

五、發明說明(1)

本發明係關於固態、混合金屬氧化物組成物，其係用以製造一具有正溫度係數之電阻器，且係關於藉燒結混合金屬氧化物之粉末以獲得具有正溫度係數之電阻器。

具有正溫度係數之電阻器（P T C 電阻器）於一狹窄之溫度範圍顯示彼等之電阻係數之實質增加，而使用於大量之各種應用，諸如加熱裝置，消費性汽車工業及電子裝備。藉燒結摻雜以金屬氧化物而以鈦酸鉬為主之混合物所得之陶瓷之製造預料是彼等製造之必要條件。據悉，藉加入鉛於組成物中，其有可能獲得轉移溫度（電阻係數突然地增加數個級數時之溫度）高達 300℃。（R.C. Buchanan, 電子陶瓷材料, Marcel Dekker Inc. New York 1986, 326 至 352 頁）。於此類組成物中加入少量摻雜劑之重要性亦被熟知，其中包括二價金屬氧化物，諸如鈣及錳，四價鍵結金屬，諸如矽或五價鍵結金屬，諸如銻（333 至 339 頁）。相對於其他金屬而言，過量的鈦已被發現有利於獲得較高密度，降低燒結溫度並達到微晶質結構之較佳控制（339 頁）。

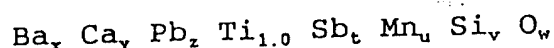
然而，此等熟知組成物所具之缺點為於高溫度燒結操作時引起鉛揮發之現象。

本發明試圖藉提供新組成物以補救熟知組成物之缺點，使得其可能藉燒結以獲得具有顯著的 P T C 效果，及高電阻係數梯度之陶瓷，同時於高溫燒結時僅引起微弱之鉛揮發。

因此，本發明係關於固態、混合金屬氧化物之包含鈦

五、發明說明(2)

酸鋇的組成物，其中一部份鋇氧化物被選自鈣、鉛、銻及矽之氧化物之其他金屬氧化物所替代，其相當於以下實驗式：



其中 x ， y ， z ， t ， u ， v 及 w 為十進位數，諸如

$$0 \leq y \leq 0.1$$

$$z > 0$$

$$0.99 \leq x + y + z \leq 1.025$$

$$0.002 \leq t \leq 0.006$$

$$0.0004 \leq u \leq 0.0012$$

$$0 \leq v \leq 0.01$$

$$x + y + z + 2 + \frac{3t}{2} + u + 2v < w < x + y + z + 2 + \frac{5t}{2} + \frac{7u}{2} + 2v$$

固態、混合金屬氧化物組成物被了解意為一固態組成物，其至少包含兩種不同金屬之氧化物。

較佳地，本發明所相關之組成物使得： $x + y + z \geq 1.0$ 。

y 之值不超過 0.05 係特別較佳。

另外，特別有利於根據本發明之組成物者，被發現係使氧化鋇，氧化鈣及氧化鉛之個別比率如以下之表示：

$$x + y + z \leq 1.02。$$

根據本發明，氧化鉛於組成物中的量，必須被調整以獲得 PTC 電阻器之適當轉移溫度。

於根據本發明之組成物中，低含量氧化銻被加入以降

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

低所獲得之陶瓷器之室溫電阻係數並改良顆粒之細度。有趣的是其被注意到本發明之組成物中銻之含量係使 t 大於 0.0025 。 t 不超過 0.0035 將亦有利。較佳地，適當之銻含量應為使 t 之值約等於 0.003 。

加入極少量氧化錳於根據本發明之組成物中，具有增加在燒結後所獲陶瓷之 PTC 效果之功效。為達到最大效果，其被建議使用錳之量為使 u 大於 0.0005 。當 u 被選擇之值低於 0.0007 時，優異之結果亦被獲得。最佳所獲之結果為 u 之值約相於 0.0006 。

一般而言小量之氧化矽被加入本發明之組成物中，以獲得一更佳之顆粒均勻度並使燒結更容易。較佳地，使用之矽之量使 v 大於 0.001 。 v 低於 0.008 亦係有利。最佳所獲之結果為 v 之值約相於 0.0005 。

於特別組成物之場合，其中鉛含量已被調整以使 $z = 0.32$ ，已獲得之最佳結果係藉調整各種參數，使彼等同時具有以下之值：

$$y = 0.025$$

$$t = 0.003$$

$$u = 0.0006$$

$$v = 0.005$$

$$1.0 \leq x + y + z \leq 1.02$$

根據本發明之固態組成物，可藉任何適當之產製固態金屬氧化物組成物之技術而獲得，特別是藉自此等組成物之金屬衍生物之溶液中沉澱之技術。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

