世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C04B 35/46, H01C 7/02**	**A1**	(11) 国際公開番号	**WO99/12863**
		(43) 国際公開日	1999年3月18日(18.03.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03923

(22) 国際出願日 1998年9月2日(02.09.98)

(30) 優先権データ
特願平9/257458 1997年9月5日(05.09.97) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
ティーディーケイ株式会社(TDK CORPORATION)[JP/JP]
〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13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）
高橋千尋(TAKAHASHI, Chihiro)[JP/JP]
佐藤茂樹(SATO, Shigeki)[JP/JP]
〒103-0027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社内 Tokyo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 皿田秀夫, 外(SARADA, Hideo et al.)
〒101-0043 東京都千代田区神田富山町17番地
富山町佐藤ビル2階 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, NL).

添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: **BARIUM TITANATE-BASE SEMICONDUCTOR CERAMIC**

(54)発明の名称 チタン酸バリウム系半導体磁器

(57) Abstract

A barium titanate-base semiconductor ceramic containing $BaTiO_3$ as a main component and $Ba_2TiSi_2O_8$ and $Ba_nTi_mO_{n+2m}$ (wherein $1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n<m$ as a composition in a very small amount phase, wherein the $Ba_2TiSi_2O_8$ to $Ba_nTi_mO_{n+2m}$ ratio is 0.5 to 80.0. It has excellent withstand voltage and can ensure high reliability as product devices. Further, it has a suitable specific resistance ρ_{25} at room temperature for providing satisfactory functions as product devices.

(57)要約

本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器は、$BaTiO_3$を主成分として含有し、$Ba_2TiSi_2O_8$および$Ba_nTi_mO_{n+2m}$（$1 \leqq n \leqq 4$、$2 \leqq m \leqq 13$、$n < m$）を微量相の組成物としてそれぞれ含有し、前記微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）が、0.5～80.0であるように構成されているので、極めて耐電圧に優れ、製品素子として高い信頼性を保証できる。しかも製品素子として十分な機能を果たすための適度の室温比抵抗ρ_{25}を有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZW ジンバブエ

明　細　書

チタン酸バリウム系半導体磁器

技術分野

本発明は、例えば、低温発熱体やカラーテレビの自動消磁装置に用いられ、正の温度係数(PTC: Positive Temperature Coefficient)を有するチタン酸バリウム系半導体磁器（ＰＴＣサーミスタ）に関する。

背景技術

ペロブスカイト型の結晶構造を持つチタン酸バリウムＢａＴｉO_3は、希土類やニオブ、アンチモン等の半導化剤を微量添加することによって半導体化し、キュリー点以上の温度で抵抗値が急激に上昇するＰＴＣ(Positive Temperature Coefficient)現象を示すことが知られている。

近年この特異な現象の解明や応用面での研究が活発に行われており、チタン酸バリウム系の半導体磁器組成物は、種々の発熱体やスイッチング素子、センサ、カラーテレビの自動消磁装置などとして実用化されている。

このようなチタン酸バリウム系の半導体磁器は、製品素子としての信頼性を保証するために高い耐電圧が要求される。また、製品素子として十分な機能を果たすために、大き過ぎず小さ過ぎない適度の室温比抵抗（例えば、比抵抗ρ_{25}が１０～４００Ω・ｃｍ）を有することが望まれる。

このような観点から従来より耐電圧を高めるために、特開平４－３３８６０１号公報、特開平７－３３５４０４号公報に開示されているような種々の提案がなされている。すなわち、特開平４－３３８６０１号公報には、チタン酸バリウム半導体焼結体の中心部の

$Ba_2TiSi_2O_8$（１１１）面のＸ線回折強度Ｉｎと、焼結体表面部$Ba_2TiSi_2O_8$（１１１）面のＸ線回折強度Ｉｓとの比Ｉｎ／Ｉｓを７以上にして、耐電圧を向上させる旨の提案がなされている。また、特開平７－３３５４０４号公報には、チタン酸バリウムの主成分に、過剰のTiO_2を、主成分１モルに対して０．５～３モル％含有させることによって、抵抗温度係数、耐電圧の高いチタン酸バリウム系半導体磁器が得られる旨の提案がなされている。

