

(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
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/111385 A1

- (51) 国際特許分類:
H01C 7/02 (2006.01) H05B 3/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051331
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 23 日(23.01.2012)
- (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 2011-031570 2011 年 2 月 17 日(17.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内藤 朗人 (NAITO, Akihito) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 新見 秀明 (NIMI, Hideaki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 小柴 雅昭 (KOSHIBA, Masaaki); 〒6310024 奈良県奈良市百楽園三丁目 1 3 番 8 号 小柴特許事務所 Nara (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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).

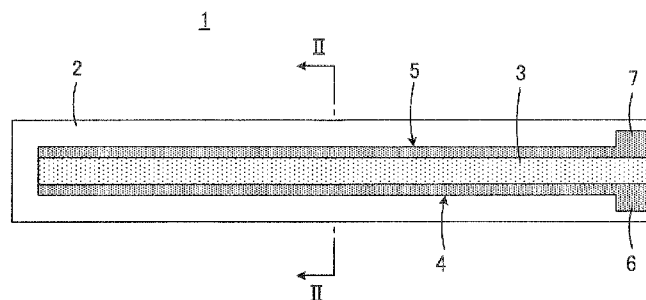
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POSITIVE TEMPERATURE-COEFFICIENT THERMISTOR

(54) 発明の名称: 正特性サーミスタ

[図1]



(57) Abstract: The present invention lowers the resistance of a positive temperature-coefficient thermistor having an embodiment wherein a thermistor thick film that is a heat source is formed on an alumina substrate. The positive temperature-coefficient thermistor (1) is provided with: an alumina substrate (2); a thermistor thick film (3) exhibiting PTC characteristics and formed on the alumina substrate (2); and a pair of electrodes (4, 5) that face each other sandwiching at least a portion of the thermistor thick film (3). The thermistor thick film (3) comprises a sintered body of a semiconductor ceramic having barium titanate as the primary component, and when the total donor quantity contained in the sintered body as a donor/Ti atom ratio is x, the amount of Mn as an Mn/Ti atom ratio is y, and the amount of Na in the alumina substrate (2) as an Na/Al atom ratio is z, the conditions $0.0008 \leq (x-0.5y-0.5z) \leq 0.004$, $0 \leq y \leq 0.007$, and $0 < z \leq 0.002$ are satisfied.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/111385 A1



アルミナ基板上に発熱源となるサーミスタ厚膜が形成された形態を有する正特性サーミスタにおいて、低抵抗化を図る。アルミナ基板（２）と、アルミナ基板（２）上に形成された、ＰＴＣ特性を示すサーミスタ厚膜（３）と、サーミスタ厚膜（３）の少なくとも一部を挟んで対向する１対の電極（４，５）とを備える、正特性サーミスタ（１）において、サーミスタ厚膜（３）は、チタン酸バリウム系を主成分とする半導体セラミックの焼結体からなり、そこに含まれるドナーの総量をドナー／Ｔｉ原子比で x とし、 Mn 量を Mn/Ti 原子比で y とし、アルミナ基板（２）中の Na 量を Na/Al 原子比で z としたとき、 $0.0008 \leq (x - 0.5y - 0.5z) \leq 0.004$ 、 $0 \leq y \leq 0.007$ 、および $0 < z \leq 0.002$ の条件を満たすようにする。

明 細 書

発明の名称：正特性サーミスタ

技術分野

[0001] この発明は、正特性サーミスタに関するもので、特に、大電流が流れる発熱体としての用途に適した正特性サーミスタに関するものである。

背景技術

[0002] 正の抵抗温度特性（PTC特性）を有する半導体セラミックをもって構成されたサーミスタ、すなわち正特性サーミスタは、たとえば発熱体として広く利用されている。正特性サーミスタを利用した発熱体は、自己制御機能を有し、よって外部の制御回路を必要としない点で有利である。

[0003] 発熱体として用いられる正特性サーミスタは、通常、チタン酸バリウム系半導体粉末を加圧成形した後、焼成することによって得られた、単板形状の半導体セラミックからなる素子本体を備えている。しかし、正特性サーミスタが大面積の発熱体として用いられる場合には、サーミスタ特性を示す半導体セラミックは膜状の形態とされることが好ましい。

[0004] このような膜状の発熱源を有する半導体素子としては、たとえば、特開昭55-130101号公報（特許文献1）に記載されたものがある。

[0005] 特許文献1には、チタン酸バリウム系半導体セラミック粉末に、Ni、Alおよび／またはRuO₂粉末とガラスフリットとを加え、有機結合剤を用いてペースト状にした混合物を絶縁性基板上に塗布して厚膜状に成形した後、600～1000℃で焼成することによって得られた、厚膜型正特性半導体素子が記載されている。

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の厚膜型正特性半導体素子では、チタン酸バリウム系半導体セラミック粉末粒子とNi粉末等の導電性粒子とは、焼結するのではなく、単にガラスで糊付けされた状態にすぎないため、個々の粒子の結合が点接触となり、低抵抗化が困難である。このため、発熱体などに使用される場合において、大電流を通電できず、極めて狭い範囲での実用