因此，本發明亦係關於製造一固態、混合金屬氧化物組成物之製法，其所根據之製法中草酸鋇、草酸及其他金屬草酸物之混合物藉使鈦醇鹽類之酒精溶液，及其他金屬醋酸鹽或氫氧化合物及草酸之金屬與氫氧化鋇之酒精溶液混合而被沉澱出，接著藉於一烘箱中乾燥並煨燒所獲得之沉澱物。

根據本發明製法之較佳變異型，草酸鋇、草酸鈦、草酸鉛、草酸銻、草酸錳及草酸矽之混合物藉使鈦異丙酯、醋酸鈣、醋酸鉛、醋酸銻及醋酸錳，矽乙基酯之甲醇溶液，與草酸之甲醇溶液混合，然後與氫氧化鋇之甲醇溶液混合而被沉澱出。

本發明亦係關於具有正溫度係數之電阻器，其係由陶瓷材料製得且係藉高溫度燒結根據本發明之固態組成物被獲得。

以下之諸實例被提出供舉例說明本發明，而不因此限制其範圍。實例 1 R 及 2 R，被提出供比較之用途。實例 3 及 4 根據本發明被實施。

實例 1 R 及 2 R：（不根據本發明）

以下被連續加入燒杯中，

14.07 克單水合醋酸鈣之甲醇溶液，其中每千克溶液中包含 0.025 莫耳鈣，

45.03 克三水合醋酸鉛之甲醇溶液，其中每千克溶液中包含 0.1 莫耳鉛，

1.69 克單水合醋酸銻之甲醇溶液，其中每千克溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明(5)

液中包含 0.025 莫耳銻，

0.84 克單水合醋酸錳之甲醇溶液，其中每千克溶液中包含 0.01 莫耳錳，

0.70 克矽乙基酯之甲醇溶液，其中每千克溶液中包含 0.1 莫耳矽，及 4 克純鈦異丙酯溶液。

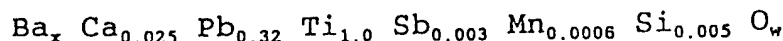
然後以下在藉一磁棒劇烈攪動下被加入

40 克新配製之二水合草酸之甲醇溶液，其中每千克溶液中包含 0.53 莫耳，然後加入 10.99 公克（實例 1 R）或 12.05 公克（實例 2 R）之單水合氫氧化鋇溶液，其中每千克溶液中包含 0.8 莫耳鋇。

攪拌經持續 30 分鐘，然後沉澱物被濃縮並在真空下藉加熱以乾燥之。

兩小時。烘箱溫度上昇之梯度係 100 °C / 小時。

在冷卻之後，具有平均直徑較小於 0.6 微米（其係根據使用 MALVERN 雷射顆粒計實施顆粒尺寸分析），非使成塊混合之金屬氧化物之粉末被收集，其相當於以下之化學式：



在 1350 °C 下經 5 分鐘（溫度起落梯度調整為 600 °C / 小時）壓合及燒結後，所獲粉末具有以下之特性：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

五、發明說明(6)

實例 編號	鋇 + 鈣 + 鉛 / 鈦	25℃ 下電 阻係數 $\Omega \cdot \text{cm}$	電阻係 數梯度 $\% / ^\circ\text{C}$	PTC 效應	密度克 / 立方 公分
1R	0.97	11000	22	3.1	5.6
2R	1.03	410	16	2.4	6.2

實例 3 及 4 : (根據本發明)

實例 1 R 及 2 R 被重複進行, 但將氫氧化鋇之量改為 11.70 公克 (實例 3) 及 11.87 公克 (實例 4), 其係單水合氫氧化鋇溶液, 每千克溶液中包含 0.8 莫耳鋇。

五、發明說明(7)

實例 編號	鋁 + 鈣 + 鉛 / 鈦	25℃ 下電 阻係數 $\Omega \cdot \text{cm}$	電阻係 數梯度 $\% / ^\circ\text{C}$	PTC 效應	密度克 / 立方 公分
3	1.01	340	31	3.6	6.0
4	1.02	250	32	3.3	6.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

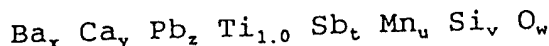
訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