しかしながら、前記特開平４－３３８６０１号公報や特開平７－３３５４０４号公報に開示されているチタン酸バリウム系半導体磁器は、いずれもある程度の耐電圧の向上はみられるものの決して十分な値であるとは言えない。さらに、特開平４－３３８６０１号公報記載のものは、常温抵抗値が０．８５～０．８７程度と小さ過ぎる。また、素子の形態によっては、Ｘ線回折強度の測定箇所を特定することが困難となり、公報提案どおりの要件を満たす素子をつくることが極めて困難である。さらに、特開平７－３３５４０４号公報記載のものは、常温抵抗値が大き過ぎて絶縁体に近く、本発明が目的とする用途には適さない。

このような実状のもとに本発明は創案されたものであって、その目的は、製品素子として高い信頼性を保証できる高耐電圧のチタン酸バリウム系半導体磁器を提供することにある。また、製品素子として十分な機能を果たすために大き過ぎず小さ過ぎない適度の室温比抵抗（例えば、比抵抗ρ_{25}が１０～４００Ω・ｃｍ）を有するチタン酸バリウム系半導体磁器を提供することにある。

発明の開示

上記課題を解決するために、本発明は、$BaTiO_3$を主成分と

して含有し、$Ba_2TiSi_2O_8$および$Ba_nTi_mO_{n+2m}$（$1 \leqq n \leqq 4$、$2 \leqq m \leqq 13$、$n < m$）を微量相の組成物としてそれぞれ含有してなるチタン酸バリウム系半導体磁器であって、前記微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）が、０．５～８０．０であるように構成される。

また、本発明のより好ましい態様として、前記微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$の含有割合は、$BaTiO_3$ペロブスカイト相に対する$Ba_2TiSi_2O_8$相のＸ線回折（ＸＲＤ）のピーク積分強度比（$Ba_2TiSi_2O_8$相の（２１１）面ピーク積分強度／ペロブスカイト相の（１１０）面ピーク積分強度）で表して、０．００２～０．０３であるように構成される。

また、本発明のより好ましい態様として、前記ピーク積分強度比（$Ba_2TiSi_2O_8$相の（２１１）面ピーク積分強度／ペロブスカイト相の（１１０）面ピーク積分強度）が、０．００３～０．０２であるように構成される。

また、本発明のより好ましい態様として、原材料配合における$BaTiO_3$主成分をABO_3型チタン酸バリウムと表記した場合、Ａ／Ｂ（モル比）が、０．９７０以上１．０００未満であり、原材料配合におけるSiO_2含有量が０．１５～３．７モル％であるであるように構成される。

また、本発明のより好ましい態様として、磁器組成物の中に、半導体化するために半導体化剤が含有されるように構成される。

また、本発明のより好ましい態様として、磁器組成物の中に特性改質剤としてＭｎが含有されるように構成される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器は、$BaTiO_3$ペロブスカイト相を主成分として含有し、この相以外に$Ba_2TiSi_2O_8$および$Ba_nTi_mO_{n+2m}$（$1 \leqq n \leqq 4$、$2 \leqq m \leqq 13$、$n < m$）を微量相の組成物としてそれぞれ含有している。

本発明において、微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）は、0．5～80．0とされる。この含有比が0．5未満となると、磁器が半導体化しなかったり、室温比抵抗ρ_{25}が極端に大きくなったり、焼結性が悪くなったりするという不都合が生じてしまう。また、この含有比が80．0を超えると磁器が半導体化しなかったり、室温比抵抗ρ_{25}が極端に小さくなったりするという不都合が生じてしまう。

$Ba_2TiSi_2O_8$微量相の生成は、X線回折（XRD）によって確認され、X線回折図の25～30degの範囲で、（211）面ピークとして確認される。$Ba_nTi_mO_{n+2m}$微量相の生成もまた、X線回折（XRD）によって確認され、このものは、X線回折図の25～30degの範囲で確認されるチタン酸バリウム系の微量相であり、$n < m$、すなわち、Ti過剰の相である。$Ba_nTi_mO_{n+2m}$微量相は、その組成を構成するn，mの値によって複数種類の組成形態をとり、例えば、①（n＝4，m＝13からなる微量相）、②（n＝1，m＝2からなる微量相）、③（n＝2，m＝5からなる微量相）、④（n＝2，m＝9からなる微量相）等が具体的に挙げられる。