化しかできない。

[0007] 事実、特許文献1に記載の実施例では、得られた厚膜型正特性半導体素子の室温における面積抵抗は $150 \sim 700 \Omega / \text{cm}^2$ の範囲にあり、同文献第3頁左上欄第16～17行の「厚さが0.1mm以下」という文言を根拠に、厚さ0.1mmで計算すると、抵抗率が $15 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm} \sim 70 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、かなりの高抵抗率となる。ここで、もし、厚みが0.1mmより薄い場合は、さらに高い抵抗率を示すことになる。

[0008] なお、特許文献1は、導電性粒子の添加量を変えることによって面積抵抗の制御が可能であることを示唆しているが、良好なPTC特性を維持するため、導電性粒子の添加量の可変範囲は限られている。よって、導電性粒子の添加量を増やすことによる抵抗率の増大はそれほど望めない。

[0009] 他方、膜状の発熱体ではなく、単板形状の発熱体として用いられる半導体セラミック素子が、たとえば特開平11-246268号公報（特許文献2）に記載されている。

[0010] 特許文献2には、チタン酸バリウム系の半導体焼結体中に、ホウ素酸化物を含有し、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、イットリウム、希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類からなる酸化物を含有した半導体セラミックであって、ホウ素元素（Bとする）が原子比で、 $0.005 \leq B / \beta \leq 0.50$ 、 $1 \leq B / (\alpha - \beta) \leq 4$ （ただし、 α ：半導体セラミック中に含まれるバリウム、ストロンチウム、カルシウム、イットリウム、希土類元素の総量； β ：半導体セラミック中に含まれるチタン、錫、ジルコニウム、ニオブ、タングステン、アンチモンの総量）となるように添加されている半導体セラミックが開示されている。

[0011] 特許文献2には、また、 1000°C 以下の温度で焼成して得られた単板形状の半導体セラミック素子が開示されている。

[0012] しかしながら、特許文献2では、単板形状の半導体セラミック素子が開示されているのみで、膜状の発熱体については一切開示されていない。すなわち、特許文献2では、アルミナ基板などの絶縁体セラミック基板上に発熱体

となる厚膜を形成した後、この厚膜を焼結できるかどうかは実証されていない。また、半導体セラミックを絶縁体セラミック基板上において厚膜状態で焼成したとき、焼結体としての厚膜が低抵抗となり得るか、あるいは、絶縁体セラミック基板との間で剥離等が生じず、高い密着性を確保できるか、など、さらに追求すべき課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開昭55-130101号公報

特許文献2：特開平11-246268号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] そこで、この発明の目的は、絶縁体セラミック基板上に発熱源となる厚膜が形成された形態を有しながら、低抵抗化が図られ、よって大電流の通電が可能であり、しかも絶縁体セラミック基板と厚膜との間での密着性に優れた、正特性サーミスタを提供しようとすることである。

課題を解決するための手段

[0015] この発明では、絶縁体セラミック基板として、アルミナ基板が用いられる。

[0016] そして、本件発明者は、アルミナ基板中のナトリウム量、ならびにチタン酸バリウム系半導体セラミック中のドナー量およびマンガン量が一定の関係を示す場合に低抵抗を実現できることを見出し、この発明をなすに至ったものである。

[0017] この発明に係る正特性サーミスタは、アルミナ基板と、アルミナ基板上に形成された、正の抵抗温度特性を示すサーミスタ厚膜と、サーミスタ厚膜に接し、かつサーミスタ厚膜の少なくとも一部を挟んで対向する、少なくとも1対の電極とを備えるものであるが、上述した技術的課題を解決するため、次のような構成を備えることを特徴としている。

[0018] 上記サーミスタ厚膜は、チタン酸バリウム系を主成分とする半導体セラミックの焼結体からなることを特徴としている。

[0019] そして、半導体セラミックの焼結体に含まれるドナーの総量を、ドナー／Ti原子比で表わしたとき、 x とし、半導体セラミックの焼結体に含まれるMn量を、Mn／Ti原子比で表わしたとき、 y とし、アルミナ基板中のNa量を、Na／Al原子比で表わしたとき、 z としたとき、

$$0.0008 \leq (x - 0.5y - 0.5z) \leq 0.004、$$

$$0 \leq y \leq 0.007、および$$

$$0 < z \leq 0.002$$

の条件を満たすことをさらなる特徴としている。

[0020] 上記半導体セラミックは、副成分として少なくともホウ素元素を含むことが好ましい。

[0021] 上記ドナーは、好ましくは、希土類元素である。

発明の効果

[0022] この発明によれば、アルミナ基板中のNa量、ならびにチタン酸バリウム系半導体セラミック中のドナー量およびMn量が上述のような関係に選ばれているので、後述する実験例によって明らかにされるように、低抵抗化が図られた正特性サーミスタを得ることができる。

