

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年4月14日(14.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/043344 A1

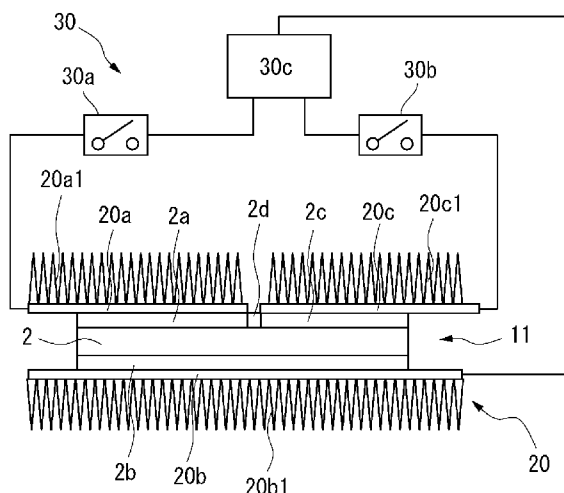
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/46 (2006.01) H01C 7/02 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067465
 - (22) 国際出願日: 2010年10月5日(05.10.2010)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2009-232714 2009年10月6日(06.10.2009) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立金属株式会社 (Hitachi Metals, Ltd.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 猪野 健太郎 (INO Kentaro). 島田 武司 (SHIMADA Takeshi). 木田 年紀 (KIDA Toshiki).
 - (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング8階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR CERAMIC COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, PTC ELEMENT AND HEAT GENERATING MODULE

(54) 発明の名称: 半導体磁器組成物およびその製造方法、PTC素子および発熱モジュール

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a BaTiO₃ semiconductor ceramic composition which has low room temperature resistivity, small change over time and excellent jump characteristics. Specifically disclosed is a semiconductor ceramic composition which has a composition formula of [(Bi_θ-Na_δ)_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO₃ (wherein R represents at least one rare earth element), with x, y, θ and δ in the formula satisfying 0 < x ≤ 0.3, 0 < y ≤ 0.02, 0.46 < θ ≤ 0.62 and 0.45 < δ ≤ 0.60 and the molar ratio of Bi to Na in a sintered body, namely Bi/Na being more than 1.02 but 1.20 or less. Also specifically disclosed is a method for producing a semiconductor ceramic composition, wherein the materials are weighed so that the molar ratio Bi/Na is within the range of 1.05-1.24 in a step for preparing a (BiNa)TiO₃ calcined powder or a Bi material powder is added when a mixed calcined powder is prepared so that the molar ratio Bi/Na is within the range of 1.04-1.23 in order that the sintered body is able to have the above-described composition formula.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/043344 A1

BaTiO₃系半導体磁器組成物であって、室温抵抗率が低く、その経時変化が小さく、且つ優れたジャンプ特性を示す半導体磁器組成物を提供する。 [(Bi_θ-Na_δ)_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO₃ (但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種)の組成式を有し、前記x、y、θ、δが、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.02$ 、 $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 < \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中のBiとNaのモル比率Bi/Naが1.02を超え1.20以下である半導体磁器組成物である。また、焼結体が上記組成式となるように、(BiNa)TiO₃仮焼粉を用意する工程で前記モル比率Bi/Naを1.05~1.24に秤量するか、または混合仮焼粉となす際にBi原料粉を添加し前記モル比率Bi/Naを1.04~1.23に調整する半導体磁器組成物の製造方法である。

明 細 書

発明の名称：

半導体磁器組成物およびその製造方法、PTC素子および発熱モジュール 技術分野

[0001] この発明は、PTCサーミスタ、PTCヒータ、PTCスイッチ、温度検出器などに用いられる、正の抵抗温度特性を有する半導体磁器組成物およびその製造方法と、この半導体磁器組成物を有するPTC素子と、これを用いた発熱モジュールに関する。

背景技術

[0002] 従来、PTCR特性（正の抵抗率温度係数：Positive Temperature Coefficient of Resistivity）を示す材料としてBaTiO₃に様々な半導体化元素を加えた半導体磁器組成物（PTC材料）が提案されている。これらの半導体磁器組成物は、キュリー一点以上の高温になると急激に抵抗値が増大するジャンプ特性を有するので、PTCサーミスタ、PTCヒータ、PTCスイッチ、温度検出器などに用いられる。これらのキュリー温度は120℃前後であるが、用途に応じてキュリー温度をシフトさせることが必要になる。尚、本発明では、PTCR特性とジャンプ特性を区別せず、以下ジャンプ特性と記して説明する。

[0003] 例えば、BaTiO₃にSrTiO₃を添加することによってキュリー温度をシフトさせることが提案されているが、この場合、キュリー温度は負の方向にのみシフトし、正の方向にはシフトしない。現在、キュリー温度を正の方向にシフトさせる添加元素として知られているのはPbTiO₃である。しかし、PbTiO₃は環境汚染を引き起こす元素であるPbを含有するため、近年、PbTiO₃を使用しない材料が要望されている。

[0004] PTC材料における大きな特徴は、PTC材料の抵抗率がキュリー一点で急激に高くなること（ジャンプ特性）にあるが、これは、結晶粒界に形成された抵抗（ショットキー障壁による抵抗）が増大するために起こると考えられ

ている。PTC材料の特性としては、この抵抗率のジャンプ特性が高く（換言すれば抵抗温度係数が高く）、かつ室温での抵抗率が安定したものが要求されている。

[0005] 特許文献1のようなPbを含有しないPTC材料は、ジャンプ特性に優れているものは室温抵抗率（25℃における電気抵抗率）が高く、室温抵抗率が低いものはジャンプ特性に劣る。したがって、室温抵抗率の低いPTC材料をヒータに使用する場合は、ジャンプ特性が低いので熱暴走の危険が高まってしまう傾向がある。よって、低い値で安定した室温抵抗率と優れたジャンプ特性を両立することができないという問題があった。

[0006] そこで本発明者らは先に、上述した従来のBaTiO₃系半導体磁器の問題を解決するため、Pbを使用することなく、キュリー温度を正の方向へシフトすることができるとともに、室温抵抗率を大幅に低下させながらも優れたジャンプ特性を示すものとして、(BaR)TiO₃仮焼粉（Rは半導体化元素でLa、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種）と(BiNa)TiO₃仮焼粉との混合仮焼粉を成形、焼結して得られた半導体磁器組成物であって、組成式を[(BiNa)_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO₃と表し、前記x、yが0 < x ≤ 0.2、0 < y ≤ 0.02を満足し、BiとNaの比が、Bi/Na = 0.78 ~ 1の関係にある半導体磁器組成物及びその製造方法を特許文献2で提案した。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開昭56-169301号公報

特許文献2：国際公開WO2006/118274A1号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載の半導体磁器組成物は（以下、PTC材料と言うことがある。）、Pbを使用することなくキュリー温度を正の方向にシフトさせ、

室温抵抗率を低減しながらも優れたジャンプ特性を示す。しかし、近年ヒータ用途などでは小型化が益々進んできており、小型の素子を用いつつも高いヒータ出力を得るために、PTC材料の室温抵抗率をさらに低減したいという要求がある。また、上記特許文献2のPTC材料では、ヒータ材料として使用していると材料の電気抵抗率が変化していくことが分かってきており、いわゆる経時変化の問題があった。

[0009] そこで、本発明は $BaTiO_3$ のBaの一部がBi-Naで置換された半導体磁器組成物に関して、Pbを使用することなく優れたジャンプ特性を示し、室温抵抗率を低減しながらも経時変化の少ない半導体磁器組成物と、その製造方法を提供することを目的とする。

また、この半導体磁器組成物を用いたPTC素子および発熱モジュールを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第1の発明は、組成式を $[(Bi_{\theta}Na_{\delta})_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO_3$ (但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種) と表し、前記 x 、 y 、 θ 、 δ が、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.02$ 、 $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中のBiとNaのモル比率 Bi/Na が1.02を超え、1.20以下であることを特徴とする半導体磁器組成物である。

[0011] この組成では、 x の範囲を0を超え0.3以下とすることで所望のキュリー温度を制御することができる。ここで x が0.3を超えてしまうと異相ができるため好ましくない。また、 y の範囲を0を超え、0.02以下とすることで室温抵抗率を小さくすることが出来る。 y が0だと室温抵抗率が $50 \Omega \cdot cm$ を超え、例えばヒータ素子としての効率が比較的悪くなる。0.02を超えると抵抗温度係数 α が $7\%/^{\circ}C$ 未満となりヒータ素子としての安全性が低くなる(換言すれば、熱暴走の危険が高まる)ため好ましくない。尚、この組成においてBaの一部をさらにCa及び/又はSrで置換した半導体磁器組成物としても良い。また、 $[(Bi_{\theta}Na_{\delta})_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]$

] TiO_3 を100mol%としたとき、 Si 酸化物を3mol%以下、 Ca 酸化物を4mol%以下程度含有させることもできる。

[0012] $BaTiO_3$ の Ba の一部が $Bi-Na$ で置換された半導体磁器組成物は、 Bi 量が多いと室温抵抗率が低く、抵抗温度係数 α も小さくなり、 Na 量が多くなると室温抵抗率が高く、抵抗温度係数 α が大きくなるという性質があることが分かった。さらに、ヒータ等として用いる場合の通電による経時変化は、電界が加わった際に Na イオンがマイナス極側に移動し、その誘電率が変化することで抵抗率が変わることを主要因であることを突き止めた。上述のPTC材料の Ba サイト(Aサイト)には2価の陽イオンが入るが、 Bi と Na で Ba サイトを置換する場合、理論的には3価の Bi イオンと1価の Na イオンが1対1の割合で置換することで電氣的なバランスを保っている。しかし、この材料は焼結時に Bi が Na よりも揮散し易く、 Bi が揮散して残った Na イオンは不安定になり、 Na イオンが動きやすくなる。このため、上記したように Na イオンがマイナス極側に移動し経時変化の原因となるのである。また、 Bi サイトに欠陥ができるとこの欠陥が Na イオンが動く経路になるため、余計に Na イオンが動きやすくなり、経時変化を大きくする要因となっている。このようなことから Bi と Na の比率が経時変化に大きな影響を及ぼしていると考えている。

