除电极,并且在室温至 800℃下进行热处理。在该热处理之后,在该材料上再次形成电极,以及评估以上 PTC 特性。

[0035] 表 1 示出了当在氧气气氛中,在 20℃至 600℃下,进行热处理时的 PTC 特性,而表 2 示出了当在空气中,在 20℃至 800℃下进行热处理时的 PTC 特性。关注电阻温度系数,可以证实其中在氧气气氛中和在空气中进行热处理的样品都显示出高于热处理之前样品的电阻温度系数的值。

[0036] [表 1]

[0037]

编号	温度 (°C)	时间 (hr)	在氧气气氛中热处理			热处理前(比较例)		
			电阻温度 系数 (%/K)	室温电阻 率(Ωcm)	居里温 度(°C)	电阻温度 系数 (%/K)	室温电阻 率(Ωcm)	居里温 度(°C)
O1	20	12	8.9	56.9	163.3	8.8	49.1	163.3
O2		24	9.1	56.4	163.7	9.2	50.2	163.2
O3		48	9.4	58.6	162.8	9.0	49.0	163.1
O4		72	9.5	60.9	163.4	9.1	50.9	163.3
O5	200	1	9.2	53.5	163.4	8.2	58.1	155.6
O6		3	8.9	54.9	163.3	8.6	58.8	164.4
O7		6	9.4	55.6	163.6	9.0	60.0	163.4
O8		9	9.3	64.3	162.0	9.0	57.6	163.8
O9	300	1	10.0	63.1	166.4	9.1	59.7	160.8
O10		3	10.6	75.2	166.5	9.4	68.0	165.7
O11		6	10.9	87.4	164.1	9.3	68.9	165.7
O12		9	10.7	78.9	164.2	8.4	67.5	165.9
O13	400	1	9.1	71.7	161.3	9.1	59.7	160.8
O14		3	9.4	57.1	161.6	9.4	68.0	165.7
O15		6	12.2	108.1	164.4	9.3	68.9	165.7
O16		9	11.9	96.7	162.2	8.4	67.5	165.9
O17	600	3	12.2	106.6	161.4	9.1	59.7	160.8
O18		6	12.6	124.4	163.9	9.4	68.0	165.7
O19		9	12.4	120.4	164.2	9.3	68.9	165.7
O20		12	11.4	94.1	164.2	8.4	67.5	165.9

[0038] [表 2]

[0039]

编号	温度 (°C)	时间 (hr)	在氧气气氛中热处理			热处理前 (比较例)		
			电阻温度 系数 (%/K)	室温电阻 率 (Ωcm)	居里温 度 (°C)	电阻温度 系数 (%/K)	室温电阻 率 (Ωcm)	居里温 度 (°C)
A1	20	24	9.0	54.3	163.5	8.9	49.0	163.3
A2		120	9.1	56.4	163.8	9.2	50.2	163.2
A3		240	9.4	58.7	162.8	9.0	49.0	163.3
A4		480	9.7	61.1	163.5	9.0	51.0	163.4
A5	200	1	8.9	55.9	163.8	7.8	45.2	166.9
A6		3	9.1	58.1	163.2	7.8	45.7	166.2
A7		6	9.4	58.9	163.2	7.9	49.0	165.8
A8		9	9.0	61.2	163.7	8.1	43.8	166.2
A9	300	1	9.0	68.3	163.4	7.9	43.5	166.1
A10		3	9.0	65.7	163.5	7.6	45.3	166.6
A11		6	9.0	54.5	164.2	7.8	41.9	167.3
A12		9	9.1	54.1	163.8	7.7	41.5	167.1
A13	400	1	9.2	56.2	163.7	8.0	43.3	166.8
A14		3	9.1	58.2	163.9	8.1	41.9	166.9
A15		6	9.2	60.6	163.5	8.2	44.3	166.4
A16		9	9.3	63.2	163.2	7.4	41.3	167.1
A17	600	3	9.6	101.1	162.6	8.5	82.4	165.4
A18		6	9.9	107.2	161.7	8.7	84.3	165.2
A19		9	9.0	96.7	163.8	8.5	88.0	165.7
A20		12	9.1	99.5	163.7	8.4	88.0	165.9
A21	800	3	3.6	27800.7	200.2	8.6	90.5	165.9
A22		6	2.8	25787.4	224.1	8.4	89.7	165.9
A23		9	-0.1	253807.6	245.2	8.8	115.4	163.7
A24		12	0.0	127963.6	245.3	8.9	110.5	165.2

[0040] (例 2)

[0041] 用和例 1 一样的方法测量 PTC 特性。在测量之后,在不去除电极的这种条件下,在室温至 800°C 下进行热处理。由于当在形成电极的状态中,在氧气气氛中进行热处理时电极退化,并且由于当在氮气中进行处理时不能获得效果,所以在空气中进行该热处理。在该热处理之后,评估 PTC 特性。

[0042] [表 3]

[0043]

