

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

日本 1998年5月12日 特願平10-128853 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明詳述：

發明範圍

本發明有關一種鈦酸鋇粉末，更特別的是，有關一種用以製造具有正溫度係數特性之半導體陶瓷。

發明背景

用以控制溫度、限制電流、在常溫下產生熱等應用之電子元件已使用一種具有正溫度係數特性(下文稱為PTC特性)之半導體陶瓷，其中當溫度高於居里溫度時，其電阻大幅提高。已廣泛使用鈦酸鋇陶瓷作為此種半導體陶瓷。

近年來，對於用於上述應用之半導體陶瓷電子元件之需求提高，該元件具有高耐壓(即高介電強度)，因此可於高電壓下使用。特別是，用於電路之過電流保護元件中所使用之半導體陶瓷元件必須具有高耐壓。

有利於製得具有具有高介電強度半導體陶瓷的習知方法之一係降低作為原材料之鈦酸鋇粉末粒子大小。因此，研究焦點都集中在降低粒子大小。例如，日本專利公告(kokoku)第60-25004號揭示藉由壓碎並混合鈦酸鋇與作為半導體化劑之氧化錒；於受控制條件下鍛燒；於受控制條件下粉壓；並於1350°C下燒製該粉壓坯製得顆粒大小為1-5微米且最大介電強度為500伏/毫米之半導體陶瓷。

不過，習用鈦酸鋇與其半導體陶瓷涉及下列缺點1與2。

1. 為了有效降低室溫下之電阻係數，於約1300°C燒製鈦酸鋇粉末為佳。不過，當於此種溫度下燒製該粉末時，鈦酸鋇顆粒會生長至約1-5微米之大小，因此無法達到標的耐電

五、發明說明(2)

壓性；及

2. 當鈦酸鋇粉末之粒子大小降至0.1微米或以下時，該陶瓷之室溫下電阻係數容易隨產物變化，在某些實例中會隨時間提高(即，隨著時間改變)。

本發明提出一種介電強度為800伏/毫米或以上且室溫下電阻係數為100歐姆·厘米或以下之鈦酸鋇粉末，該室溫下之電阻係數大致上無時程變化。本發明亦提出一種自鈦酸鋇粉末製得之半導體陶瓷。本發明另外提供一種自該陶瓷製得之半導體陶瓷電子元件。

發明概要

本發明提出一種介電強度為800伏/毫米或以上且室溫下電阻係數為100歐姆·厘米或以下之鈦酸鋇粉末，該室溫下之電阻係數大致上無時程變化。本發明亦提出一種自鈦酸鋇粉末製得之半導體陶瓷。本發明另外提供一種自該陶瓷製得之半導體陶瓷電子元件。

本發明第一方面中，提出一種立方晶系且平均粒子大小為0.1微米或以下之鈦酸鋇粉末，其中經由X射線光電子光譜("XPS")獲得以 BaCO_3/BaO 所示之比率為0.42或以下；該晶格常數為0.4020毫微米或以上；以 Ba/Ti 所示之比率為0.988-0.995。

本發明第二方面提出一種半導體陶瓷，其係由燒結包含該鈦酸鋇粉末與半導體化劑之半導體材料製得。具有此種結構使得該鈦酸鋇之顆粒大小即使於約 1300°C 燒製後仍保持很小，因此半導體陶瓷具有高介電強度，而且降低室溫

五、發明說明(3)

下之電阻係數，該室溫下之電阻係數大致上無時程變化。

本發明第三方面中，提出一種半導體陶瓷電子元件，其包括一種本發明第二方面所述之半導體陶瓷以及於其上形成之電極。具有此種結構使得該半導體陶瓷電子元件可以作為具有PTC特性之熱變電阻器，特別是一種適用於電路用之過電流保護之元件。

發明詳述

除了BaTiO₃粉末之外，本發明之鈦酸鋇粉末亦可包括一種鈦酸鋇粉末為底質物質之粉末，其中Ba被Sr、Ca、Pb、Y、一種稀土元素等部分取代，或者Ti被Sn、Zr、Nb、W、Sb等部分取代。

可於一種用以製造本發明半導體陶瓷之含鈦酸鋇半導體材料中添加適量之MnO₂、SiO₂、TiO₂、Al₂O₃等。

本發明中，“大致上無時程變化”、一辭係指燒製結束1000小時後於室溫下之電阻係數與燒製後立即測得之電阻係數比為1.05或以下。

下文將以實施例方式更詳細描述本發明。

實施例

實施例1

下文係用以製造本發明鈦酸鋇粉末之實例方法。

首先，製備具有各種Ba含量之氫氧化鋇水溶液與Ti含量為2.655莫耳之以Ti(O-iPr)₄表示烷氧化錫之異丙醇(下文稱為IPA)溶液。其次，將以LaCl₃·6.3H₂O (2.385克)表示之氯化鏷溶解於乙醇(形成溶液體積為100立方厘米，La含量：