[0013] 従来、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na 比は1.0までとしていたのに対し、本発明ではこの比を1.02を超え、相対的な Na 量を減らし、且つ Bi 欠陥を減らすことで大幅に経時変化を低減できることを見出した。また、 Bi の量を増やすと、焼結時に Bi が揮散しても結果として残存した Bi 量を Na 量と同等とすることができるので Bi 欠陥ができ難くなり、結果Aサイト欠陥が少なくなり、電界が加わった時に Na イオンの移動を抑制し経時変化を低減することができる。さらに、 Bi 量が相対的に増えることで室温抵抗率を下げる効果も得ることが出来る。但し、 Bi/Na 比が1.20を超えると抵抗温度係数が α が小さく(7%/°C未満)になってしまうため好ましくない。また、 Bi/Na 比が1.02以下であると経時変化を低減し難

いたため好ましくない。

[0014] また、 θ の範囲は $0.46 < \theta \leq 0.62$ であることが好ましい。 0.46 以下になるとAサイトの欠陥が多すぎてNaの移動を抑制でき難くなるため好ましくない。また、 0.62 を超えると異相が増えて抵抗が増加するため好ましくない。他方、 δ の範囲は $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ であることが好ましい。上記範囲から外れてしまうと異相が増えて抵抗が増加するため好ましくない。

かかる構成により、半導体磁器組成物の通電方向の厚み1mm辺りの13V、5000時間通電した際の経時変化が10%以下とすることができる。

[0015] 本発明の他の発明は、組成式を $[(Bi_{1-\theta}Na_{\theta})_xBa_{1-x}][Ti_{1-z}M_z]O_3$ （但し、MはNb、Ta、Sbのうち少なくとも一種）と表し、前記x、zが、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.0050$ 、 $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中のBiとNaのモル比率Bi/Naが1.02を超え、1.20以下であることを特徴とする半導体磁器組成物である。

[0016] この組成は、 TiO_3 の一部をM元素で置換したものであるが、Baの一部をBiNaで置換している点で上記組成と共通する。この組成においても、xの範囲を0を超え、0.3以下とすることで所望のキュリー温度を制御することができる。xが0.3を超えてしまうと異相ができるため好ましくない。また、zの範囲を0を超え、0.0050以下とすることで室温抵抗率を小さくすることが出来る。zが0だと室温抵抗率が $50 \Omega \cdot cm$ 以上と比較的高くなり、例えばヒータ素子として使用することが出来なくなり、0.0050を超えると抵抗温度係数 α が $7\%/^{\circ}C$ 未満となりヒータ素子としての安全性が低くなる（換言すれば熱暴走の危険が高まる）ため好ましくない。尚、この組成でもCa及び/又はSrで置換したり、Si酸化物やCa酸化物を含有させた半導体磁器組成物とすることができる。

[0017] 本発明の製造方法の発明は、 $(BaR)TiO_3$ 仮焼粉（但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種）と、 $(Bi_{1-\theta}Na_{\theta})TiO_3$ 仮焼粉とを夫々用

意する工程と、前記 $(BaR)TiO_3$ 仮焼粉と $(Bi_\theta-Na_\delta)TiO_3$ 仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、当該成形体を酸素濃度が 1 vol% 以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であって、前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、1.20 以下となるように、前記 $(Bi_\theta-Na_\delta)TiO_3$ 仮焼粉を用意する工程において、BNT 仮焼粉中の Bi 量が Na 量よりも多くなるように θ と δ の秤量値が $0.49 < \theta \leq 0.66$ 、 $0.46 < \delta \leq 0.62$ を満足し、且つ Bi と Na のモル比率 Bi/Na を 1.05 ~ 1.24 に秤量することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法である。

[0018] ここでは $(BiNa)TiO_3$ の仮焼粉を用意する際に、Bi と Na の秤量値を変えて、具体的には Bi_2O_3 等の Bi 原料粉に含まれる Bi の量を Na_2CO_3 等の Na 原料粉に含まれる Na 量よりもモル比率で多く秤量して Bi と Na のモル比率を制御するものである。これにより $(BiNa)TiO_3$ を仮焼する時に揮散する Bi を見越して組成のずれを抑制できると共に、Bi と Na 原料の秤量回数を 1 回で済ませることができ、製造コスト上有利である。以上によって、焼結体中の $(BiNa)$ 比率 Bi/Na を 1.02 を超え、1.20 以下とした半導体磁器組成物を得るものである。なお、上記酸素濃度は還元性の雰囲気中で実施することを妨げるものではないが、概ね 0.0001 vol% 程度までで良く、これ以上極端に低いと過剰の酸素欠陥を招き抵抗温度係数 α が低下することが考えられる。実際の製造上の観点を考慮すると 0.001 vol% 以上が好ましい。

[0019] 他の製造方法は、 $(BaM)TiO_3$ 仮焼粉（但し、M は Nb、Ta、Sb のうち少なくとも一種）と、 $(Bi_\theta-Na_\delta)TiO_3$ 仮焼粉とを夫々用意する工程と、前記 $(BaM)TiO_3$ 仮焼粉と $(Bi_\theta-Na_\delta)TiO_3$ 仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、当該成形体を酸素濃度が 1 vol% 以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備え

た半導体磁器組成物の製造方法であって、前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、BiとNaのモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように、前記 $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ の仮焼粉を用意する工程において、Bi原料粉中のBi量がNa原料粉中のNa量よりも多くなるように θ と δ の秤量値が $0.49 < \theta \leq 0.66$ 、 $0.46 < \delta \leq 0.62$ を満足し、且つBiとNaのモル比率 Bi/Na を $1.05 \sim 1.24$ に秤量することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法である。この製造方法は、 $(BaM)TiO_3$ 仮焼粉を用いている点で上記製造方法の発明と相違している。

[0020] さらに他の製造方法の発明は、 $(BaR)TiO_3$ 仮焼粉（但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種）と、 $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ 仮焼粉とを夫々用意する工程と、前記 $(BaR)TiO_3$ 仮焼粉と $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ 仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、当該成形体を酸素濃度が $1vol\%$ 以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であって、前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、BiとNaのモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように、前記混合仮焼粉となす際にBi原料粉を添加し、 θ と δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、且つBiとNaのモル比率 Bi/Na を $1.04 \sim 1.23$ に調整することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法である。

[0021] 分割仮焼法では $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ 粉を焼成する工程と、 $(BaR)TiO_3$ と $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ の混合仮焼粉を焼成する工程の際にBi原料が揮散し易いが、ここでは $(BaR)TiO_3$ 仮焼粉と $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ の仮焼粉とを混合した混合仮焼粉を作製する際に、例えば Bi_2O_3 等のBi原料粉を追加し過剰に添加することで $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ の仮焼粉を焼成したときに生じた組成のずれを補正することができ、BiとNaのモル比率をより精密に制御することができる。Bi原料の添加は $(BaR)T$

BiO_3 仮焼粉又は $(\text{Bi}_\theta - \text{Na}_\delta) \text{TiO}_3$ 仮焼粉あるいは両者を混合した混合仮焼粉に対して行って良い。添加量の制御は原料粉の一部を抜き取り ICP 分析を行い、仮焼粉中の Bi と Na の θ と δ を算出し、 θ 、 δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na が $1.04 \sim 1.23$ になるように、例えば Bi_2O_3 等の Bi 原料粉を追加し過剰に添加することで、焼結体中の Bi/Na を 1.02 を超え、 1.20 以下とした半導体磁器組成物を得る。

[0022] さらに他の製造方法の発明は、 $(\text{BaM}) \text{TiO}_3$ 仮焼粉（但し、 M は Nb 、 Ta 、 Sb のうち少なくとも一種）と、 $(\text{Bi}_\theta - \text{Na}_\delta) \text{TiO}_3$ 仮焼粉とを夫々用意する工程と、前記 $(\text{BaM}) \text{TiO}_3$ 仮焼粉と $(\text{Bi}_\theta - \text{Na}_\delta) \text{TiO}_3$ 仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、当該成形体を酸素濃度が $1 \text{ vol} \%$ 以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であって、前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように、前記混合仮焼粉となす際に Bi 原料粉を添加し、 θ と δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、且つ Bi と Na のモル比率 Bi/Na を $1.04 \sim 1.23$ に調整することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法である。この製造方法は、 $(\text{BaM}) \text{TiO}_3$ 仮焼粉を用いている点で上記製造方法の発明と相違している。

[0023] また、本発明は、上記半導体磁器組成物に電流を流すためのオーミック電極を設けた PTC 素子である。また、上記 PTC 素子と、この PTC 素子に設けられた電力供給電極とを備える発熱モジュールとしてもよい。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、 Pb を使用することなく優れたジャンプ特性と低温で安定した室温抵抗率を有し、且つ経時変化の少ない半導体磁器組成物とその製造方法を提供できる。

また、別の本発明によれば、上記半導体磁器組成物を用いた PTC 素子と

、安全性と耐久性の高い発熱モジュールを提供できる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明のPTC素子を用いた加熱装置（発熱モジュール）を示す模式図である。

[図2]本発明の別の発熱モジュールであって、その一部を切り欠いて示す斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下にこの発明による半導体磁器組成物、及びこの半導体磁器組成物を得るための製造方法の一例を説明する。

[0027] まず、本発明の製造方法においては、組成式 $[(Bi_{\theta}-Na_{\delta})_x (Ba_{1-y}R_y)_{1-x}] TiO_3$ の半導体磁器組成物の製造に際して、 $(BaR)TiO_3$ 仮焼粉からなる仮焼粉（以下、BT仮焼粉という。）と、 $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ 仮焼粉からなる仮焼粉（以下、BNT仮焼粉という。）を別々に用意する。その後、上記BT仮焼粉とBNT仮焼粉を適宜混合した混合仮焼粉を用いて成形体を製造する。このようにBT仮焼粉とBNT仮焼粉を別途用意し、これらを混合した混合仮焼粉を成形して焼結する分割仮焼法を採用する。

[0028] また、組成式 $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})_x Ba_{1-x} [Ti_{1-z}M_z] O_3$ の半導体磁器組成物の製造に際しては、 $Ba(TiM)O_3$ 仮焼粉（本発明では上記同様、BT仮焼粉という。）と、 $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ 仮焼粉からなるBNT仮焼粉を別々に用意する。その後は上記と同様に分割仮焼法を採用することが好ましい。

[0029] 上記2種類の組成とも $BaTiO_3$ のBaの一部をBi-Naで置換した半導体磁器組成物であって、BNT仮焼粉を用意する過程が共通している。BT仮焼粉とBNT仮焼粉はそれぞれの原料粉末をそれぞれに応じた適正温度で仮焼することで得られる。例えば、BNT仮焼粉の原料粉は、通常 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 Na_2CO_3 が用いられるが、 Bi_2O_3 は、これらの原料粉の中では融点が最も低いので焼成による揮散がより生じ易い。そこでBiがなるべく