[0023] また、サーミスタ厚膜を構成する半導体セラミックは、焼結により、結晶粒子同士が面接触した状態となっているので、粒子間の接触面積を広くすることができる。このことも、低抵抗化に寄与する。すなわち、前述の特許文献1に記載のもののように、半導体粉末粒子および導電性粒子が点接触するように単に糊付けされているような状態のものに比べて、低抵抗化を図ることができる。

[0024] さらに、この発明によれば、アルミナ基板とサーミスタ厚膜との間で高い密着性を得ることができ、よって剥離等の問題を招きにくくすることができる。

[0025] この発明において、サーミスタ厚膜を構成する半導体セラミックが、副成

分として少なくともホウ素元素を含んでいると、 1000°C 程度またはそれより低い温度で確実に焼結させることができる。よって、半導体セラミック焼結体からなるサーミスタ厚膜をアルミナ基板上に形成した構造、すなわち大電流用の発熱体として適した形態の正特性サーミスタを容易に実現することができる。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]この発明の一実施形態による正特性サーミスタ1を示す平面図である。
- [図2]図1の線II-IIに沿う拡大断面図である。
- [図3]実験例において作製した試料としての正特性サーミスタ11を示す平面図である。
- [図4]実験例において作製した表1に示した試料のうち、「Ln」として「Sm」を含むものについて、「x (Sm/Ti比)」と「z (Na/Al比)」との関係を示す図である。
- [図5]実験例において作製した表2に示した試料のうち、「Ln」として「Sm」を含むものについて、「x (Sm/Ti比)」と「y (Mn/Ti比)」との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0027] 図1および図2を参照して、この発明の一実施形態による正特性サーミスタ1について説明する。
- [0028] 正特性サーミスタ1は、アルミナ基板2と、アルミナ基板2上に形成された、PTC特性を示すサーミスタ厚膜3と、サーミスタ厚膜3に接し、かつサーミスタ厚膜3の少なくとも一部を挟んで対向する、少なくとも1対の電極4および5とを備えている。さらに、図示しないが、アルミナ基板2上には、サーミスタ厚膜3ならびに電極4および5を覆うように、保護膜が形成されてもよい。
- [0029] サーミスタ厚膜3は、 ABO_3 (Aは、バリウムを必ず含み、さらにストロンチウム、カルシウム、鉛および希土類元素から選ばれる少なくとも1種を含むことがある。Bは、チタンを必ず含み、さらに錫、ジルコニウム、ニオ

ブ、タングステンおよびアンチモンから選ばれる少なくとも１種を含むことがある。）で表わされるチタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）系を主成分とする半導体セラミックの焼結体からなる。

[0030] この半導体セラミックは、副成分として少なくともホウ素元素を含むことが好ましい。ホウ素は、低温焼成を可能とするように作用するものであるが、半導体セラミックにおける、上記Ａの含有量を原子比で α 、上記Ｂの含有量を原子比で β 、およびホウ素元素の含有量を原子比で γ としたとき、

$$0.05 \leq \gamma / \beta \leq 1.5、および$$

$$1 \leq \gamma / (\alpha - \beta) \leq 4$$

の条件を満たすようにされることが好ましい。

[0031] この発明の半導体セラミックに含まれるホウ素元素は、 BaTiO_3 系セラミックで表わされる主成分に固溶しているもの、 B_2BaO_4 あるいは B_2O_3 で示される酸化物の状態で存在しているものであってもよく、ホウ素元素を含有していれば、上記形態に限定されるものではない。

[0032] なお、低温焼成を可能とするため、ホウ素以外の元素が半導体セラミックの副成分として添加されてもよい。

[0033] 半導体セラミックの焼結体は、そこに含まれるドナーの総量を、ドナー／ Ti 原子比で表わしたとき、 x とし、そこに含まれる Mn 量を、 Mn / Ti 原子比で表わしたとき、 y とし、アルミナ基板中の Na 量を、 Na / Al 原子比で表わしたとき、 z としたとき、

$$0.0008 \leq (x - 0.5y - 0.5z) \leq 0.004、$$

$$0 \leq y \leq 0.007、および$$

$$0 < z \leq 0.002$$

の条件を満たすようにされる。

[0034] 上記の条件を満たすことによって、正特性サーミスタ１において、室温でたとえば $10\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 未満といった低い抵抗率を実現することができる。さらに、アルミナ基板２とサーミスタ厚膜３との間で高い密着性を得ることができる。