なお、上記$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）は、X線回折（

ＸＲＤ）のピーク積分強度比により求められる。すなわち、$Ba_2TiSi_2O_8$相の（２１１）面ピーク積分強度と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$のピーク積分強度との比により求められ、$Ba_nTi_mO_{n+2m}$のピークがｎ，ｍの値によって複数生じる場合には、これらのピーク積分強度の総和を$Ba_nTi_mO_{n+2m}$のピーク積分強度として上記の比を算出する。

主成分である$BaTiO_3$ペロブスカイト相に対する上記$Ba_2TiSi_2O_8$微量相の含有割合は、$BaTiO_3$ペロブスカイト相に対する$Ba_2TiSi_2O_8$相のＸＲＤのピーク積分強度比（$Ba_2TiSi_2O_8$相の（２１１）面ピーク積分強度／ペロブスカイト相の（１１０）面ピーク積分強度）で表して、０．００２～０．０３、より好ましくは、０．００３～０．０２とされる。この値が０．００２未満となったり、０．０３を超えたりすると、磁器が半導体化しなかったり、室温比抵抗ρ_{25}が極端に大きくなったり小さくなったりし、さらに焼結性が悪くなったりするという不都合が生じてしまう。

主成分である$BaTiO_3$ペロブスカイト相および上記の微量相を形成するに際して、原材料配合における$BaTiO_3$主成分をABO_3型チタン酸バリウムと表記した場合、Ａ／Ｂ（モル比）が、０．９７０以上１．０００未満とすることが好ましい。ここで、Ａは、２価の元素Ｂａ，Ｃａ，Ｐｂ等を表し、Ｂは４価の元素Ｔｉ，Ｚｒ，Ｓｎ等を表す。

さらに、原材料配合において、SiO_2が含有され、このSiO_2含有量は、０．１５～３．７モル％とすることが好ましい。このSiO_2含有量がこの範囲を外れたり、上記$BaTiO_3$主成分の$BaO／TiO_2$（モル比）が上記範囲を外れたりすると、$Ba_2TiSi_2O_8$微量相と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$微量相が本発明

の所定の割合で形成されず、磁器が半導体化しなかったり、適度な室温比抵抗ρ_{25}が得られなかったり、焼結性が悪くなったりするという不都合が生じてしまう。

本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器の組成物の中には、半導体化するための半導体化剤が含有される。半導体化剤としては、Y、希土類元素（La，Ce，Pr，Nd，Pm，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Er，Tm，Yb，Lu）、Nb、Ta、W、Sb、Bi，Thのうち一種類以上であることが好ましく、特に原料コストの点からY、La、Ce、Nb、TaおよびSbのうち一種類以上が好ましい。これらの元素は組成物中において、$BaTiO_3$を主成分としたペロブスカイト型酸化物のBa，Ti等の構成元素を一部置換する形で含有されていてもよい。半導体化剤の主成分（$BaTiO_3$）における含有率は、酸化物に換算して、通常、0．03～0．5重量%の範囲とすることが好ましい。

さらに半導体磁器の組成物の中には、特性改質剤としてMnを含有させることが好ましい。Mnを含有させることによって、抵抗温度係数を増大させることができる。Mnは、組成物中において、ペロブスカイト型酸化物の構成元素Ba，Tiを一部置換する形で含有されていてもよい。Mnの主成分（$BaTiO_3$）における含有率は、MnOに換算して、0．1重量%以下、特に、0．01～0．05重量%程度であることが好ましい。

次いで、本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器の製造方法について説明する。まず最初に、主成分としての$BaTiO_3$と、微量相としての$Ba_2TiSi_2O_8$および$Ba_nTi_mO_{n+2m}$（$1 \leq n \leq 4$、$2 \leq m \leq 13$、$n < m$）とが所定量形成されるように、原料を配合・混合する。つまり原材料配合における$BaTiO_3$主成分の上記A／B比（モル比）が、0．970以上1．000未満で

あり、原材料配合におけるSiO_2含有量が0．15～3．7モル%とすることが必要である。

この場合の原料としては酸化物や複合酸化物が用いられる。この他、焼成によってこれらの酸化物や複合酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等からなる適宜選択して用いることができる。これらの原料は、通常、平均粒径0．1～3μm程度の粉末として用いられる。$BaTiO_3$主成分および微量相（$Ba_2TiSi_2O_8$，$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）形成のための具体的な原料としては、$BaCO_3$、TiO_2、SiO_2等が挙げられる。この他、必要に応じて$SrCO_3$，$CaCO_3$等が添加される。通常、原料の配合時に半導体化剤も含有され、半導体化剤の具体的な原料としては、例えば、Y_2O_3、La_2O_3、Ce_2O_3、Nb_2O_5、Ta_2O_5、Sb_2O_5等が挙げられる。さらに、特性向上のためにMnの原料を添加することが好ましく、Mnの原料としては、$MnCO_3$、$Mn(NO_3)_2$水溶液等が挙げられる。