揮散しないで、かつNaの過反応が無いように700~950°Cの比較的低温で仮焼きする。一旦、BNT仮焼粉となした後は、BNT粉自体の融点は高い値で安定するので、BT仮焼粉と混合してもより高い温度で焼成できる。このように分割仮焼法の利点はBiの揮散とNaの過反応を抑え、秤量値に対しBi-Naの組成ずれの小さいBNT仮焼粉にできることにある。

[0030] よって、分割仮焼法を用いることにより、BNT仮焼粉のBiの揮散が抑制され、Bi-Naの組成ずれを防止してBiとNaのモル比率Bi/Naを精度良く制御することができるので、本発明に適している。

[0031] 本発明では上述した分割仮焼法を用いて、さらに以下に示す2つの方法を採用することで室温抵抗率や抵抗温度係数のバラツキを低減し、さらに精度良くモル比率Bi/Naを制御できる。

(1) 分割仮焼法においてBT仮焼粉を用意するに際して、BT仮焼粉中にBaCO₃及びTiO₂が一部残存するように調製する方法（以下、「残存法」と称する。）

(2) 分割仮焼法にて作製したBT仮焼粉又はBNT仮焼粉或いはそれらの混合仮焼粉にBaCO₃及び/又はTiO₂を添加する方法（以下、「添加法」と称する。）である。以下順に説明する。

[0032] (1) 残存法

分割仮焼法においては、BT仮焼粉を用意するに際して、BaCO₃、TiO₂と半導体化元素の原料粉末、例えば、La₂O₃やNb₂O₅を混合して混合原料粉末を作製し、仮焼するが、従来、完全な単一相を形成させるために、仮焼温度を1000°C~1300°Cの範囲で実施していた。これに対して、残存法は、この仮焼温度をこれまでより低い1000°C以下で実施し、(BaR)TiO₃又はBa(TiM)O₃を完全に形成させずに、仮焼粉中にBaCO₃、TiO₂を一部残存させるものである。この点が残存法の特徴である。

残存法では仮焼温度が1000°Cを超えると(BaR)TiO₃又はBa(TiM)O₃が形成され過ぎ、BaCO₃、TiO₂を残存させることができな

くなるため好ましくない。

[0033] B T 仮焼粉中における $BaCO_3$ 及び TiO_2 の残存量を変化させるには、B T 仮焼粉を用意する工程において、仮焼温度を下げたり、仮焼時間を短くしたり、あるいは B T 仮焼粉の配合組成を変化させることにより、B T 仮焼粉中における $BaCO_3$ 及び TiO_2 の残存量を変化させることができ、これによって室温抵抗率や抵抗温度係数を制御することができる。具体的には仮焼温度を $1000^\circ C$ 以下で変化させたり、仮焼時間は 0.5 時間～10 時間、好ましくは 2～6 時間とし、また B T 仮焼粉の配合組成で $BaCO_3$ や TiO_2 を多めに秤量すると $BaCO_3$ 及び TiO_2 の残存量が増加し、抵抗温度係数を高くすることが出来る。

[0034] B T 仮焼粉における $BaCO_3$ 及び TiO_2 の残存量は、 $(BaR)TiO_3$ 又は $Ba(TiM)O_3$ と、 $BaCO_3$ 及び TiO_2 の合計を 100mol% としたとき、 $BaCO_3$ が 30mol% 以下、 TiO_2 が 30mol% 以下であることが好ましい。

$BaCO_3$ の残存量を 30mol% 以下としたのは、30mol% を超えると $BaCO_3$ 以外の異相が生じ、室温抵抗率が上昇するためである。また、焼結工程において CO_2 ガスが発生し、焼結体にクラックが生じるため好ましくない。また、 TiO_2 の残存量を 30mol% 以下としたのは、30mol% を超えると $BaCO_3$ 以外の異相が生じ、室温抵抗率が上昇するためである。

[0035] $BaCO_3$ 及び TiO_2 の残存量の上限は、 $BaCO_3$ が 30mol%、 TiO_2 が 30mol% の合計 60mol%、下限は 0 を超える量となるが、 $BaCO_3$ が 20mol% を超える場合、 TiO_2 が 10mol% 未満になると $BaCO_3$ 以外の異相が生じ室温抵抗率が上昇するため好ましくない。一方、 TiO_2 が 20mol% を超え、 $BaCO_3$ が 10mol% 未満になる場合も同様に好ましくない。よって、 $BaCO_3$ 又は TiO_2 の一方が 20mol% を超える場合は、他方を 10mol% 以上にするよう、仮焼温度や温度、配合組成などを調整することが好ましい。

[0036] 次に、上述した $BaCO_3$ 及び TiO_2 が一部残存する B T 仮焼粉と混合す

る、 $(Bi_{\theta}-Na_{\delta})TiO_3$ 仮焼粉からなるBNT仮焼粉を用意する工程は、まず、原料粉末となる Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 を混合して混合原料粉末を作製する。このとき本発明の一つの手段によれば、この原料混合時に、前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中のBiとNaのモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように見越してBiとNaの θ 、 δ の秤量値が $0.49 < \theta \leq 0.66$ 、 $0.46 < \delta \leq 0.62$ を満足し、BiとNaのモル比率 Bi/Na を $1.05 \sim 1.24$ になるように秤量する。

[0037] そして、上記で混合したBNT原料粉末を仮焼する。仮焼温度は $700^{\circ}C \sim 950^{\circ}C$ の範囲が好ましい。仮焼時間は 0.5 時間 ~ 10 時間が好ましく、 2 時間 ~ 6 時間がさらに好ましい。仮焼温度が $700^{\circ}C$ 未満あるいは仮焼時間が 0.5 時間未満では未反応の Na_2CO_3 や分解して生成したNaOが雰囲気中の水分あるいは湿式混合の場合はその溶媒と反応し、組成ずれや特性のバラツキを生じるため好ましくない。また、仮焼温度が $950^{\circ}C$ を超えるかあるいは仮焼時間が 10 時間を超えるとBiの揮散が進み、組成ずれを起こし、異相の生成が促進されるため好ましくない。

[0038] 上述した各々の仮焼粉を用意する工程においては、原料粉末の混合の際に、原料粉末の粒度に応じて粉砕を施してもよい。また、混合、粉砕は純水やエタノールを用いた湿式混合・粉砕または乾式混合・粉砕のいずれでもよいが、乾式混合・粉砕を行うと、組成ずれをより防止することができるので好ましい。なお、上記においては、原料粉末として、 $BaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 TiO_2 などを例としてあげたが、その他のBa化合物、Na化合物などを用いてもよい。

[0039] 上記の通り、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 が一部残存するBT仮焼粉と、BiとNaのモル比率 Bi/Na を $1.05 \sim 1.24$ に制御したBNT仮焼粉を別々に用意し、各仮焼粉を所定量に配合した後、混合する。混合は、純水やエタノールを用いた湿式混合または乾式混合のいずれでもよいが、乾式混合を行うと、組成ずれをより防止することができ好ましい。また、仮焼粉の粒度

に応じて、混合の後粉碎、あるいは混合と粉碎を同時に行ってもよい。混合、粉碎後の混合仮焼粉の平均粒度は $0.5\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ が好ましい。

[0040] このとき本発明のもう一つの手段によれば、この配合、混合時に Bi_2O_3 を過剰に添加し、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように添加量を制御する。実際には混合仮焼粉の状態では θ 、 δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、且つモル比率 Bi/Na が概ね $1.03\sim 1.23$ となるように Bi_2O_3 を添加するのが良い。この方法は、上述の $(\text{Bi}_\theta\text{-Na}_\delta)\text{TiO}_3$ の粉末作製時に Bi と Na のモル比率 Bi/Na を秤量値で制御する方法よりも、混合仮焼粉に Bi_2O_3 を添加することで BNT 仮焼時に生じた組成のずれを直接的に補正することができ、より精度良く Bi と Na のモル比率 Bi/Na を制御することができる。

[0041] BT 仮焼粉と BNT 仮焼粉を混合する工程により得られた混合仮焼粉は、所望の成形手段によって成形する。成形前に必要に応じて粉碎粉を造粒装置によって造粒してもよい。成形後の成形体の密度は $2.5\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ が好ましい。

[0042] 焼結は、 $1\text{vol}\%$ 以下の低酸素濃度の非酸化性雰囲気で行うが、特に、酸素濃度 $0.001\text{vol}\%$ 以上、 $1\text{vol}\%$ 以下の窒素またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で焼結することが好ましい。焼結温度は $1250^\circ\text{C}\sim 1380^\circ\text{C}$ が好ましく、焼結工程は昇温、保持、冷却を上記雰囲気で行うことが好ましい。焼結保持時間は $1\text{時間}\sim 10\text{時間}$ が好ましく、 $2\text{時間}\sim 6\text{時間}$ がより好ましい。いずれも好ましい条件から外れるに従って、室温抵抗率が上昇、又はジャンプ特性が低下するため好ましくない。

[0043] 以上により、残存法による BaCO_3 、 TiO_2 を一部残存させた BT 仮焼粉と、別に用意した BNT 仮焼粉を混合し、混合仮焼粉からなる成形体を焼結することにより、焼結体中の Bi 、 Na の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となった半導体磁器組成物を得ることができ

る。

[0044] 尚、残存法を用いた本発明の製造方法の第1の手段は、BNT仮焼粉を用意するときに、このBNT粉末に対し、焼結体中のBiとNaのモル比率 Bi/Na を秤量で所定値に制御する場合と、第2の手段としてBT仮焼粉とBNT仮焼粉を混合した混合仮焼粉を用意するときに、BT仮焼粉、BNT仮焼粉あるいはこれらの混合仮焼粉に対し、焼結体中のBiとNaのモル比率 Bi/Na をBi原料粉の添加で所定値に制御する場合とがあるが、本発明では第1の手段と第2の手段を単独で用いれば良い。但し、両手段を併用することを妨げるものではない。

[0045] (2) 添加法

次に、添加法について説明する。添加法において、BT仮焼粉を用意するには、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 と半導体化元素の原料粉末、例えば、 La_2O_3 や Nb_2O_5 を混合して混合原料粉末を作製し、仮焼する。ここでの仮焼温度は $1000^\circ C$ 以上が好ましい。仮焼温度が $1000^\circ C$ 未満では(BaR) TiO_3 又は $Ba(TiM)O_3$ の完全な単一相が形成されないため好ましくない。完全な単一相が形成されないと未反応の $BaCO_3$ 、 TiO_2 が残存することとなり、 $BaCO_3$ 粉及び/又は TiO_2 粉の添加を前提とするためその添加量の予測が困難になるためであるが、若干の $BaCO_3$ や TiO_2 の残存は許容できる。好ましい仮焼温度は $1000^\circ C \sim 1300^\circ C$ である。仮焼時間は0.5時間～10時間が好ましく、2～6時間がより好ましい。