- [0035] 上記 ($x = 0.5$ $y = 0.5$ z) の値が 0.0008 未満では、 BaTiO_3 系半導体セラミックの抵抗率が高くなり、他方、 0.004 を超えても、同様に高抵抗率となる。
- [0036] これは、 BaTiO_3 系半導体セラミックに対して、 Mn がアクセプタとなり、また、 Na も、 Mn と同様、アクセプタ的な役割を果たすので、これら Mn および Na がドナーの効果を減殺するためであると考えられる。すなわち、 BaTiO_3 系半導体セラミックに適量のドナーを添加することで低抵抗化が可能であるが、 Na や Mn が存在すると、ドナーの効果を弱めるため、ドナーの適量がより多い方へシフトすることを示している。
- [0037] なお、 Na に関しては、焼成前には BaTiO_3 系半導体セラミック中には存在せず、アルミナ基板に敢えて含有したものも、不純物として含有するものも対象となる。 Na に関しては、焼成中にアルミナ基板から BaTiO_3 系半導体セラミック中に拡散するために影響するものとする。
- [0038] また、 Mn 量に相当する y が 0.007 を超え、あるいは、 Na 量に相当する z が 0.002 を超えると、ドナー量をより多くするだけでは補正しきれなくなり、ドナー量によらず高抵抗化してしまう。なお、 Mn については、含有されないこともある。
- [0039] ドナー元素としては、特開 $2001-326102$ 号公報などで示されている La 、 Y 、 Sm 、 Ce 、 Dy 、 Gd などの希土類元素や、 Nb 、 Ta 、 Bi 、 Sb 、 W などを用いることができる。
- [0040] サーミスタ厚膜 3 は、たとえば $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚みを有している。サーミスタ厚膜 3 を形成するため、たとえば、半導体セラミック粉末にワニスを混合して形成した半導体セラミックペーストを用意し、この半導体セラミックペーストをアルミナ基板 2 上に塗布するか、アルミナ基板 2 上でドクターブレード法等を適用してシート状に成形するかした後、焼成工程を実施するようにすればよい。
- [0041] 電極 4 および 5 は、図 2 によく示されているように、サーミスタ厚膜 3 上に位置する部分を有している。第 1 の電極 4 は、図 1 によく示されているよ

うに、矩形の平面形状を有するサーミスタ厚膜 3 の長手方向に沿うように形成されている。他方、第 2 の電極 5 は、第 1 の電極 4 に対して所定の間隔を隔てながら、第 1 の電極 4 に対向するように位置している。また、電極 4 および 5 は、それぞれ、各々の端部において幅広の引出し部 6 および 7 を形成しており、これら引出し部 6 および 7 は、絶縁体セラミック基板 2 の一方端側に位置している。

[0042] 電極 4 および 5 は、サーミスタ厚膜 3 との間でオーミック接触が取れる材料から構成される。電極 4 および 5 の材料としては、たとえば、Ni、Cu、Al 等の卑金属またはその合金、あるいは卑金属添加によりオーミック化されたオーミック Ag 等が用いられる。

[0043] 電極 4 および 5 を形成するにあたっては、たとえば、スパッタリング、蒸着等の薄膜形成法、または導電性ペーストを塗布して焼き付ける厚膜法を適用することができる。

[0044] 図示した正特性サーミスタ 1 は、特に図 1 からわかるように、長尺状の（すなわち、アスペクト比が大きい）アルミナ基板 2 上にサーミスタ厚膜 3 が長尺状のパターンをもって形成された構造を有している。そのため、アルミナ基板 2 とサーミスタ厚膜 3 との間で、各々の線膨張係数の違い等が原因となって剥がれが生じやすいという課題がある。しかし、この発明によれば、アルミナ基板 2 とサーミスタ厚膜 3 との間で高い密着性を確保でき、よって、剥がれが生じにくくすることができる。したがって、この発明は、特に、正特性サーミスタが図 1 に示すような長尺の絶縁体セラミック基板上に長尺のサーミスタ厚膜が形成された形態を有するとき、より意義深いものとなる。

[0045] 次に、この発明の効果を確認するために実施した実験例について説明する。

[0046] [実験例 1]

まず、BaCO₃、TiO₂、ならびに、ドナーとなる希土類元素酸化物：Ln₂O₃としてのSm₂O₃、Y₂O₃およびNd₂O₃の各粉末を用意し、これ

ら粉末を $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ となるように調合した。ここで、 x は、ドナーの総量をドナー／Ti 原子比で表わしたものであるが、表 1 および表 2 の「 x 」の欄に示されている。

[0047] 次いで、上記調合粉末を、ボールミルを用いて、水中で P S Z ボールとともに 5 時間粉碎した後、 1000°C の温度で 2 時間仮焼した。得られた仮焼粉に、BN と BaCO_3 とを添加するとともに、表 1 および表 2 の「 y 」(Mn 量を、Mn／Ti 原子比で表わしたもの) の欄に示す添加量をもって、 MnCO_3 を添加して、以下の組成のような混合物を得た。

[0048] $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3 + 0.3\text{BN} + 0.15\text{BaCO}_3 + y\text{MnCO}_3$

他方、表 1 および表 2 の「 z 」(アルミナ基板中の Na 量を Na／Al 原子比で表わしたもの) となる Na 量を有するアルミナ基板を用意した。

[0049] 表 1 および表 2 には、各試料についての「 $x - 0.5y - 0.5z$ 」の値も示されている。

[0050] 次に、上記混合物にワニスを添加し、ペースト化した後、アルミナ基板上に塗布して 1050°C の温度で 2 時間焼成して、半導体セラミックの焼結体からなるサーミスタ厚膜を得た。焼成後のサーミスタ厚膜の厚み t は $100\mu\text{m}$ であった。