このような原料は同時に一度に投入され、混合される。混合は乾式混合によっても湿式混合によってもよく、湿式混合によるときは乾燥してから仮焼すればよい。

このように配合・混合された原料は、仮焼される。仮焼は、仮焼温度1000～1400℃で行うことが好ましい。温度が低くすぎると、$BaTiO_3$ペロブスカイト相が十分に生成しない。温度が高すぎると粉砕が困難となる。仮焼時間は、仮焼における最高温度保持時間で表して、通常、0．5～6時間程度とされる。仮焼の昇降温度速度は100℃／時間～500℃／時間程度とすればよい。また、仮焼雰囲気は酸化性雰囲気とし、通常、大気中で行われる。

このように仮焼された仮焼物は、通常、湿式粉砕され、その後乾

燥される。得られた粉砕物の粒径は、平均粒径０．５～２．０μｍ程度とすることが好ましい。

このように粉砕された粉砕物材料は、所定形状の成形体に成形された後、本焼成される。成形体を得やすくするために、一般に、上記粉砕物材料にバインダを添加することが望ましい。バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等が好適に用いられる。バインダの添加量は、通常、粉砕物材料に対して０．５～５．０重量％程度とされる。

本焼成は、酸化性雰囲気、特に大気中で行うことが好ましく、焼成温度は１３００～１４００℃であることが好ましい。焼成温度が低すぎると、製品である磁器の比抵抗が小さくならず半導体化が十分とならない。また焼成温度が高すぎると、異常粒成長が起きやすい。

また、本焼成における焼成時間は、焼成における最高温度保持時間で表して、通常、０．５～４．０時間程度とされる。本焼成の昇降温度速度は１００℃／時間～５００℃／時間程度とすればよい。

焼成体の平均グレインサイズは、組成や焼成条件等によって異なるが、通常、１～１００μｍ程度である。グレインサイズは鏡面研磨、およびエッチングした後の焼成体断面の光学顕微鏡写真あるいは走査顕微鏡（ＳＥＭ）写真から求めることができる。

本発明においては、目的・用途に応じて、所定の特性のチタン酸バリウム系半導体磁器を得ることができる。その一例を挙げれば、室温（２５℃）における室温比抵抗ρ_{25}が１０～４００Ω・ｃｍ（好ましくは、４０～１００Ω・ｃｍ）で、抵抗温度係数αが１０～２０％／℃のもの等である。

なお、室温比抵抗ρ_{25}は、２５℃の温度雰囲気下、直径１４ｍｍ、厚さ２．５ｍｍ程度の円盤状の半導体磁器の両主面にＩｎ－Ｇａ

合金をそれぞれ塗布して電極を形成した試料を用いて測定した値である。抵抗温度係数αは、試料の温度を変化させながら抵抗を測定し、抵抗が最小抵抗値の２倍になったときの温度をＴ１、抵抗が最小値の２００倍になったときの温度をＴ２として下記式（１）により求められる。

$$\alpha = [4.606 / (T2 - T1)] \times 100 \quad \cdots \text{式（１）}$$

本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器は、自己制御型ヒータ（定温発熱体）、温度センサ、カラーテレビの消磁や過電流防止等に用いることができる。

以下、具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

〔実験例１〕

半導体磁器材料の作製

$BaCO_3$（平均粒径１μｍ）、$SrCO_3$（平均粒径１μｍ）、$CaCO_3$（平均粒径１μｍ）、TiO_2（平均粒径１μｍ）、Y_2O_3（平均粒径３μｍ）、$Mn(NO_3)_2$水溶液（０．１モル水溶液）およびSiO_2（平均粒径３μｍ）を準備し、これらを下記表１に示される配合割合で配合した。その後、ボールミルで湿式混合し、乾燥させた後、仮焼して仮焼物を得た。仮焼は、仮焼温度１１５０℃、仮焼時間１１０分（保持時間）、大気中の仮焼雰囲気下で行った。この仮焼物をボールミルで湿式粉砕した後、乾燥し、半導体磁器材料を作製した。この材料の平均粒径は１μｍであった。