[0046] 添加法において、BNT仮焼粉を用意する工程、BT仮焼粉とBNT仮焼粉の混合(粉砕)工程などについては、上述した残存法と同様である。

上記により用意したBT仮焼粉又はBNT仮焼粉或いはそれらの混合仮焼粉に、 $BaCO_3$ 及び/又は TiO_2 を添加することが、添加法の特徴である。

[0047] さて、 $BaCO_3$ 及び/又は TiO_2 の添加量は、(BaR) TiO_3 又は $Ba(TiM)O_3$ と、 $BaCO_3$ 及び/又は TiO_2 の合計を100mol%としたとき、 $BaCO_3$ が30mol%以下、 TiO_2 が30mol%以下であ

ることが好ましい。この添加量を変化させることにより、P型半導体成分の存在比率を制御することができる。特に、添加法によれば、添加量を正確に調整できるため、極めて精度よく室温抵抗率のコントロールが可能になる。

[0048] BaCO₃の添加量を30mol%以下としたのは、30mol%を超えるとBaCO₃以外の異相が生じ、室温抵抗率が上昇するためである。また、焼結工程においてCO₂ガスが発生し、焼結体にクラックが生じるため好ましくない。TiO₂の添加量を30mol%以下としたのは、30mol%を超えるとBaCO₃以外の異相が生じ、室温抵抗率が上昇するためである。

[0049] BaCO₃とTiO₂を両方含むとき、添加量の上限はBaCO₃30mol%、TiO₂30mol%の合計60mol%、下限は0を超える量となるが、BaCO₃が20mol%を超える場合、TiO₂が10mol%未満になるとBaCO₃以外の異相が生じ室温抵抗率が上昇するため好ましくない。一方、TiO₂が20mol%を超え、BaCO₃が10mol%未満になる場合も同様に好ましくない。よって、BaCO₃またはTiO₂の一方が20mol%を超える場合は、他方を10mol%以上にすることが好ましい。

[0050] なお、BT仮焼粉として(BaR)TiO₃又はBa(TiM)O₃との完全な単一相が形成されているものが好ましいことは先に述べた通りであるが、完全な単一相が形成されたBT仮焼粉の一部を、上述した残存法によるBaCO₃、TiO₂が残存するBT仮焼粉で置換し、さらに、BaCO₃及び/又はTiO₂を所定量添加することにより、添加量を変化させることもできる。

[0051] 添加法では、上記の通り、BT仮焼粉とBNT仮焼粉と別々に用意した後、該BT仮焼粉又はBNT仮焼粉或いはそれらの混合仮焼粉にBaCO₃及び/又はTiO₂を添加する。次いで、各仮焼粉を所定量に配合した後、混合する。混合は、純水やエタノールを用いた湿式混合または乾式混合のいずれでもよいが、乾式混合を行うと、組成ずれを防止することができ好ましい。また、仮焼粉の粒度に応じて、混合の後粉砕、あるいは混合と粉砕を同時に行ってもよい。混合、粉砕後の混合仮焼粉の平均粒度は、0.5μm~2.5

μm が好ましい。

[0052] このとき本発明の一つの手段によれば、この配合、混合時に Bi_2O_3 を過剰に添加することで、 $(\text{Bi}_{\theta}-\text{Na}_{\delta})\text{TiO}_3$ 前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように各組成比を制御する。混合仮焼粉の状態での θ 、 δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、且つ Bi と Na のモル比率 Bi/Na が $1.04 \sim 1.23$ とするのが良い。この方法は、上述の $(\text{Bi}/\text{Na})\text{TiO}_3$ の粉末作製時に Bi と Na のモル比率 Bi/Na を秤量値で制御する方法よりも、混合仮焼粉に Bi_2O_3 を添加することで BNT 仮焼時に生じた組成のずれを直接的に補正することができ、より精度良く Bi と Na のモル比率 Bi/Na を制御することができる。

[0053] BT 仮焼粉と BNT 仮焼粉を混合する工程以降の、成形、焼結などの工程は、上述した残存法と同様であるので説明は省略する。

以上により、添加法により BaCO_3 、 TiO_2 を添加させた BT 仮焼粉と、別に用意した BNT 仮焼粉を混合し、混合仮焼粉からなる成形体を焼結することにより、焼結体中の Bi と Na の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となった半導体磁器組成物を得ることができる。

[0054] 尚、上記の添加法では、本発明の第2の手段を記載しているが、 BNT 粉末を用意する際に、 θ 、 δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na を概ね $1.05 \sim 1.24$ になるように秤量で制御する第1の手段を用いても良い。また、第1と第2の手段を併用して用いても良い。

実施例

[0055] (実施例1)

残存法を用いて以下の半導体磁器組成物を得た。 BaCO_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 の原料粉末を準備し、 $(\text{Ba}_{0.998}\text{La}_{0.002})\text{TiO}_3$ となるように

配合し、純水で混合した。得られた混合原料粉末を900°Cで4時間大気中で仮焼し、BT仮焼粉を用意した。

[0056] Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 の原料粉末を準備し、 $\text{Bi}_{0.57}\text{Na}_{0.50}\text{TiO}_3$ (BiとNaのモル比率Bi/Naを1.14)となるように秤量配合し、エタノール中で混合した。得られた混合原料粉末を、800°Cで2時間大気中で仮焼し、BNT仮焼粉を用意した。

[0057] 用意したBT仮焼粉とBNT仮焼粉をモル比で73:7となるように配合し、純水を媒体としてポットミルにより、混合仮焼粉の中心粒径が1.0 μm ~2.0 μm になるまで混合、粉碎した後、乾燥させた。該混合仮焼粉の粉碎粉にPVAを10重量%添加し、混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス装置で成形し成形体とした。この成形体を700°Cで脱バインダー後、酸素濃度0.01vol% (100ppm)の窒素雰囲気中にて1360°Cで4時間保持し、その後徐冷して40mm×25mm×4mmの焼結体を得た。

[0058] 得られた焼結体を10mm×10mm×1mmの板状に加工して試験片を作製した。正負極側にオーミック電極 (ナミックス社製、型番:SR5051)を塗布し、さらにカバー電極 (ナミックス社製、型番:SR5080)を塗布して180°Cで乾燥後、大気中600°C、10分保持し焼き付けて電極を形成した。

[0059] 評価方法については以下の通りである。

半導体磁器組成物の焼結体中のBi/Naのモル比の算出をICP分析 (島津製作所社製、型番ICPS8100)によって行った。

[0060] 抵抗温度係数 α は、恒温槽で260°Cまで昇温しながら抵抗-温度特性を測定して算出した。

尚、抵抗温度係数 α は次式で定義される。

$$\alpha = (\ln R_1 - \ln R_0) \times 100 / (T_1 - T_0)$$

R_1 は最大抵抗率、 T_1 は R_1 を示す温度、 T_0 はキュリー温度、 R_0 は T_0 における抵抗率である。ここで T_0 は抵抗率が室温抵抗率の2倍となる温度とした

[0061] 室温抵抗率 R_{25} は、 25°C で 4 端子法で測定した。

通電試験はアルミフィン付きのヒーターに組み込み、風速 4 m/s で冷却しながら 13 V を印加して 5000 時間行った。この時のフィンの温度は 70°C であった。通電試験後の 25°C での室温抵抗率を測定し、通電試験前と 5000 時間通電後の室温抵抗率の差を通電試験前の室温抵抗率で除して抵抗変化率 (%) を求め、経時変化を調べた。

よって、経時変化率は次式で定義される。

$$\left\{ (5000\text{ 時間放置した時の室温抵抗値}) - (\text{初期室温抵抗値}) \right\} / (\text{初期室温抵抗値}) \times 100 (\%)$$

[0062] 得られた結果を表 1 に示す。この実施例の θ 、 δ の値はそれぞれ 0.55 、 0.49 となり、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na の値は、秤量値の 1.14 に対して ICP 分析の結果、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na の値は 1.12 であった。この差は主に焼結時に Bi が揮散したためである。また、キュリー温度 163°C 、室温抵抗率は $38\ \Omega \cdot \text{cm}$ 、抵抗温度係数 α は $8.2\ \%/^{\circ}\text{C}$ 、経時変化は $7.6\ \%$ 、の特性を有するものであった。

尚、以下の実施例、比較例では、各特性の目標値を室温抵抗率が $50\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、抵抗温度係数 α が $7\ \%/^{\circ}\text{C}$ 以上、経時変化は $10\ \%$ 以下に設定している。

[0063] (実施例 2)

実施例 2 は、実施例 1 の La 置換量と、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na を変えた例である。実施例 1 と同様、残存法の過程で本発明の第 1 の手段を用いて次のようにして半導体磁器組成物を得た。 BaCO_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 の原料粉末を準備し、 $(\text{Ba}_{0.994}\text{La}_{0.006})\text{TiO}_3$ となるように配合し、純水で混合した。得られた混合原料粉末を 900°C で 4 時間大気中で仮焼し、BT 仮焼粉を用意した。

[0064] Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 の原料粉末を準備し、 $\text{Bi}_{0.53}\text{Na}_{0.50}\text{TiO}_3$ (Bi と Na のモル比率 Bi/Na を 1.06) となるように配合し

、エタノール中で混合した。得られた混合原料粉末を、 800°C で2時間大気中で仮焼し、BNT仮焼粉を用意した。

[0065] 用意したBT仮焼粉とBNT仮焼粉をモル比で73 : 7となるように配合し、純水を媒体としてポットミルにより、混合仮焼粉の中心粒径が $1.0\mu\text{m}$ ~ $2.0\mu\text{m}$ になるまで混合、粉碎した後、乾燥させた。該混合仮焼粉の粉碎粉にPVAを10重量%添加し、混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス装置で成形し成形体となした。この成形体を 700°C で脱バインダー後、酸素濃度0.01vol%の窒素雰囲気中に 1360°C で4時間保持し、その後徐冷して同様の焼結体を得た。

[0066] 得られた焼結体を実施例1と同様の方法で加工、電極形成、特性評価を行った。得られた結果を表1に示す。焼結体中の θ 、 δ の値はそれぞれ0.51、0.49となり、BiとNaのモル比率Bi/Naの値は1.04となり、同様にBiの揮散がみられたが、室温抵抗率は $48\Omega\cdot\text{cm}$ 、抵抗温度係数 α は $8.9\%/^{\circ}\text{C}$ 、経時変化は9.8%で目標の特性を満足するものであった。