[0051] 次に、Ni スパッタリングを実施することによって、図 3 に示すように、アルミナ基板 12 上に形成された上記サーミスタ厚膜 13 の各端部を覆う状態で、アルミナ基板 12 上に 1 対の電極 14 および 15 を形成し、試料となる正特性サーミスタ 11 を得た。

[0052] 次に、表 1 および表 2 に示すように、得られた各試料について、「室温抵抗率」を測定した。「室温抵抗率」は、室温 25°C において、1 V の直流電圧を印加した際の抵抗率を 2 端子法で測定したものである。この「室温抵抗率」に関して、 $10\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の場合、不良と判定した。

[0053]

[表1]

試料 番号	x (Ln/Ti原子比)	Ln	y (Mn/Ti原子比)	z (Na/Al原子比)	$x-0.5y-0.5z$	室温抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1*	0.0006	Sm	0.0000	0.00006	0.00057	66000
2	0.00083	Sm	0.0000	0.00006	0.00080	2500
3	0.002	Sm	0.0000	0.00006	0.00197	330
4	0.00403	Sm	0.0000	0.00006	0.00400	1200
8*	0.006	Sm	0.0000	0.00006	0.00597	15000
6*	0.0006	Sm	0.0000	0.0001	0.00055	78000
7	0.00085	Sm	0.0000	0.0001	0.00080	2600
8	0.002	Sm	0.0000	0.0001	0.00195	360
9	0.00405	Sm	0.0000	0.0001	0.00400	1600
10*	0.006	Sm	0.0000	0.0001	0.00595	17000
11*	0.0008	Sm	0.0000	0.0003	0.00065	83000
12	0.00095	Sm	0.0000	0.0003	0.00080	2900
13	0.002	Sm	0.0000	0.0003	0.00185	410
14	0.00415	Sm	0.0000	0.0003	0.00400	2200
15*	0.006	Sm	0.0000	0.0003	0.00585	21000
16*	0.001	Sm	0.0000	0.001	0.00050	130000
17	0.0013	Sm	0.0000	0.001	0.00080	3500
18	0.002	Sm	0.0000	0.001	0.00150	500
19	0.0045	Sm	0.0000	0.001	0.00400	2800
20*	0.006	Sm	0.0000	0.001	0.00550	85000
21*	0.0012	Sm	0.0000	0.002	0.00020	250000
22	0.0018	Sm	0.0000	0.002	0.00080	8500
23	0.003	Sm	0.0000	0.002	0.00200	1300
24	0.005	Sm	0.0000	0.002	0.00400	6500
25*	0.0065	Sm	0.0000	0.002	0.00550	380000
26*	0.0023	Sm	0.0000	0.003	0.00080	25000
27*	0.0033	Sm	0.0000	0.003	0.00180	18000
28*	0.0055	Sm	0.0000	0.003	0.00400	16000
29	0.00198	Y	0.0000	0.00006	0.00195	360
30	0.002	Y	0.0000	0.0001	0.00195	380
31	0.0021	Y	0.0000	0.0003	0.00195	440
32	0.00245	Y	0.0000	0.001	0.00195	580
33	0.00295	Y	0.0000	0.002	0.00195	1500
34*	0.00345	Y	0.0000	0.003	0.00195	28000
35	0.00198	Nd	0.0000	0.00006	0.00195	330
36	0.002	Nd	0.0000	0.0001	0.00195	360
37	0.0021	Nd	0.0000	0.0003	0.00195	390
38	0.00245	Nd	0.0000	0.001	0.00195	520
39	0.00295	Nd	0.0000	0.002	0.00195	1200
40*	0.00345	Nd	0.0000	0.003	0.00195	15000

[0054]

[表2]