固態、混合金屬氧化物組成物以及
藉燒結混合金屬氧化物粉末而得之
電阻器

包含鈦酸鋇之固態、混合金屬氧化物之包含鈦酸鋇之組成物，其中一部份鋇氧化物已被選自鈣、鉛、銻及矽之氧化物之其他金屬氧化物所替代，其為相當於以下實驗式：



其中 x , y , z , t , u , v 及 w 為十進位數，諸如

$$0 \leq y \leq 0.1$$

$$z > 0$$

$$0.99 \leq x + y + z \leq 1.025$$

$$0.002 \leq t \leq 0.006$$

$$0.0004 \leq u \leq 0.0012$$

$$0 \leq v \leq 0.01$$

$$x + y + z + 2 + \frac{3t}{2} + u + 2v < w < x + y + z + 2 + \frac{5t}{2} + \frac{7u}{2}$$

$$+ 2v$$

具有一正溫度係數之電阻器，且其係藉燒結此類組成物而獲得。

英文發明摘要(發明之名稱: Solid, mixed metal oxide compositions and electric resistors obtained by sintering a powder of mixed metal oxides

Solid, mixed metal oxide compositions comprising barium titanate in which a portion of the barium oxide has been replaced by oxides of other metals chosen from the oxides of calcium, lead, antimony, manganese and silicon, corresponding to the following empirical formula:



in which x , y , z , t , u , v and w are decimal numbers such as

$$0 \leq y \leq 0.1$$

$$z > 0$$

$$0.99 \leq x + y + z \leq 1.025$$

$$0.002 \leq t \leq 0.006$$

$$0.0004 \leq u \leq 0.0012$$

$$0 \leq v \leq 0.01$$

$$x + y + z + 2 + \frac{3t}{2} + u + 2v < w < x + y + z + 2 + \frac{5t}{2} + \frac{7u}{2}$$

$$+ 2v$$

Electric resistors having a positive temperature coefficient and obtained by sintering such a composition. No figures.

附註：本案已向

國(地區)申請專利、申請日期：

案號：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

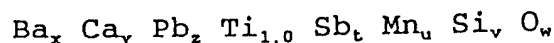
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種包含鈦酸鋇之固態、混合金屬氧化物之組成物，其中一部份鋇氧化物已被選自鈣、鉛、銻及矽之氧化物之其他金屬氧化物所替代，其特徵為彼等相當於以下實驗式：



其中 x ， y ， z ， t ， u ， v 及 w 為十進位數，諸如

$$0 \leq y \leq 0.1$$

$$z > 0$$

$$0.99 \leq x + y + z \leq 1.025$$

$$0.002 \leq t \leq 0.006$$

$$0.0004 \leq u \leq 0.0012$$

$$0 \leq v \leq 0.01$$

$$x + y + z + 2 + \frac{3t}{2} + u + 2v < w < x + y + z + 2 + \frac{5t}{2} + \frac{7u}{2} + 2v$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其特徵為 x ， y ， z 使得 $1.0 \leq x + y + z \leq 1.02$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其特徵為 t 約等於 0.003。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之任一項之組成物，其特徵為 u 約等於 0.0006。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其特徵為 v 約等於 0.005。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其特徵為 t 等於 0.003， u 等於 0.0006 且 v 等於 0.005。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

榮
訂
線

206294

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

7. 一種具有一正溫度係數之電阻器，其係藉燒結根據申請專利範圍第1或2項之固態組成物而獲得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

206294
14941-1

修正
本8年4月0日
補充

申請日期	81 年 9 月 4 日
索 號	81107019
類 別	H01C 7/60

公 告 A4
C4 本

修正
本 年 月 日
補充

(以上各欄由本局填註)

民國80年4月修訂

發明 專 利 說 明 書 (修正本) 新型		
一、發明 名稱	中 文	固態、混合金屬氧化物組成物以及藉燒結混合金屬氧化物粉末而得之電阻器
	英 文	Solid, mixed metal oxide compositions and electric resistors obtained by sintering a powder of mixed metal oxides
二、發明人	姓 名	(1) 佛·雷格蘭 Legrand F. (2) 亨利·華提爾 Wautier H. (3) 馬利安·柯文柏 van Cauwenbergh Marianne
	籍 貫 (國籍)	(1) 比利時 (2) 比利時 (3) 比利時 (1) 比利時魁爾儂 B 七三九〇瓦西路七十一號 Rue des Vaches, 71 B-7390 Quaregnon, Belgium (2) 比利時布藍科馬特 B 七〇九〇路易斯卡塔拉路 十九號 Rue Louis Catala, 19, B-7090 Braine-le-Comte, Belgium (3) 比利時 B 一一八五一休畢克·多普街五十一號 Dorpsstraat, 51, B - 1851 Humbeek, Belgium
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	(1) 首威公司 SOLVAY
	籍 貫 (國籍)	(1) 比利時 (1) 比利時布魯塞爾 B 一〇五〇·普林斯亞伯特路 三十三號 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 保羅·安東尼 Anthoine Paul

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線