[0067] (実施例3~5)

実施例3~5は、実施例2と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得た。但し、BiとNaのモル比率Bi/Naを変えた例である。評価方法も実施例1と同様の方法で行った。得られた結果を表1に示す。実施例3~5の結果は、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。尚、BiとNaのモル比率Bi/Naが1.02に近づくと抵抗温度係数 α は高まるものの経時変化を十分に小さく出来ない傾向にあり、1.20に近くなると経時変化は小さくなるものの抵抗温度係数 α が十分に大きく出来ない傾向にあることが分かる。

[0068] (比較例1~3)

比較例1~3は、実施例2と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、BiとNaのモル比率Bi/Naの秤量値を比較例1は1.02、比較例2は1.26、比較例3は1.34と変えた例である。そ

れ以外の製造方法及び評価方法は実施例 2 と同様の方法で行った。得られた結果を表 1 に示す。

[0069] 実施例 1～5 と比較例 1～3 の結果からすると、抵抗温度係数と経時変化はトレードオフの関係にあるが、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 以下だと経時変化を十分に小さくすることができず 10% 以上となってしまふ。Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.20 を超えると抵抗温度係数 α が小さくなり 7.0%/°C 以下になってしまふ。よって、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na は 1.02 を超え、1.20 以下に設定することが良いことが分かる。

[0070] (比較例 4)

比較例 4 は、 $(BaR)TiO_3$ の R 元素を導入しない $y=0$ の例である。それ以外の半導体磁器組成物の製造方法及び評価方法は実施例 4 と同様の方法で行った。得られた結果を表 1 に示す。実施例 4 と比較例 4 より、 y が 0 だと室温抵抗率を $50 \Omega \cdot cm$ 以下とすることが出来ないことが分かる。酸素濃度の低い非酸化性雰囲気焼結することにより室温抵抗率を低減させる作用があるが、R 元素の導入がないとその作用が抑制される。以下の例は抵抗温度係数 α や経時変化への影響を検討したものである。

[0071] (実施例 6～11)

実施例 6～11 は、実施例 4 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、焼結時の酸素濃度を変えた例である。即ち、実施例 6 では焼結時の酸素濃度を 0.98 vol%、実施例 7 では 0.3 vol%、実施例 8 では 0.03 vol%、実施例 9 では 0.005 vol%、実施例 10 では 0.001 vol%、実施例 11 では 0.0008 vol% とした例である。それ以外の半導体磁器組成物の製造方法及び評価方法は実施例 2 と同様の方法で行った。得られた結果を表 1 に示す。酸素濃度が比較的高いと抵抗温度係数 α は高まるものの経時変化を十分に小さく出来ない傾向にあり、酸素濃度が低いと経時変化は小さくなるものの抵抗温度係数 α は十分に大きく出来ない傾向にあることが分かる。結果的には酸素濃度を 1 vol%

～0.0008 v o l %に変えても、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0072] (比較例5～6)

比較例5は、焼結時の酸素濃度を1.05 v o l %、比較例6は20.9 v o l % (大気中で焼結) とした例である。それ以外の半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例4と同様の方法で行った。得られた結果を表1に示す。実施例1～11と比較例5より、焼結時の酸素濃度は1 v o l %を超えると室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足できないことが分かる。また、大気中で焼成すると室温抵抗率は数百 $\Omega \cdot \text{cm}$ オーダーになり、BiとNaのモル比率 Bi/Na を調整しても目標の特性を得ることができない。

[0073] (実施例12～17)

実施例12～17は、実施例2と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、BT仮焼粉とBNT仮焼粉のモル比を変化させたり、Laの量を変えた例である。それ以外の半導体磁器組成物の製造方法及び評価方法は実施例2と同様の方法で行った。得られた結果を表1に示す。この実施例でも室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0074]

[表1]

	x	y	秤量値		分析値		Bi/Na モル比 (Bi/Na) 秤量値	Bi/Na モル比 (Bi/Na) 分析値	キュリー 温度 (°C)	室温抵抗率 R ₂₅ (Ω・cm)	抵抗温度 係数α (%/°C)	経時変化 (%)
			θ	δ	θ	δ						
実施例 1	0.088	0.002	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	163	38	8.2	7.6
実施例 2	0.088	0.006	0.53	0.50	0.51	0.49	1.06	1.04	164	48	8.9	9.8
実施例 3	0.088	0.006	0.55	0.50	0.52	0.49	1.10	1.06	160	37	8.6	8.8
実施例 4	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	162	28	7.5	6.1
実施例 5	0.088	0.006	0.61	0.50	0.58	0.49	1.22	1.18	163	22	7.3	4.8
比較例 1*	0.088	0.006	0.51	0.50	0.49	0.49	1.02	1.00	155	51	9.4	27
比較例 2*	0.088	0.006	0.63	0.50	0.6	0.49	1.26	1.22	167	15	6.5	2.5
比較例 3*	0.088	0.006	0.67	0.50	0.64	0.49	1.34	1.31	181	11	3.1	1.2
比較例 4*	0.088	0	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	160	53	8.6	10
実施例 6	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	159	49	10.1	9.1
実施例 7	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	159	45	9.5	8.7
実施例 8	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	161	37	8.7	7.9
実施例 9	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	162	30	8.1	5.8
実施例 10	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	164	19	7.0	3.8
実施例 11	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	164	15	7.0	2.1
比較例 5*	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	154	67	11.5	25.4
比較例 6*	0.088	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	152	317	11.8	52.4
実施例 12	0.28	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	189	44	8.8	9.5
実施例 13	0.14	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	180	31	7.8	8.0
実施例 14	0.02	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	130	25	7.1	5.5
実施例 15	0.088	0.018	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	168	21	7.1	4.9
実施例 16	0.088	0.02	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	170	19	7.0	4.0
実施例 17	0.088	0.002	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	163	38	8.2	7.6

[0075] (実施例 18)

実施例 18 は、添加法を用いた例である。試料は次のようにして作製した

。BaCO₃、TiO₂、La₂O₃の原料粉末を準備し、(Ba_{0.994}La_{0.006})TiO₃となるように配合し、純水で混合した。得られた混合原料粉末を1100°Cで4時間大気中で仮焼した。その仮焼粉に30mol%のBaCO₃と30mol%のTiO₂をそれぞれ添加してBT仮焼粉を用意した。その他の半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例1と同様の方法で行った。得られた結果を表2に示す。

[0076] (実施例19~21)

実施例19~21は、実施例18と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、BiとNaのモル比率Bi/Naを変えた例である。その他の半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例18と同様の方法で行った。得られた結果を表2に示す。実施例19~21の結果は、室温抵抗率R₂₅、抵抗温度係数αおよび経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。また、抵抗温度係数αと経時変化の関係について残存法と同様の傾向が認められた。

[0077] (実施例22~26)

実施例22~26は、実施例18と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、BT仮焼粉とBNT仮焼粉のモル比を変化させたり、Laの量を変えた例である。その他の半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例18と同様の方法で行った。得られた結果を表2に示す。この実施例でも室温抵抗率R₂₅、抵抗温度係数αおよび経時変化ともに目標の特性値を満足する結果が得られた。

[0078]

[表2]

	x	y	秤量値		分析値		Bi/Na モル比 (Bi/Na) 秤量値	Bi/Na モル比 (Bi/Na) 分析値	キュリー 温度 (°C)	室温抵抗率 R ₂₅ (Ω・cm)	抵抗温度 係数α (%/°C)	経時変化 (%)
			θ	δ	θ	δ						
実施例 18	0.088	0.006	0.53	0.50	0.51	0.49	1.06	1.04	165	47	8.7	9.6
実施例 19	0.088	0.006	0.55	0.50	0.52	0.49	1.10	1.06	155	35	8.4	8.5
実施例 20	0.088	0.006	0.57	0.50	0.56	0.49	1.14	1.12	162	28	7.3	5.1
実施例 21	0.088	0.006	0.61	0.50	0.59	0.49	1.22	1.18	166	20	7.0	3.8
実施例 22	0.28	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	185	42	8.6	9.3
実施例 23	0.14	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	178	30	7.2	5.0
実施例 24	0.02	0.006	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	129	23	7.0	4.4
実施例 25	0.088	0.018	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	168	19	7.0	4.0
実施例 26	0.088	0.002	0.57	0.50	0.55	0.49	1.14	1.12	164	37	7.8	7.2

[0079] (実施例 27)

実施例 27 は、Ti の一部を Nb で置換した例である。BaCO₃、TiO₂、Nb₂O₃ の原料粉末を準備し、Ba(Ti_{0.997}Nb_{0.003})O₃ となるように配合し、純水で混合した。得られた混合原料粉末を 900°C で 4 時間大気中で仮焼し、BT 仮焼粉を用意した。

[0080] 次に、Na₂CO₃、Bi₂O₃、TiO₂ の原料粉末を準備し、Bi_{0.54}Na_{0.51}TiO₃ (Bi と Na のモル比率 Bi/Na を 1.06) となるように秤量配合し、エタノール中で混合した。得られた混合原料粉末を、800°C で 2 時間大気中で仮焼し、BNT 仮焼粉を用意した。

[0081] 用意した BT 仮焼粉と BNT 仮焼粉をモル比で 73 : 7 となるように配合し、純水を媒体としてポットミルにより、混合仮焼粉の中心粒径が 1.0 μm ~ 2.0 μm になるまで混合、粉砕した後、乾燥させた。該混合仮焼粉の粉砕粉に PVA を 10 重量% 添加し、混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス装置で成形し、上記成形体を 700°C で脱バインダー後、酸素濃度 0.01 vol% の窒素雰囲気中にて 1360°C で 4 時間保持し、徐冷して焼結体を得た。得られた焼結体を実施例 1 と同様の方法で電極を形成し、半導体磁器組成物を得た。評価方法は実施例 1 と同様の方法で行った。得られた結果を表 3 に示す。

[0082] (実施例 28 ~ 30)

実施例 28 ~ 30 は、Ti の一部を Nb で置換し、Bi と Na のモル比率 Bi/Na を変えた例である。その他の半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例 27 と同様の方法で行った。得られた結果を表 3 に示す。

[0083] (比較例 7 ~ 9)

比較例 7 ~ 9 は、実施例 27 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、Bi と Na のモル比率 Bi/Na を変えた例であり、Bi と Na のモル比率 Bi/Na を比較例 7 は 1.02、比較例 8 は 1.22、比較例 9 は 1.33 とした例である。それ以外の半導体磁器組成物の製造方法及び評価方法は実施例 27 と同様の方法で行った。得られた結果を表