编号	温度 (°C)	时间 (hr)	在氧气气氛中热处理			热处理前 (比较例)		
			电阻温度 系数 (%/K)	室温电阻 率 (Ωcm)	居里温 度 (°C)	电阻温度 系数 (%/K)	室温电阻 率 (Ωcm)	居里温 度 (°C)
A1	20	24	9.0	54.3	163.5	8.9	49.0	163.3
A2		120	9.1	56.4	163.8	9.2	50.2	163.2
A3		240	9.4	58.7	162.8	9.0	49.0	163.3
A4		480	9.7	61.1	163.5	9.0	51.0	163.4
A5	200	1	8.9	55.9	163.8	7.8	45.2	166.9
A6		3	9.1	58.1	163.2	7.8	45.7	166.2
A7		6	9.4	58.9	163.2	7.9	49.0	165.8
A8		9	9.0	61.2	163.7	8.1	43.8	166.2
A9	300	1	9.0	68.3	163.4	7.9	43.5	166.1
A10		3	9.0	65.7	163.5	7.6	45.3	166.6
A11		6	9.0	54.5	164.2	7.8	41.9	167.3
A12		9	9.1	54.1	163.8	7.7	41.5	167.1
A13	400	1	9.2	56.2	163.7	8.0	43.3	166.8
A14		3	9.1	58.2	163.9	8.1	41.9	166.9
A15		6	9.2	60.6	163.5	8.2	44.3	166.4
A16		9	9.3	63.2	163.2	7.4	41.3	167.1
A17	600	3	9.6	101.1	162.6	8.5	82.4	165.4
A18		6	9.9	107.2	161.7	8.7	84.3	165.2
A19		9	9.0	96.7	163.8	8.5	88.0	165.7
A20		12	9.1	99.5	163.7	8.4	88.0	165.9
A21	800	3	3.6	27800.7	200.2	8.6	90.5	165.9
A22		6	2.8	25787.4	224.1	8.4	89.7	165.9
A23		9	-0.1	253807.6	245.2	8.8	115.4	163.7
A24		12	0.0	127963.6	245.3	8.9	110.5	165.2

[0044] 表 3 示出了当在大气中,在 20°C 至 800°C 下进行热处理时的 PTC 特性。关注电阻温度系数,可以证实,达到 600°C 时,其中在空气中进行热处理的样品都显示出高于热处理之前样品的电阻温度系数值。但是,可以证实,该值低于在 800°C 处所示出的热处理之前的电阻温度系数的值。

[0045] (例 3)

[0046] 在 400°C 下热处理过的材料和不被热处理过的材料的每一种的端面上形成电极,以制备加热器元件。图 1 示出加热器元件的构造,并且通过在装备有散热片 11 的一对外壳 13 (13a, 13b) 之间夹入加热器元件 15 来构成该加热元件。通过设置在一个外壳 13a 中的馈电端 17a 和设置在另一外壳 13b 中的馈电端 17b 来将施加电压到加热器元件 15,从而引起加热器元件 15 的热量产生。在恒温箱浴室中布置该制备的加热器元件并增加温度到给定温度之后,13V 的电压施加到馈电元件,观察电压和电流关于温度的变化 (参见表 4)。

[0047] [表 4]

[0048]

温度 (°C)	热处理			
	无		400°C×3hrs	
	电压 (v)	电流 (mA)	电压 (v)	电流 (mA)
230	12.969	0.07413	12.978	0.01544375
240	12.972	0.04078	12.979	0.008322449
250	12.974	0.02263	12.98	0.004516966
260	12.975	0.0119	12.981	0.002333333
270	12.976	0.00627	12.98	0.001198853
280	12.976	0.00432	12.98	0.00081203
290	12.976	0.00332	12.98	0.000638462
300	12.976	0.00281	12.98	0.000542471
310	12.976	0.00241	12.98	0.000472549

[0049] 热处理

[0050] 图 2 包括示出了电压和电流（垂直轴）关于温度（水平轴）变化的视图。可见，与没有热处理相比较（图中的 (a)），热处理之后的特性（图中的 (b)）是，在高温侧电流值极其低，并且高温下的安全性提高。

[0051] 尽管已详细并参考特定的实施例描述了本发明，但是对于所属领域的技术人员来说，在不脱离本发明的精神和范围的条件下进行各种改进或改变是显而易见的。

[0052] 本申请基于 2008 年 3 月 19 日提交的日本专利申请 No. 2008-071353，通过引用将其公开内容全部结合于此。

[0053] 工业实用性

[0054] 如上所述，根据本发明的半导体陶瓷组成物具有在其中 BaTiO_3 的一部分 Ba 用 Bi-Na 代替的传统半导体陶瓷组成物中未出现的跳跃特性。采用包括该半导体陶瓷组成物的发热元件的加热器适合于在更高的温度环境中使用。