半導体磁器の作製

上記半導体磁器材料に、さらにバインダとしてポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を２重量％加えて造粒し、プレスで円板状に成形したものを大気中で１３５０℃で１１０分（保持時間）本焼成して、直径１４ｍｍ，厚さ２．５ｍｍの円板状の半導体磁器サンプル（サ

ンプルＮｏ．１～１３）を作製した。

このようにして得られた半導体磁器サンプルの両主面にそれぞれＩｎ－Ｇａ合金を塗布し、電気的特性としての室温における比抵抗ρ_{25}を測定した。なお、得られた半導体磁器サンプルは、正の温度係数(PTC: Positive Temperature Coefficient)を有することが確認されている。また、各サンプルについて、下記の要領で、耐電圧の指標である破壊電圧を測定した。

（破壊電圧）

端子間に５０Ｖの交流電圧を印加し、サンプルを予備加熱する。予備加熱後、５０Ｖごとに、０Ｖから電圧を印加し、各印加電圧（５０Ｖ，１００Ｖ，１５０Ｖ，……）で１分間保持する。その際、サンプルが機械的破壊あるいは電流値が１００ｍＡ以上流れた時の印加電圧を耐電圧とした。

また、各サンプルについて、Ｘ線回折（ＸＲＤ）による$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）を測定した。測定機器は、マックサイエンス社のＭＸＰ３システムを用い、測定条件は、電流４００ｍＡ，電圧４０ｋＶ，測定角度２５～３０ｄｅｇとした。各微量相の含有量はサンプルの各微量相の積分強度と各微量相の検量線から求めた。

なお、サンプルＮｏ．１２は、本焼成温度を１３８０℃としたものである。

結果を下記表１に示した。

なお、表１において、サンプルＮｏ．１１は、ｎ＝１，ｍ＝２で表される微量相が大部分であり、サンプルＮｏ．１２は、ｎ＝２，ｍ＝５で表される微量相が大部分であり、サンプルＮｏ．１３は、ｎ＝２，ｍ＝９で表される微量相が大部分であり、これら以外のサ

ンプルは、ｎ＝４，ｍ＝１３で表される微量相が大部分であった。また、表１中の本発明サンプルのものすべてにおいて、微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$の含有割合を測定したところ、それらの値は、$BaTiO_3$ペロブスカイト相に対する$Ba_2TiSi_2O_8$相のＸ線回折（ＸＲＤ）のピーク積分強度比（$Ba_2TiSi_2O_8$相の（２１１）面ピーク積分強度／ペロブスカイト相の（１１０）面ピーク積分強度）で表して、０．００２～０．０３の範囲内にすべて入っていることが確認できた。

表 1

サンプル No.	原材料の内訳（配合分） 酸化物換算（モル） BaO	SrO	CaO	$YO_{3/2}$	TiO_2	MnO	SiO_2	全原材料中の SiO_2 含有率（モル%）	A/B（モル比）	（$Ba_2TiSi_2O_8$ ／ $Ba_nTi_mO_{(n+2m)}$）	室温比抵抗 ρ_{25}（Ω.cm）	破壊電圧（V）
1*	0.754	0.197	0.030	0.004	1.000	0.001	0.0002	0.01	0.985	0.453	3850	1600
2*	0.742	0.194	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0109	0.55	0.969	0.485	半導体化しない	--
3	0.745	0.195	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0181	0.91	0.973	5.530	67	950
4	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0145	0.73	0.980	4.953	49	850
5	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0690	3.37	0.980	73.522	95	900
6*	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0907	4.38	0.980	84.856	半導体化しない	--
7	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0363	1.80	0.980	12.778	77	700
8	0.760	0.198	0.030	0.005	1.000	0.001	0.0109	0.54	0.993	22.500	47	600
9	0.760	0.198	0.030	0.005	1.000	0.001	0.0181	0.90	0.993	34.375	49	700
10*	0.766	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	0.0109	0.54	1.001	98.354	24	50
11	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0109	0.55	0.980	2.195	52	550
12	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0109	0.55	0.980	1.533	72	700
13	0.751	0.196	0.029	0.004	1.000	0.001	0.0036	0.18	0.980	0.638	80	750