3に示す。

実施例27～30と比較例7～9からは実施例1～17のBaサイトを希土類元素で置換した場合と同様の傾向と結果が得られた。

[0084] (実施例31～35)

実施例31～35は、実施例27と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、BT仮焼粉とBNT仮焼粉のモル比を変化させたり、Nbの量を変えた例である。その他の半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例27と同様の方法で行った。得られた結果を表3に示す。

[0085] (比較例10)

比較例10は、実施例31と同様の製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、Nbの量を本発明の範囲外で作製した。得られた結果を表3に示す。

[0086] (実施例36)

実施例36は、実施例27と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、Tiの一部をSbで置換した例である。Nb₂O₃の代わりにSb₂O₃を使用した以外は実施例27と同様の方法で試料を作製、特性評価を行った。得られた結果を表3に示す。

[0087] (実施例37)

実施例37は、実施例27と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、Tiの一部をTaで置換した例である。Nb₂O₃の代わりにTa₂O₅を使用した以外は実施例27と同様の方法で試料を作製、特性評価を行った。得られた結果を表3に示す。

以上の実施例27～37の結果は、室温抵抗率R₂₅、抵抗温度係数αおよび経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0088]

[表3]

	x	y (z)	秤量値		分析値		Bi/Na モル比 (Bi/Na) 秤量値	Bi/Na モル比 (Bi/Na) 分析値	キュリー 温度 (°C)	室温抵抗率 R ₂₅ (Ω・cm)	抵抗温度 係数 α (%/°C)	経時変化 (%)
			θ	δ	θ	δ						
実施例 27	0.088	0.003	0.54	0.51	0.52	0.50	1.06	1.04	164	43	8.4	9.2
実施例 28	0.088	0.003	0.55	0.51	0.53	0.50	1.18	1.06	157	34	8.0	7.8
実施例 29	0.088	0.003	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	162	27	7.4	5.9
実施例 30	0.088	0.003	0.62	0.51	0.60	0.50	1.21	1.20	168	23	7.0	4.7
比較例 7*	0.088	0.003	0.53	0.51	0.51	0.50	1.04	1.02	158	61	10.0	34
比較例 8*	0.088	0.003	0.64	0.51	0.61	0.50	1.25	1.22	171	15	6.6	5.0
比較例 9*	0.088	0.003	0.69	0.51	0.67	0.50	1.36	1.33	201	29	2.2	0.9
実施例 31	0.088	0.0015	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	161	36	8.2	6.6
実施例 32	0.088	0.0048	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	167	21	7.1	4.9
比較例 10*	0.088	0.0052	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	168	17	6.8	4.5
実施例 33	0.28	0.003	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	191	40	8.5	8.8
実施例 34	0.14	0.003	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	180	35	8.3	8.7
実施例 35	0.02	0.003	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	127	34	8.4	8.9
実施例 36	0.088	0.003	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	157	33	7.8	6.9
実施例 37	0.088	0.003	0.58	0.51	0.56	0.50	1.14	1.12	156	31	8.1	7.5

[0089] (実施例 38)

実施例 38 は、残存法の過程で第 2 の手段を用いて次のようにして半導体磁器組成物を得たものである。まず、BT 仮焼粉の作製方法は実施例 2 と同様の方法で行った。 $BaCO_3$ 、 TiO_2 、 La_2O_3 の原料粉末を準備し、 $(Ba_{0.994}La_{0.006})TiO_3$ となるように秤量配合し、純水で混合した。得られた混合原料粉末を $900^\circ C$ で 4 時間大気中で仮焼し、BT 仮焼粉を用意した。

[0090] 次に、 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 の原料粉末を準備し、 $Bi_{0.50}Na_{0.505}TiO_3$ (Bi と Na のモル比率 Bi/Na は 0.99) となるように配合し、エタノール中で混合した。得られた混合原料粉末を、 $800^\circ C$ で 2 時間大気中で仮焼し、BNT 仮焼粉を用意した。

[0091] BNT 仮焼粉を ICP 分析したところ、 θ と δ の値はそれぞれ 0.49、0.505 であった。用意した BT 仮焼粉と BNT 仮焼粉をモル比で 73 : 7 となるように配合し、さらに $Bi_{0.57}Na_{0.505}TiO_3$ (Bi と Na のモル比率 Bi/Na を 1.13) となるように Bi_2O_3 を加え秤量し、純水を媒体としてポットミルにより、混合仮焼粉の中心粒径が $1.0\ \mu m \sim 2.0\ \mu m$ になるまで混合、粉碎した後、乾燥させた。該混合仮焼粉の粉碎粉に PVA を 10 重量% 添加し、混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス装置で成形し、この成形体を $700^\circ C$ で脱バインダー後、酸素濃度 0.01 vol% の窒素雰囲気中にて $1360^\circ C$ で 4 時間保持し、徐冷して焼結体を得た。

[0092] 得られた焼結体を実施例 1 と同様の方法で加工、電極形成、特性評価を行った。得られた結果を表 4 に示す。 Bi と Na のモル比率 Bi/Na が秤量値で 1.13 に対し、ICP 分析値が 1.12 と近い値が得られ、精度良く Bi と Na のモル比率 Bi/Na が制御できていることが分かる。

[0093] (実施例 39 ~ 41)

実施例 39 ~ 41 は、実施例 38 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、 Bi と Na のモル比率 Bi/Na を変えた例であ

る。半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例 38 と同様の方法で行った。得られた結果を表 4 に示す。実施例 38 ~ 41 の結果は、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0094] (実施例 42)

実施例 42 は、Ti の一部を Nb で置換し、残存法の過程で第 2 の手段を用いて半導体磁器組成物を作製した例である。BaCO₃、TiO₂、Nb₂O₃ の原料粉末を準備し、Ba(Ti_{0.997}Nb_{0.003})O₃ となるように配合し、純水で混合した。得られた混合原料粉末を 900°C で 4 時間大気中で仮焼し、BT 仮焼粉を用意した。

[0095] 次に、Na₂CO₃、Bi₂O₃、TiO₂ の原料粉末を準備し、Bi_{0.50}Na_{0.505}TiO₃ (Bi と Na のモル比率 Bi/Na は 1.00) となるように配合し、エタノール中で混合した。得られた混合原料粉末を、800°C で 2 時間大気中で仮焼し、BNT 仮焼粉を用意した。

[0096] BNT 仮焼粉を ICP 分析したところ、 θ と δ の値はそれぞれ 0.49、0.505 であった。用意した BT 仮焼粉と BNT 仮焼粉をモル比で 73 : 7 となるように配合し、さらに Bi_{0.52}Na_{0.505}TiO₃ (Bi と Na のモル比率 Bi/Na を 1.03) となるように Bi₂O₃ を加え、純水を媒体としてポットミルにより、混合仮焼粉の中心粒径が 1.0 μ m ~ 2.0 μ m になるまで混合、粉碎した後、乾燥させた。該混合仮焼粉の粉碎粉に PVA を 10 重量% 添加し、混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス装置で成形し、上記成形体を 700°C で脱バインダー後、酸素濃度 0.01 vol% の窒素雰囲気中にて 1360°C で 4 時間保持し、徐冷して焼結体を得た。得られた焼結体を実施例 1 と同様の方法で電極を形成し、半導体磁器組成物を得た。評価方法は実施例 1 と同様の方法で行った。得られた結果を表 4 に示す。

[0097] (実施例 43 ~ 45)

実施例 43 ~ 45 は、実施例 42 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体

を得たものである。但し、BiとNaのモル比率Bi/Naを変えた例である。半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例42と同様の方法で行った。得られた結果を表4に示す。実施例42～45の結果は、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0098] (実施例46～56)

実施例46～56は、実施例38と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、 $(Ba_{0.994}R_{0.006})TiO_3$ の希土類元素Rを変えた例である。実施例46ではPr、以後実施例の番号が大きくなる順にNd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Tm、Yb、Luを希土類元素として用いた。それ以外の半導体磁器組成物の作製方法と評価方法は実施例41と同様の方法で行った。得られた結果を表4に示す。実施例46～56の結果も室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0099]

[表4]

	x	y (z)	秤量値		分析値		Bi/Na モル比 (Bi/Na) 秤量値	Bi/Na モル比 (Bi/Na) 分析値	キュリー 温度 (°C)	室温抵抗率 R_{25} ($\Omega \cdot \text{cm}$)	抵抗温度 係数 α (%/°C)	経時変化 (%)
			θ	δ	θ	δ						
実施例 38	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	165	22	7.1	5.4
実施例 39	0.088	0.006	0.53	0.505	0.52	0.50	1.05	1.04	157	41	8.0	8.4
実施例 40	0.088	0.006	0.54	0.505	0.53	0.50	1.07	1.06	159	31	8.0	7.9
実施例 41	0.088	0.006	0.62	0.505	0.6	0.50	1.23	1.20	166	19	7.1	3.8
実施例 42	0.088	0.003	0.53	0.505	0.52	0.50	1.06	1.04	158	38	8.0	8.8
実施例 43	0.088	0.003	0.54	0.505	0.53	0.50	1.07	1.06	159	31	7.9	7.5
実施例 44	0.088	0.003	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	167	22	7.1	5.2
実施例 45	0.088	0.003	0.62	0.505	0.6	0.50	1.23	1.20	168	17	7.0	4.1
実施例 46	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	160	29	7.6	6.1
実施例 47	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	167	24	7.1	4.4
実施例 48	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	165	25	7.3	5.8
実施例 49	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	162	28	7.5	7.1
実施例 50	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	166	24	7.2	5.3
実施例 51	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	162	31	7.6	8.7
実施例 52	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	167	23	7.0	4.5
実施例 53	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	165	28	7.3	5.2
実施例 54	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	167	22	7.0	3.6
実施例 55	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	164	26	7.4	6.3
実施例 56	0.088	0.006	0.57	0.505	0.56	0.50	1.13	1.12	163	27	7.4	5.9

[0100] (実施例 57～58)

実施例 57～58 は、実施例 2 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、 θ 、 δ 、 B_i と N_a のモル比率を変えた例である。半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例 2 と同様の方法で行った。得られた結果を表 5 に示す。実施例 57～58 の結果は、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0101] (比較例 11～14)

比較例 11～14 は、実施例 2 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、 θ 、 δ を本発明の範囲外とした例である。半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例 2 と同様の方法で行った。得られた結果を表 5 に示す。比較例 11～14 及び実施例 57、58 の結果より、 θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ の範囲から外れてしまうと、 B_i と N_a のモル比率 B_i / N_a が本発明の範囲内であっても、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化が目標の特性値を満足できなくなることが分かる。また、 θ 、 δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ の範囲から外れても同様のことが言える。

