

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01C 7/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98801276.6

[43]公开日 1999 年 12 月 1 日

[11]公开号 CN 1237265A

[22]申请日 98.9.2 [21]申请号 98801276.6

[30]优先权

[32]97.9.5 [33]JP [31]257457/97

[86]国际申请 PCT/JP98/03922 98.9.2

[87]国际公布 WO99/13479 日 99.3.18

[85]进入国家阶段日期 99.4.30

[71]申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 高桥千寻 佐藤茂树

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 正特性半导体陶瓷的制造方法

[57]摘要

本发明的正特性半导体陶瓷的制造方法,由于其构成为准备以实质上不含有 Si 的 BaTiO_3 为主成分的钛酸钡系半导体的主组合物的焙烧物,分别准备 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4, 2 \leq m \leq 13, n < m$) 的添加组合物,在使上述主组合物的焙烧物和上述添加组合物进行配比混合后,进行正式烧结,故所得到的产品不仅电学特性优良,而且电学特性不易受制造条件的变动的影 响,可以保证稳定的质量这样的极其卓越的效果。

ISSN 1008-4274

权利要求书

一种正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：准备以实质上不含 Si 的 BaTiO_3 为主成分的钛酸钡系半导体的主组合物的焙烧物，

分别准备 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的添加组合物，

在使上述主组合物的焙烧物和上述添加组合物进行配比混合后，进行正式烧结。

2、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：上述添加组合物是分别通过热处理使之反应后的反应物。

10 3、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：对于 100 摩尔上述钛酸钡系半导体的主组合物，上述 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的含有量为 0.25~3 摩尔，上述 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的含有量为 0.03~6.5 摩尔。

15 4、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：对于 100 摩尔上述钛酸钡系半导体的主组合物，上述 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的含有量为 0.35~2 摩尔，上述 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的含有量为 0.1~4 摩尔。

5、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：在上述主组合物中含有用于半导体化的半导体化剂。

20 6、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：在上述主组合物中含有 Mn 作为特性改性剂。

7、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：上述主组合物的焙烧，在焙烧温度 1000~1400℃ 下进行。

25 8、权利要求 2 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：利用上述添加组合物的热处理反应，在反应温度 1000~1400℃ 下进行处理。

9、权利要求 2 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：上述添加组合物在平均粒径 0.1~3.0 微米的颗粒状态下进行配合。

30 10、权利要求 1 所述的正特性半导体陶瓷的制造方法，其特征是：上述正式烧结在大气中，在烧结温度 1300~1400℃ 下进行处理。

说明书

正特性半导体陶瓷的制造方法

技术领域

5 本发明涉及在例如低温发热体或彩色电视的自动消磁装置中使用，且具有正的温度系数（PTC: Positive Temperature Coefficient）的钛酸钡系半导体陶瓷（PTC 热敏电阻）的制造方法，特别是涉及对于制造条件的变动而特性的离散性少的正特性半导体陶瓷的制造方法。

10 技术背景

众所周知，具有钙钛矿型晶体构造的钛酸钡 BaTiO_3 ，采用微量掺入稀土类或铌、锑等的半导体化剂的办法将使之半导体化，且在居里点以上的温度下将表现出电阻值急剧上升的 PTC（Positive Temperature Coefficient）的现象。

15 近些年来，对这一异常现象的解释和在应用方面的研究非常活跃，钛酸钡系的半导体陶瓷组合物，作为种种的发热体或开关器件、传感器、彩电的自动消磁装置等等已经实用化。

作为制造这样的钛酸钡系的半导体陶瓷组合物的方法，例如有①把氧化物或碳酸盐等用作原料进行了规定的配合后，进行烧结的固相反应法，和②把金属醇盐用作原料由液相进行合成的液相反应法等。液相反应法与固相反应法比较，尽管具有易于得到质量均匀且稳定的陶瓷组合物的优点，但是制造工序复杂而且造价高。从这种观点来看，一般使用固相反应法。

25 但是，若用固相反应法，则因固相反应所产生的陶瓷组合物的制造条件，例如，原料的混合状态、烧结温度和气氛的条件等，会对产品的电学特性有很大的影响。因此，为了在数量众多的制造批号的范围内保证均一的质量，就必须严密地管理各个制造工序中的制造条件，这在廉价提供优质产品方面就成了问题。

30 本发明就是在这样的状况之下发明的，其目的是提供一种正特性半导体陶瓷的制造方法，这种方法使所得到的半导体陶瓷产品电学特性当然要优良，同时可以供给电学特性难于受制造条件变动的影响，且具备稳定的质量的产品。