五、發明說明(4)

0.00664 莫耳)之溶液均勻於混入該烷氧化錫之IPA溶液。

其次，混合各種氫氧化鋇之水溶液與該氯化鏷之乙醇溶液混合物及該烷氧化鈦之IPA溶液，使所形成混合物反應形成一種淤漿。將該淤漿倒入一個陳化槽。隨後，使該經陳化淤漿脫水形成一個經脫水餅，其於110°C乾燥三小時。壓碎該經乾燥餅，如此製得一種含La之鈦酸鋇粉末。

進行測量以獲得含La之鈦酸鋇粉末之粒子大小、BaCO₃/BaO比、Ba/Ti比、晶系及晶格常數。該粒子大小、BaCO₃/BaO比、Ba/Ti比、晶系及晶格常數分別經由SEM、XPS、螢光X射線分析及XRD測得。該粒子大小意指利用SEM測量至少十個粒子之直徑獲得之平均粒子大小。

為形成粒化粉末，於該製得之含La之鈦酸鋇粉末或是於800-1000°C鍛燒上述粉末製得之粉末添加一種黏合劑諸如醋酸乙酯。利用單軸壓製方式模製該粒化粉末，如此形成一個直徑為10毫米且厚度為1毫米之碟形粉壓坯。然後，在1200-1300°C下於空氣中乾燥該粉壓坯兩小時，形成一半導體陶瓷。於該半導體陶瓷兩個主要表面上塗覆一種用以製造In-Ga電極之糊漿，並乾燥整體製得一個半導體陶瓷電極元件。

測量具有以上述方式製造半導體陶瓷電子元件之各種Ba含量氫氧化鋇溶液之半導體陶瓷中的室溫下電阻係數、介電強度、半導體陶瓷表面以BaCO₃/BaO表示之比率及室溫下電阻係數之時程變化比。使用一個數位式電壓計以四點探針方法測量25°C之室溫下電阻係數。測量樣本斷裂前一刻

五、發明說明 (5)

所施加最大電壓，並將該電壓除以介於兩個貼附在該樣本上之電極間距離求得介電強度。該室溫下之電阻係數時程變化比率表示燒製結束後1000小時於室溫下之電阻係數對燒製後立即測得之電阻係數比。

對照實例

於每種作為鈦酸鋇粉末之熱液合成粉末BT-01與BT-02(由Sakai Chemical Industry Co., Ltd.所製)中添加硝酸鏷溶液形式之鏷。經由蒸發作用乾燥所形成混合物，如此製得含La鈦酸鋇粉末。以類似實施例1之方式進行後續步驟與測量。

實施例1與對照實例進行之測量結果示於表1。標有*之樣本在本發明範圍外。根據對照實例1與2，“陶瓷顆粒大小”、記錄“1，數十(微米)”之欄係指顆粒大小為數十微米之陶瓷顆粒於顆粒大小為1微米之陶瓷顆粒中之分散情形。

五、發明說明 (6)

表 1

樣本 編號	鈦酸鋇粉末之物理性質				半導體陶瓷之物理性質			
	粒子大 小(微米)	BaCO ₃ / BaO比	晶格常數 (毫微米)	Ba/Ti 比	陶瓷顆粒 大小(微米)	室溫下之電阻係 數(歐姆·厘米)	介電強度 (伏/毫米)	時程變 化比
1	0.05	0.40	0.4025	0.991	0.8	100	1000	1.03
2	0.05	0.42	0.4020	0.995	1.0	77	833	1.02
3	0.05	0.37	0.4030	0.988	0.9	84	925	1.05
※4	0.05	0.48	0.4023	0.995	0.8	90	825	5.0
※5	0.05	0.42	0.4024	0.997	0.9	95	840	3.5
※6	0.05	0.40	0.4035	0.985	5.0	10	230	1.01
對 照 實例1	0.1	0.38	0.4010	0.994	1, 數十	500	250	1.02
對 照 實例2	0.2	0.34	0.4005	0.994	1, 數十	1000	200	1.01

※標有*之樣本在本發明範圍外

如表1所示，確認鈦酸鋇粉末之粒子大小為0.1微米或以下；經由XPS求得之BaCO₃/BaO比為0.42或以下；晶格常數為0.4020毫微米或以下；Ba/Ti比為0.988-0.995，製造介電強度為800伏/毫米或以上之半導體陶瓷；室溫下之電阻係數為100歐姆·厘米或以下；其時程變化比為1.05或以下。

其次，描述限制本發明鈦酸鋇粉末粒子大小、以XPS求得之BaCO₃/BaO、晶格常數及Ba/Ti比之原因。

在對照實例2情況下，當鈦酸鋇粉末之粒子大小超過0.1微米時，室溫下之電阻係數不當地超過100歐姆·厘米，而該介電強度不當地小於800伏/毫米。因此，鈦酸鋇粉末之粒子大小限制在0.1微米或以下。