試料 番号	x (Ln/Ti原子比)	Ln	y (Mn/Ti原子比)	z (Na/Al原子比)	x-0.5y-0.5z	室温抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
41*	0.0008	Sm	0.0001	0.0003	0.00060	92000
42	0.001	Sm	0.0001	0.0003	0.00080	3100
43	0.002	Sm	0.0001	0.0003	0.00180	450
44	0.0042	Sm	0.0001	0.0003	0.00400	2400
45*	0.006	Sm	0.0001	0.0003	0.00580	23000
16*	0.0009	Sm	0.0003	0.0003	0.00060	120000
47	0.0011	Sm	0.0003	0.0003	0.00080	3400
48	0.002	Sm	0.0003	0.0003	0.00170	510
49	0.0043	Sm	0.0003	0.0003	0.00400	2600
50*	0.006	Sm	0.0003	0.0003	0.00570	26000
51*	0.0012	Sm	0.0010	0.0003	0.00055	250000
52	0.00145	Sm	0.0010	0.0003	0.00080	3800
53	0.0025	Sm	0.0010	0.0003	0.00185	630
54	0.00465	Sm	0.0010	0.0003	0.00400	3200
55*	0.006	Sm	0.0010	0.0003	0.00535	33000
56*	0.0022	Sm	0.0030	0.0003	0.00055	390000
57	0.00245	Sm	0.0030	0.0003	0.00080	4500
58	0.0035	Sm	0.0030	0.0003	0.00185	880
59	0.00565	Sm	0.0030	0.0003	0.00400	4100
60*	0.007	Sm	0.0030	0.0003	0.00535	56000
61*	0.004	Sm	0.0070	0.0003	0.00035	1900000
62	0.00445	Sm	0.0070	0.0003	0.00080	8100
63	0.0055	Sm	0.0070	0.0003	0.00185	2300
64	0.00765	Sm	0.0070	0.0003	0.00400	6500
65*	0.009	Sm	0.0070	0.0003	0.00535	180000
66*	0.00595	Sm	0.0100	0.0003	0.00080	31000
67*	0.007	Sm	0.0100	0.0003	0.00185	13000
68*	0.00915	Sm	0.0100	0.0003	0.00400	29000
69	0.00215	Y	0.0001	0.0003	0.00195	620
70	0.00225	Y	0.0003	0.0003	0.00195	680
71	0.0171	Y	0.0300	0.0003	0.00195	780
72	0.0371	Y	0.0700	0.0003	0.00195	1100
73*	0.0071	Y	0.0100	0.0003	0.00195	29000
74	0.00215	Nd	0.0001	0.0003	0.00195	440
75	0.00225	Nd	0.0003	0.0003	0.00195	500
76	0.0171	Nd	0.0300	0.0003	0.00195	620
77	0.0371	Nd	0.0700	0.0003	0.00195	820
78*	0.0071	Nd	0.0100	0.0003	0.00195	11000

[0055] 表1および表2において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外の比較例である。なお、表1に示した試料と表2に示した試料とは、前者が半導体セラミック中にMnを含まず、後者がMnを含む点で区別される。

[0056] 表1および表2に示すように、この発明の範囲内の試料2～4、7～9、12～14、17～19、22～24、29～33、35～39、42～44、47～49、52～54、57～59、62～64、69～72、および74～77によれば、「室温抵抗率」を10k $\Omega \cdot \text{cm}$ 未満と低くするこ

とができる。これらの試料は、 $0.0008 \leq (x - 0.5y - 0.5z) \leq 0.004$ 、 $0 \leq y \leq 0.007$ 、および $0 < z \leq 0.002$ の条件を満たしている。

[0057] また、上記のこの発明の範囲内の試料については、表1および表2には示されていないが、サーミスタ厚膜がアルミナ基板から剥がれることもなかった。

[0058] これらに対して、「 $x - 0.5y - 0.5z$ 」の値が0.0008未満の試料1、6、11、16、21、41、46、51、56および61では、「室温抵抗率」が $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高くなった。

[0059] 同様に、「 $x - 0.5y - 0.5z$ 」の値が0.004を超える試料5、10、15、20、25、45、50、55、60および65でも、「室温抵抗率」が $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高くなった。

[0060] また、「 y 」が0.007を超える試料66～68、73および78でも、「室温抵抗率」が $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高くなった。

[0061] また、「 z 」が0.002を超える試料26～28、34、40でも、「室温抵抗率」が $10 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上と高くなった。

[0062] 図4は、表1に示した試料のうち、「 L_n 」として「 S_m 」を含むものについて、「 x (S_m/T_i 比)」と「 z (Na/Al 比)」との関係を示す図である。図5は、表2に示した試料のうち、「 L_n 」として「 S_m 」を含むものについて、「 x (S_m/T_i 比)」と「 y (Mn/T_i 比)」との関係を示す図である。図4および図5において、線で囲まれた領域がこの発明の範囲内の組成であることを示している。

符号の説明

- [0063] 1, 11 正特性サーミスタ
2, 12 アルミナ基板
3, 13 サーミスタ厚膜
4, 5, 14, 15 電極

請求の範囲

[請求項1]

アルミナ基板と、

前記アルミナ基板上に形成された、正の抵抗温度特性を示すサーミスタ厚膜と、

前記サーミスタ厚膜に接し、かつ前記サーミスタ厚膜の少なくとも一部を挟んで対向する、少なくとも1対の電極とを備え、

前記サーミスタ厚膜は、チタン酸バリウム系を主成分とする半導体セラミックの焼結体からなり、

前記半導体セラミックの焼結体に含まれるドナーの総量を、ドナー／Ti原子比で表わしたとき、 x とし、前記半導体セラミックの焼結体に含まれるMn量を、Mn／Ti原子比で表わしたとき、 y とし、前記アルミナ基板中のNa量を、Na／Al原子比で表わしたとき、 z としたとき、