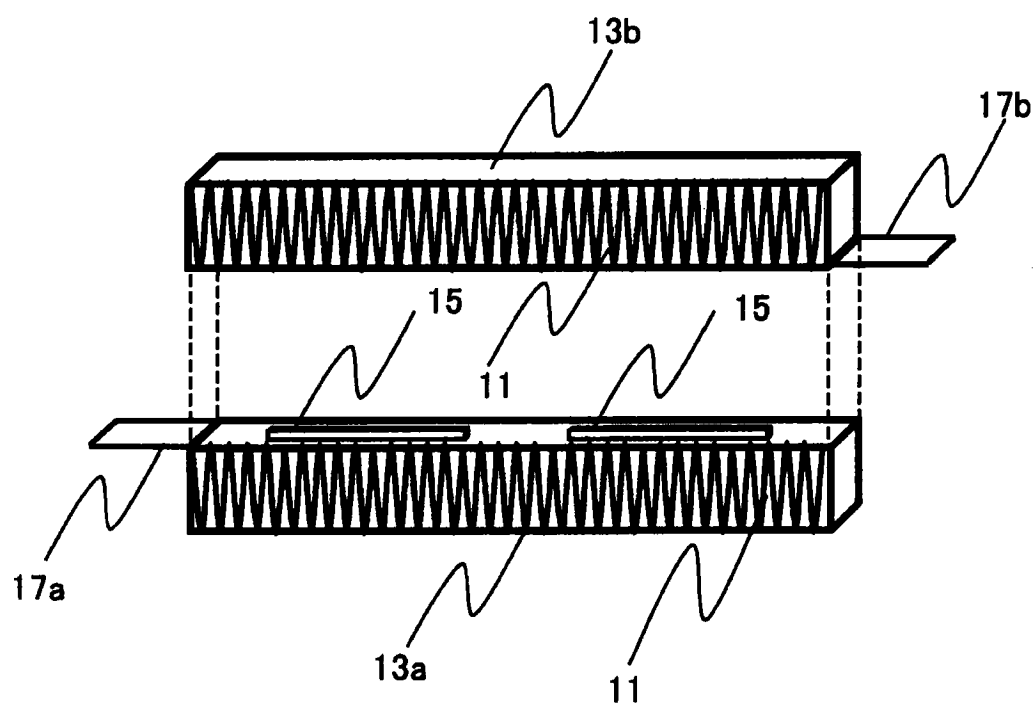


图 1

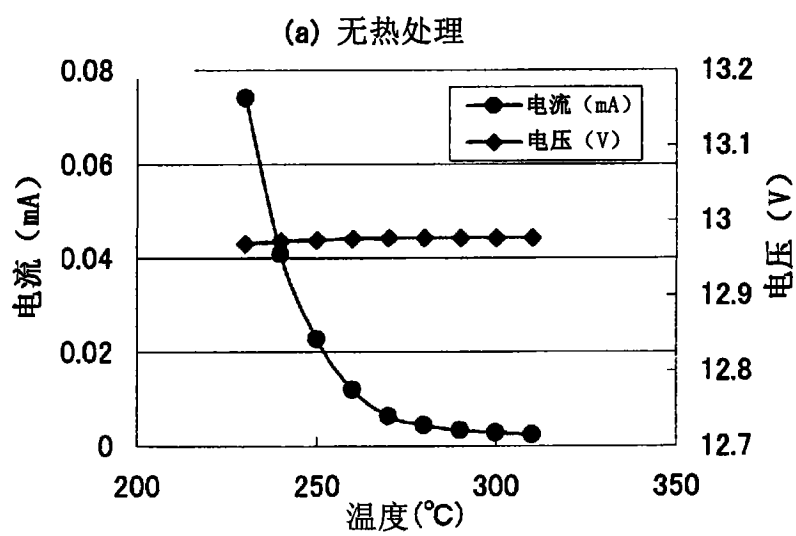


图 2a

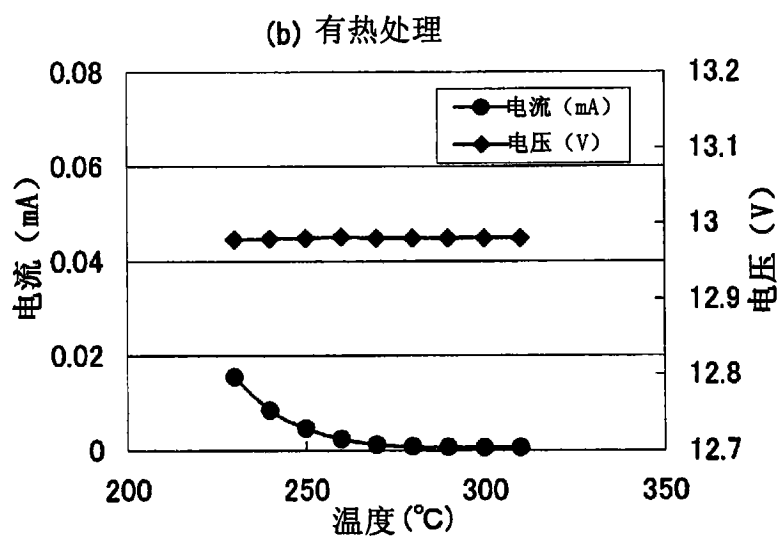


图 2b