五、發明說明 (7)

在樣本4之情況下，當經由XPS求得之 $BaCO_3/BaO$ 比超過0.42時，時程變化比不當地大於1.05。因此，將 $BaCO_3/BaO$ 比限制在0.42或以下。

當對照實例1與2之晶格常數小於0.4020毫微米時，室溫下之電阻係數不當地高於100歐姆·厘米，該介電強度不當地小於800伏/毫米。因此，將晶格常數限制於0.4020；毫微米或以下。

當樣本6中之 Ba/Ti 比小於0.988時，該介電強度不當地小於800伏/毫米，然而當其超過0.995時，該時程變化比不當地超過1.05。因此將 Ba/Ti 比限制在0.988-0.995。

雖然本實施例中使用La作為半導體化劑，但是該半導體化劑並無特殊限制。例如，可使用稀土元素，諸如Y、Sm、Ce或Dy；或是過渡金屬元素，諸如Nb、Ta或W。

如上述，本發明之鈦酸鋇粉末具有立方晶系，而且粒子大小為0.1微米或以下，其中經由XPS求得以 $BaCO_3/BaO$ 表示之比率為0.42或以下；該晶格常數為0.4020毫微米或以上；以 Ba/Ti 表示之比為0.988-0.995。

本發明之半導體陶瓷係由上述鈦酸鋇粉末與半導體化劑形成，因此提供800伏/毫米或以上之介電強度及100歐姆·厘米或以下之電阻係數，該室溫下之電阻係數大致上無時程變化。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 鈦酸鋇粉末、半導體陶瓷、以及半導體陶瓷)
電子元件

本發明提出一種介電強度為800伏/毫米或以上且室溫下電阻係數為100歐姆·厘米或以下之鈦酸鋇粉末，該室溫下之電阻係數大致上無時程變化。本發明之鈦酸鋇粉末假定為立方晶系。該粉末之粒子大小為0.1微米或以下；經由XPS獲得以BaCO₃/BaO所示之比率為0.42或以下；該晶格常數為0.4020毫微米或以上；以Ba/Ti所示之比率為0.988-0.995。

英文發明摘要(發明之名稱： BARIUM TITANATE POWDER, SEMICONDUCTING CERAMIC, AND SEMICONDUCTING CERAMIC)
ELECTRONIC ELEMENT

The present invention provides barium titanate powder having a dielectric strength of 800 V/mm or more and a specific resistance at room temperature of 100 Ω·cm or less, the specific resistance at room temperature undergoing substantially no time-course change. Barium titanate of the powder of the present invention assumes a cubic crystal system. The powder has a particle size of 0.1 μm or less; the ratio represented by BaCO₃/BaO as obtained through XPS is 0.42 or less; the lattice constant is 0.4020 nm or more; and the ratio represented by Ba/Ti is 0.988-0.995.

91.6.5 修正
年 月 日

申請日期	88.5.12
案 號	088107690
類 別	C ₀₄ B ³⁵ / ₄₆ , H ₀₁ C ⁷ / ₂

A4
C
公告本
中文說明書修正本(91年6月)

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		524787
一、發明名稱	中 文	鈦酸鋇粉末、半導體陶瓷、以及半導體陶瓷電子元件
	英 文	BARIUM TITANATE POWDER, SEMICONDUCTING CERAMIC, AND SEMICONDUCTING CERAMIC ELECTRONIC ELEMENT
二、發明人	姓 名	1.川本 光俊 2.新見 秀明
	國 籍	均日本
住、居所		均日本國京都府長岡京市天神二丁目26番10號 村田製作所股份有限公司內
	三、申請人	
姓 名 (名稱)		日商村田製作所股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國京都府長岡京市天神二丁目26番10號
代 表 人 姓 名		村田 充弘

裝
訂
線

六、申請專利範圍 公告本

年 月 日
91.10.29

1. 一種平均粒子大小為0.1微米或以下之立方晶系鈦酸鋇粉末，其中經由XPS獲得以 BaCO_3/BaO 所示之比率為0.42或以下；晶格常數為0.4020毫微米或以上；以 Ba/Ti 所示之比率為0.988-0.995。
2. 一種供形成半導體陶瓷之混合物，其係包含如申請專利範圍第1項之鈦酸鋇粉末及一種半導體化劑。
3. 如申請專利範圍第2項之混合物，其係包含含鋇之鈦酸鋇粉末。
4. 一種半導體陶瓷，其係燒結包含如申請專利範圍第3項之混合物之燒結物。
5. 一種半導體陶瓷電子元件，其包括一種如申請專利範圍第4項之半導體陶瓷與其上形成之電極。
6. 一種半導體陶瓷，其係包含如申請專利範圍第2項之混合物之燒結物。
7. 一種半導體陶瓷電子元件，其包括一種如申請專利範圍第6項之半導體陶瓷與其上形成之電極。