[0102] (実施例 59～60)

実施例 59～60 は、実施例 27 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、 θ 、 δ 、 B_i と N_a のモル比率を変えた例である。半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例 2 と同様の方法で行った。得られた結果を表 5 に示す。実施例 59～60 の結果は、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化ともに目標の特性値を満足するものであった。

[0103] (比較例 15～18)

比較例 15～18 は、実施例 27 と同様の組成と製造方法を用いて焼結体を得たものである。但し、 θ 、 δ を本発明の範囲外とした例である。半導体磁器組成物の作製方法や評価方法は実施例 27 と同様の方法で行った。得られ

た結果を表5に示す。比較例15～18及び実施例59、60の結果より、 θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ の範囲から外れてしまうと、BiとNaのモル比率 B_i / N_a が本発明の範囲内であっても、室温抵抗率 R_{25} 、抵抗温度係数 α および経時変化が目標の特性値を満足できなくなることが分かる。また、 θ 、 δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ の範囲から外れても同様のことが言える。

[0104]

[表5]

	x	y (z)	秤量値		分析値		BiNa モル比 (Bi/Na) 秤量値	BiNa モル比 (Bi/Na) 分析値	キュリー 温度 (°C)	室温抵抗率 R ₂₅ (Ω・cm)	抵抗温度 係数α (%/°C)	経時変化 (%)
			θ	δ	θ	δ						
実施例 57	0.088	0.006	0.49	0.46	0.47	0.45	1.07	1.04	161	47	7.7	9.5
実施例 58	0.088	0.006	0.65	0.62	0.62	0.60	1.05	1.03	162	49	7.8	9.9
比較例 11	0.088	0.006	0.47	0.44	0.45	0.43	1.07	1.05	160	56	7.9	10.3
比較例 12	0.088	0.006	0.44	0.41	0.42	0.40	1.07	1.05	163	233	7.5	76.1
比較例 13	0.088	0.006	0.67	0.63	0.64	0.61	1.06	1.05	161	67	7.2	21.5
比較例 14	0.088	0.006	0.70	0.66	0.66	0.64	1.06	1.03	169	310	6.7	207
実施例 59	0.088	0.003	0.49	0.46	0.47	0.45	1.07	1.04	158	50	8.1	9.2
実施例 60	0.088	0.003	0.65	0.62	0.62	0.60	1.05	1.03	156	49	8.3	9.6
比較例 15	0.088	0.003	0.47	0.44	0.45	0.43	1.07	1.05	155	61	8.6	19.4
比較例 16	0.088	0.003	0.44	0.41	0.42	0.40	1.07	1.05	160	255	7.8	198
比較例 17	0.088	0.003	0.67	0.63	0.64	0.61	1.06	1.05	159	79	7.9	32.6
比較例 18	0.088	0.003	0.70	0.66	0.66	0.64	1.06	1.03	174	378	5.7	340

[0105] (発熱モジュール)

本発明のPTC素子を、図1に示すように金属製の放熱フィン20a1、20b1、20c1に挟み込んで固定し、発熱モジュール20を得た。PTC素子11はPTC材料1aからなり、正極側材の面に形成した電極2a、2cはそれぞれ正極側の電力供給電極20a、20cに熱的および電氣的に密着され、他方の面に形成した電極2bは負極側の電力供給電極20bに熱的および電氣的に密着される。また、電力供給電極20a、20b、20cはそれぞれ放熱フィン20a1、20b1、20c1と熱的に接続している。なお、絶縁層2dは電力供給電極20aと電力供給電極20cの間に設けられ、両者を電氣的に絶縁している。発熱体11で生じた熱は電極2a、2b、2c、電力供給電極20a、20b、20c、放熱フィン20a1、20b1、20c1の順に伝わり主に放熱フィン20a1、20b1、20c1から雰囲気中に放出される。

[0106] 電源30cを、電力供給電極20aと電力供給電極20bの間、または電力供給電極20cと電力供給電極20bの間に接続すれば消費電力は小さくなり、電力供給電極20aおよび電力供給電極20cの両方と電力供給電極20bの間に接続すれば消費電力は大きくなる。つまり、消費電力を2段階に変更することが可能である。こうして発熱モジュール20は、電源30cの負荷状況や、希望する加熱の緩急の必要度合いに応じて加熱能力を切り替え可能である。

この加熱能力切り替え可能な発熱モジュール20を電源30cに接続することで加熱装置30を構成することができる。なお、電源30cは直流電源である。発熱モジュール20の電力供給電極20aと電力供給電極20cはそれぞれ別のスイッチ30a、30bを介して電源30cの一方の電極に並列接続され、電力供給電極20bは共通端子として電源30cの他方の電極に接続される。

スイッチ30a、30bの何れか一方のみを導通させれば加熱能力を小さくして電源30cの負荷を軽くすることができ、両方を導通すれば加熱能力

を大きくすることができる。

[0107] この加熱装置 30 によれば電源 30c に特別な機構を持たせなくても、PTC 素子 11 を一定温度に維持することができる。つまり、シャンプ特性を有する PTC 材料 1a がキュリー温度付近まで加熱されると、PTC 材料 1a の抵抗値が急激に上昇し PTC 素子 11 に流れる電流が小さくなり、自動的にそれ以上加熱されなくなる。また、PTC 素子 11 の温度がキュリー温度付近から低下すると再び素子に電流が流れ、PTC 素子 11 が加熱される。このようなサイクルを繰り返して PTC 素子 11 の温度、ひいては発熱モジュール 20 全体を一定にすることができるので、電源 30c の位相や振幅を調整する回路、さらには温度検出機構や目標温度との比較機構、加熱電力調整回路なども不要である。

この加熱装置 30 は、放熱フィン 20a1 ~ 20c1 の間に空気を流して空気を暖めたり、放熱フィン 20a1 ~ 20c1 の間に水などの液体を通す金属管を接続して液体を温めたりすることができる。このときも PTC 素子 11 が一定温度に保たれるので、安全な加熱装置 30 とすることができる。

[0108] 更に、本発明の変形例に係る発熱モジュール 12 を、図 2 を参照して説明する。なお、図 2 では説明のために発熱モジュール 12 の一部を切り欠いて示している。

この発熱モジュール 12 は略扁平直方体状のモジュールであり、実施例の半導体磁器組成物が略直方体状に加工された PTC 素子 3 と、素子 3 の上下面に設けられた電極 3a、3b と、PTC 素子 3 及び電極 3a、3b とを覆う絶縁コーティング層 5 と、それぞれ電極 3a、3b に接続し絶縁コーティング層 5 から外部に露出された引き出し電極 4a、4b とを有する。この発熱モジュール 12 には、発熱モジュール 12 の上下面を貫通し、その内周面が絶縁コーティング層 5 で覆われる複数の貫通孔 6 が設けられている。

[0109] この発熱モジュール 12 は、例えば以下のように作製することができる。まず、PTC 素子 3 に、PTC 素子 3 の厚み方向に貫通する複数の孔を形成する。次に、この孔が PTC 素子 3 の上下面に開口する開口周縁を除く P T

C素子3の両面に電極3 a、3 bを形成する。なお、この電極3 a、3 bは上記と同様にオーミック電極と表面電極を重ねて印刷形成したものである。さらに外部引出し用電極4 a、4 bを設けた後、この引出し用電極4 a、4 bが外部に露出するようにPTC素子3と電極3 a、3 bの全体を絶縁性コーティング剤で覆って絶縁コーティング層5を形成し、発熱モジュール12が得られる。なお、絶縁コーティング層5を形成する際に、PTC素子3の孔の内周面を絶縁コーティング層5で覆って貫通孔6を形成する。

この発熱モジュール12は、貫通孔6に流体を流すことで流体を加熱することができる。このとき、電流の流れるPTC素子3及び電極3 a、4 aは絶縁コーティング層5で覆われているので、流体と直接接触することがないので導電性の液体を加熱することができる。したがって発熱モジュール12は電気導電性を有する塩水等の流体を瞬間的に加熱する用途に適している。

[0110] 本出願は、2009年10月6日出願の日本特許出願（特願2009-232714）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明により得られる半導体磁器組成物は、PTCサーミスタ、PTCヒータ、PTCスイッチ、温度計などのPTC素子用に最適である。また、このPTC素子を構成要素とする発熱モジュールに利用することが出来る。

請求の範囲

- [請求項1] 組成式を $[(Bi_{\theta}Na_{\delta})_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO_3$ (但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種) と表し、前記 x、y、 θ 、 δ が、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < y \leq 0.02$ 、 $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、1.20 以下であることを特徴とする半導体磁器組成物。
- [請求項2] 組成式を $[(Bi_{\theta}Na_{\delta})_xBa_{1-x}][Ti_{1-z}M_z]O_3$ (但し、MはNb、Ta、Sbのうち少なくとも一種) と表し、前記 x、z、 θ 、 δ が、 $0 < x \leq 0.3$ 、 $0 < z \leq 0.0050$ 、 $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、焼結体中の Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、1.20 以下であることを特徴とする半導体磁器組成物。
- [請求項3] 前記半導体磁器組成物の通電方向の厚み 1 mm 辺りの 13 V、5000 時間通電した際の経時変化が 10% 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の半導体磁器組成物。
- [請求項4] (BaR)TiO₃ 仮焼粉 (但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種) と、(Bi _{θ} Na _{δ})TiO₃ 仮焼粉とを夫々用意する工程と、
前記 (BaR)TiO₃ 仮焼粉と (Bi _{θ} Na _{δ})TiO₃ 仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、
当該成形体を酸素濃度が 1 vol% 以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であつて、
前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、Bi と Na のモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、1.20 以下となるように、前記 (Bi _{θ} Na _{δ})TiO₃ 仮焼粉を用意する工程において、Bi 原料粉中の Bi 量が Na 原料粉中の

Na量よりも多くなるように θ と δ の秤量値が $0.49 < \theta \leq 0.66$ 、 $0.46 < \delta \leq 0.62$ を満足し、且つBiとNaのモル比率 Bi/Na を $1.05 \sim 1.24$ に秤量することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法。

[請求項5]

(BaM)TiO₃仮焼粉（但し、MはNb、Ta、Sbのうち少なくとも一種）と、(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃仮焼粉とを夫々用意する工程と、