$$0.0008 \leq (x - 0.5y - 0.5z) \leq 0.004、$$

$$0 \leq y \leq 0.007、および$$

$$0 < z \leq 0.002$$

の条件を満たす、

正特性サーミスタ。

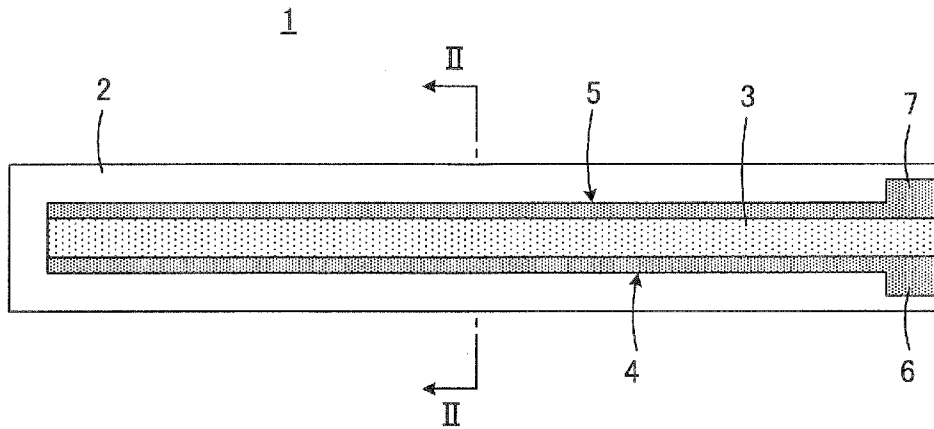
[請求項2]

前記半導体セラミックは、副成分として少なくともホウ素元素を含む、請求項1に記載の正特性サーミスタ。

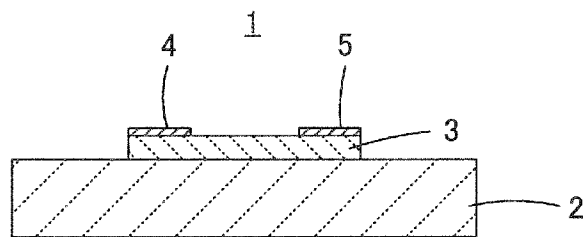
[請求項3]

前記ドナーは希土類元素である、請求項1または2に記載の正特性サーミスタ。

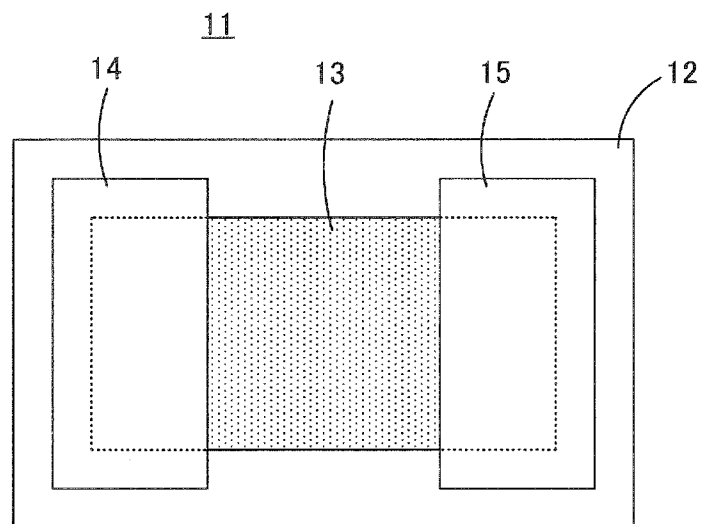
[図1]



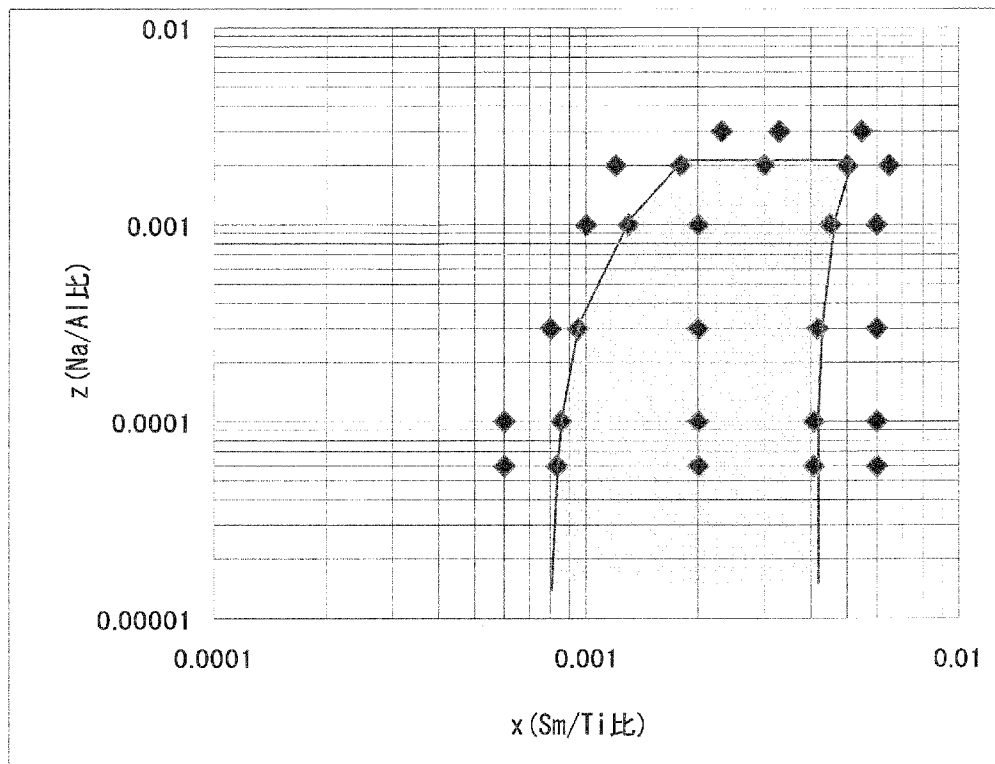
[図2]