*印は本発明範囲外のサンプル（比較例サンプル）を示す

上記の結果より、本発明の効果は明らかである。すなわち、本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器は、$BaTiO_3$を主成分として含有し、$Ba_2TiSi_2O_8$および$Ba_nTi_mO_{n+2m}$（$1 \leqq n \leqq 4$、$2 \leqq m \leqq 13$、$n < m$）を微量相の組成物としてそれぞれ含有し、前記微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）が、0．5～80．0であるように構成されているので、極めて耐電圧に優れ、製品素子として高い信頼性を保証できる。しかも製品素子として十分な機能を果たすための適度の室温比抵抗ρ_{25}を有する。

産業上の利用分野

本発明のチタン酸バリウム系半導体磁器は、例えば、低温発熱体やカラーテレビの自動消磁装置に用いられ、正の温度係数(PTC: Positive Temperature Coefficient) を有する。

請　求　の　範　囲

1．　$BaTiO_3$を主成分として含有し、$Ba_2TiSi_2O_8$および$Ba_nTi_mO_{n+2m}$（$1 \leqq n \leqq 4$、$2 \leqq m \leqq 13$、$n < m$）を微量相の組成物としてそれぞれ含有してなるチタン酸バリウム系半導体磁器であって、

前記微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$と$Ba_nTi_mO_{n+2m}$との含有比（$Ba_2TiSi_2O_8$／$Ba_nTi_mO_{n+2m}$）が、0．5～80．0であることを特徴とするチタン酸バリウム系半導体磁器。

2．　前記微量相の組成物である$Ba_2TiSi_2O_8$の含有割合は、$BaTiO_3$ペロブスカイト相に対する$Ba_2TiSi_2O_8$相のX線回折（XRD）のピーク積分強度比（$Ba_2TiSi_2O_8$相の（211）面ピーク積分強度／ペロブスカイト相の（110）面ピーク積分強度）で表して、0．002～0．03である請求項1記載のチタン酸バリウム系半導体磁器。

3．　前記ピーク積分強度比（$Ba_2TiSi_2O_8$相の（211）面ピーク積分強度／ペロブスカイト相の（110）面ピーク積分強度）が、0．003～0．02である請求項2記載のチタン酸バリウム系半導体磁器。

4．　原材料配合における$BaTiO_3$主成分をABO_3型チタン酸バリウムと表記した場合、A／B（モル比）が、0．970以上1．000未満であり、原材料配合におけるSiO_2含有量が0．15～3．7モル％である請求項1に記載のチタン酸バリウム

系半導体磁器。

5． 半導体化するために半導体化剤が含有される請求項1に記載のチタン酸バリウム系半導体磁器。

6． 特性改質剤としてMnが含有される請求項1に記載のチタン酸バリウム系半導体磁器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C04B35/46, H01C7/02

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)
Int.Cl[6] 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 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 04-338601, A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 November, 1992 (25. 11. 92), Claims ; Par. Nos. [0006] to [0008] (Family: none)	1-6
A	JP, 07-335404, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 December, 1995 (22. 12. 95), Par. No. [0019] (Family: none)	1-6
A	JP, 62-296401, A (Toyoda Central Research and Development Laboratories, Inc.), 23 December, 1987 (23. 12. 87), Claims ; page 2, lower right column, lines 3 to 13 ; page 3, lower right column, line 14 to page 4, upper left column, line 11 (Family: none)	1-6

☐ 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 document 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	Date of mailing of the international search report
1 December, 1998 (01. 12. 98)	8 December, 1998 (08. 12. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP98／03923

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int Cl⁶　C04B35／46,H01C7／02

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 Cl⁶　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　1926－1996年
日本国公開実用新案公報　1971－1998年
日本国登録実用新案公報　1994－1998年
日本国実用新案登録公報　1996－1998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），CA（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	関連する請求の範囲の番号
A	JP,04-338601,A(株式会社村田製作所)25.11月.1992(25.11.92) 特許請求の範囲,【0006】－【0008】(ファミリーなし)	1-6
A	JP,07-335404,A(松下電器産業株式会社)22.12月.1995(22.12.95) 【0019】(ファミリーなし)	1-6
A	JP,62-296401,A(株式会社豊田中央研究所)23.12月.1987(23.12.87) 特許請求の範囲,第2頁右下欄第3～13行,第3頁右下欄第14行－第4頁左上欄第11行（ファミリーなし）	1-6

☐ 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 01.12.98	国際調査報告の発送日　08.12.98
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 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） 前田　仁志　印　4G　9728 電話番号　03－3581－1101　内線　3417