前記(BaM)TiO₃仮焼粉と(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、

当該成形体を酸素濃度が1vol%以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であって、

前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、BiとNaのモル比率 Bi/Na が 1.02 を超え、 1.20 以下となるように、前記(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃の仮焼粉を用意する工程において、Bi原料粉中のBi量がNa原料粉中のNa量よりも多くなるように θ と δ の秤量値が $0.49 < \theta \leq 0.66$ 、 $0.46 < \delta \leq 0.62$ を満足し、且つBiとNaのモル比率 Bi/Na を $1.05 \sim 1.24$ に秤量することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法。

[請求項6]

前記混合仮焼粉となす際にBi原料粉を添加し、 θ と δ の秤量値が $0.49 < \theta \leq 0.66$ 、 $0.46 < \delta \leq 0.62$ を満足するように調整することを特徴とする請求項4又は5に記載の半導体磁器組成物の製造方法。

[請求項7]

(BaR)TiO₃仮焼粉（但し、Rは希土類元素のうち少なくとも一種）と、(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃仮焼粉とを夫々用意する工程と、

前記(BaR)TiO₃仮焼粉と(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃仮焼粉と

を混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、

当該成形体を酸素濃度が1 vol %以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であつて、

前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、BiとNaのモル比率 Bi/Na が1.02を超え、1.20以下となるように、前記混合仮焼粉となす際にBi原料粉を添加し、 θ と δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、且つBiとNaのモル比率 Bi/Na を1.04~1.23に調整することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法。

[請求項8]

(BaM)TiO₃仮焼粉（但し、MはNb、Ta、Sbのうち少なくとも一種）と、(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃仮焼粉とを夫々用意する工程と、

前記(BaM)TiO₃仮焼粉と(Bi _{θ} -Na _{δ})TiO₃仮焼粉とを混合した混合仮焼粉からなる成形体を得る工程と、

当該成形体を酸素濃度が1 vol %以下の非酸化性雰囲気中で焼結して焼結体となす工程とを備えた半導体磁器組成物の製造方法であつて、

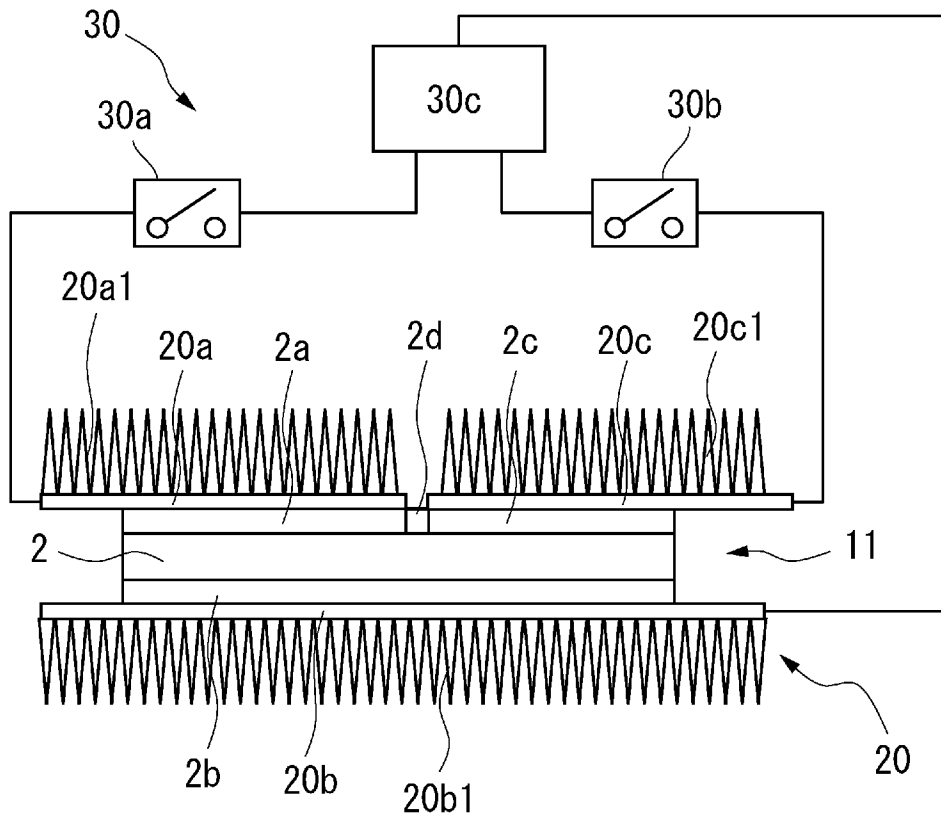
前記焼結体中の θ 、 δ が $0.46 < \theta \leq 0.62$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.60$ を満足し、BiとNaのモル比率 Bi/Na が1.02を超え、1.20以下となるように、前記混合仮焼粉となす際にBi原料粉を添加し、 θ と δ の秤量値が $0.48 < \theta \leq 0.65$ 、 $0.45 \leq \delta \leq 0.62$ を満足し、且つBiとNaのモル比率 Bi/Na を1.04~1.23に調整することを特徴とする半導体磁器組成物の製造方法。

[請求項9]

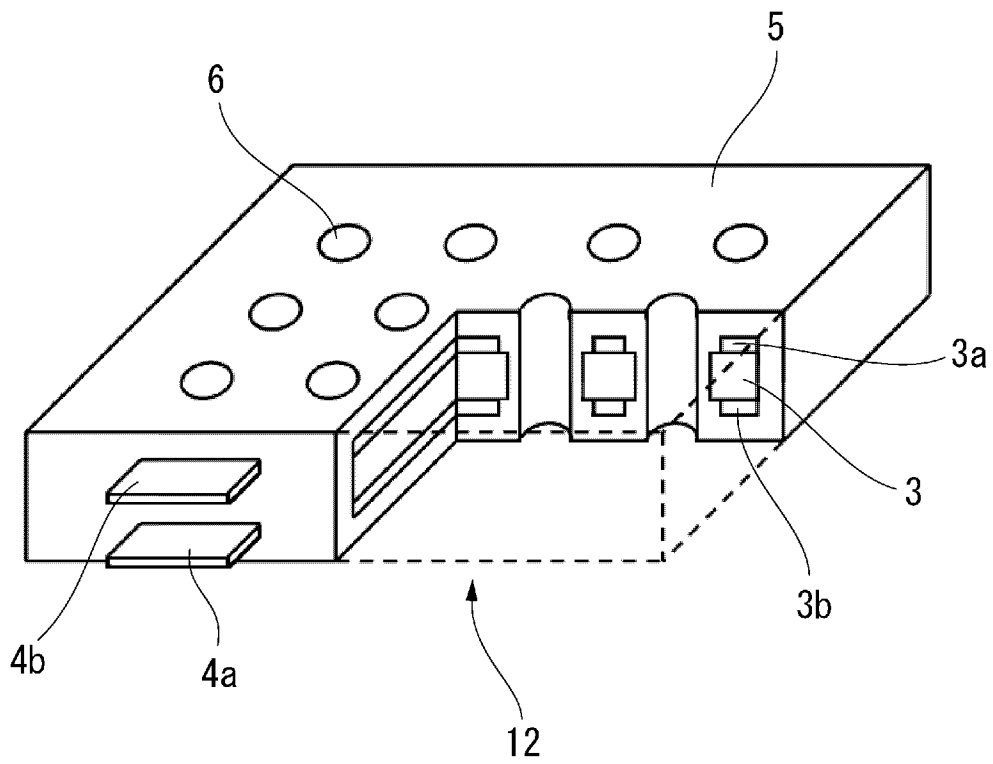
請求項1~3の何れかに記載の半導体磁器組成物に電流を流すためのオーミック電極を設けたことを特徴とするPTC素子。

[請求項10] 請求項9に記載のPTC素子と、前記PTC素子に設けられた電力供給電極とを備えることを特徴とする発熱モジュール。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/46(2006.01) i, H01C7/02(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/46, H01C7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2007/097462 A1 (Neomax Co., Ltd.), 30 August 2007 (30.08.2007), claims; paragraphs [0001], [0057]; table 4	1, 2 3, 7-10 4-6
Y A	WO 2009/119335 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims; paragraphs [0036], [0052] to [0055]	3, 7-10 1, 2, 4-6
A	WO 2006/118274 A1 (Neomax Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), paragraphs [0053] to [0056]; table 2	1-10
A	WO 2008/038538 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), claims; paragraphs [0029] to [0032]; table 1	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2010 (21.12.10)Date of mailing of the international search report
11 January, 2011 (11.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2010/067465

WO 2007/097462 A1	2007.08.30	US 2009/0036293 A1 EP 2014626 A1 CN 101389581 A KR 2009-0007283 A
WO 2009/119335 A1	2009.10.01	JP 2009-234849 A
WO 2006/118274 A1	2006.11.09	US 2008/0170977 A1 US 2010/0075825 A US 7704906 B EP 1876157 A1 KR 2008-0012855 A CN 101213155 A
WO 2008/038538 A1	2008.04.03	US 2009/0201121 A1 EP 2067755 A1 KR 2009-0045394 A CN 101516802 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067465

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 has no novelty and no special technical feature since the invention is described in the following document 1, and consequently, the invention in claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The invention in claims as indicated below is relevant to main invention.

Claims 1, 3, 9, 10

Document 1: WO 2007/097462 A1

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/46(2006.01)i, H01C7/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B35/46, H01C7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/097462 A1 (株式会社NEOMAX) 2007.08.30, 請求の範囲, 段落[0001], [0057], 表4	1, 2
Y		3, 7-10
A		4-6
Y	WO 2009/119335 A1 (日立金属株式会社) 2009.10.01, 請求の範囲, 段落[0036], [0052]-[0055]	3, 7-10
A		1, 2, 4-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.12.2010

国際調査報告の発送日

11.01.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

相田 悟

4T

3948

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/118274 A1 (株式会社NEOMAX) 2006. 11. 09, 段落 [0053]-[0056], 表 2	1-10
A	WO 2008/038538 A1 (株式会社村田製作所) 2008. 04. 03, 請求の範囲, 段落[0029]-[0032], 表 1	1-10

WO 2007/097462 A1	2007. 08. 30	US 2009/0036293 A1 EP 2014626 A1 CN 101389581 A KR 2009-0007283 A
WO 2009/119335 A1	2009. 10. 01	JP 2009-234849 A
WO 2006/118274 A1	2006. 11. 09	US 2008/0170977 A1 US 2010/0075825 A US 7704906 B EP 1876157 A1 KR 2008-0012855 A CN 101213155 A
WO 2008/038538 A1	2008. 04. 03	US 2009/0201121 A1 EP 2067755 A1 KR 2009-0045394 A CN 101516802 A

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項 1, 3, 9, 10

文献1：WO 2007/097462 A1

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。