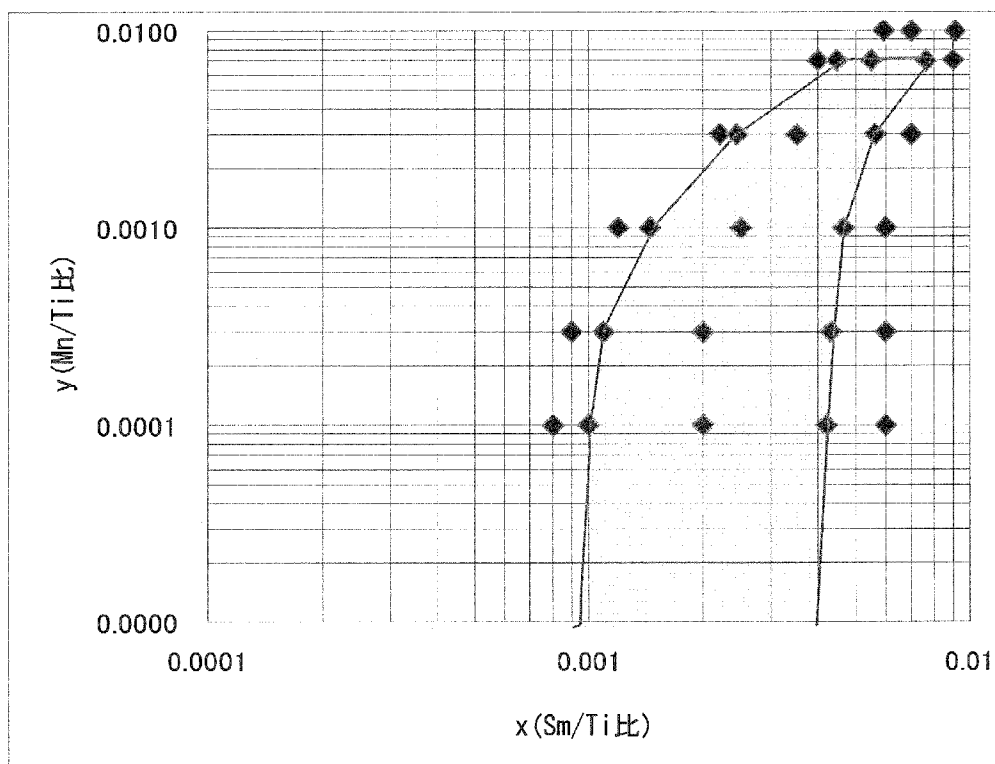
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01C7/02(2006.01) i, H05B3/16(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)

H01C7/02, H05B3/16

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-130101 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 08 October 1980 (08.10.1980), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 11-246268 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 14 September 1999 (14.09.1999), entire text; all drawings & US 6153931 A & DE 19909087 A & TW 432025 B & CN 1228397 A	1-3
A	JP 2008-169453 A (DOWA Electronics Materials Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), paragraph [0002] (Family: none)	1-3

☒ 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
16 April, 2012 (16.04.12)Date of mailing of the international search report
24 April, 2012 (24.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-076609 A (Kyocera Corp.), 15 March 2002 (15.03.2002), paragraphs [0009] to [0011] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01C7/02(2006.01)i, H05B3/16(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 (I P C))

Int.Cl. H01C7/02, H05B3/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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
A	JP 55-130101 A (東京芝浦電気株式会社) 1980. 10. 08, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 11-246268 A (株式会社村田製作所) 1999. 09. 14, 全文、全図 & US 6153931 A & DE 19909087 A & TW 432025 B & CN 1228397 A	1 - 3
A	JP 2008-169453 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 2008. 07. 24, 段落【0002】 (ファミリーなし)	1 - 3

☒ 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

1 6 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

右田 勝則

5 O

9 1 7 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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	JP 2002-076609 A (京セラ株式会社) 2002.03.15, 段落【0009】 - 【0011】 (ファミリーなし)	1 - 3