作为与本申请有关的在先技术，已分别公开了①在使含有半导体
 化剂的钛酸钡系半导体材料和 $(\text{Ba}_{(2-x)}\text{A}_x)\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (A: 由从 Li、
 Na、K 构成的组中选择的至少一种) 进行配合后，烧结成半导体陶瓷的
 5 制造方法 (特开平 4-311002 号公报) 和②向以钛酸钡为主成分，加入
 微量半导体化元素或 Si、Mn、Al 构成的组合物 A 中，加入以 $\text{BaTi}_n\text{O}_{n+1}$
 ($n=2, 3, 4$) 表示的组合物 B (对于 1 摩尔的组合物 A 加入 0.1~4.0
 摩尔%) 的热敏电阻的制造方法 (特开平 7-297009 号公报)。但是，
 用这些方法得到的产品，不论哪一种其特性都易于受制造条件的变动的
 影响，作为其结果，产品特性易于离散的问题依然没能消除。特别
 10 是在上述①的技术中加入的 Li、Na、K 有助长特性离散的倾向。此外，
 在上述②的技术中加入的 Al 有使温度系数下降的倾向。

发明的公开

为了解决上述课题，本发明的正特性半导体陶瓷的制造方法包
 括：准备以实质上不含有 Si 的 BaTiO_3 为主成分的钛酸钡系半导体的
 15 主组合物的焙烧物，分别准备 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的添加组合物，在使上述主组合物的焙烧物和上述
 添加组合物进行配比混合后，进行正式烧结。

作为更优选的方案，本发明的构成为使上述添加组合物是分别用
 热处理使之进行反应后的反应物。

20 此外，作为更优选的方案，本发明的构成为对于 100 摩尔上述钛
 酸钡系半导体的主组合物，上述 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的含有量为 0.25~3 摩尔，
 上述 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的含有量为 0.03~
 6.5 摩尔。

此外，作为更优选的方案，本发明的构成为对于 100 摩尔上述钛
 25 酸钡系半导体的主组合物，上述 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的含有量为 0.35~2 摩尔，
 上述 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的含有量为 0.1~4
 摩尔。

此外，作为本发明的优选方案，其构成为在上述主组合物中含有
 用来使之半导体化的半导体化剂。

30 此外，作为本发明的优选的方案，其构成为在上述主组合物中作
 为特性改良剂含有 Mn。

此外，作为本发明的优选方案，其构成为使得上述主组合物的焙

烧在焙烧温度 1000~1400℃ 下进行。

此外，作为本发明的优选方案，其构成为使得利用上述添加组合物的热处理所产生的反应，在反应温度 1000~1400℃ 下进行处理。

此外，作为本发明的优选方案，其构成为使上述添加组合物在平均粒径 0.1~3.0 微米的颗粒状态下进行配合。

此外，作为本发明的优选方案，其构成为在大气中，在烧结温度 1300~1400℃ 下处理上述正式烧结。

附图的简单说明

图 1 的曲线图示出了在本发明的样品和比较例的样品中的焙烧温度和电阻率之间的关系。

实施本发明的最佳方案

以下，对本发明的优选实施方案详细地进行说明。本发明的正特性半导体陶瓷的制造方法，首先，先准备好实质上不含有 Si 的 BaTiO_3 为主成分的钛酸钡系半导体的主组合物的焙烧物。其次，再分别制作准备好 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的各添加组合物。各添加组合物可以是借助于预热使之反应后的反应物(例如，焙烧物状态)，也可以是反应前的仅仅是混合物的状态，但为了更为显著地引出本发明的效果，理想的方法是前者的先准备好借助于预热处理使之反应后的反应物(例如，焙烧物的状态)。用来形成反应物的热处理条件，可以根据原料的状态适当地进行选择。

制作上述主组合物的焙烧物和上述添加组合物的顺序没有什么特别限制，先制作哪一种都行。然后，按规定的量使之混合后，进行正式烧结制造正特性半导体陶瓷。

如上所述，采用先制作好规定组成的主组合物的焙烧物和上述 2 种添加组合物，然后，按规定量进行混合后进行正式烧结的办法得到的半导体陶瓷产品，不仅电学特性优良，而且电学特性不易受制造条件的变动的影 响，可以保证质量稳定性。

上述钛酸钡系半导体的主组合物的焙烧物，含于其主组合物中的 ABO_3 型钛酸钡中的 A/B (摩尔比) 通常可以设定为使之变成 1，但如果 是可以展现本发明的作用效果的范围的话，则可以多少偏离 A/B=1。在这里，A 表示 Ba、Ca、Pb 等 2 价元素，B 表示 Ti、Zr、Sn 等的 4 价元素。

在主组合物中，含有用来使之半导体化的半导体化剂。作为半导体化剂优选 Y、稀土类元素（La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）、Nb、Ta、W、Sb、Bi、Th 中的一种以上，特别是从原料价格方面来看，优选 Y、La、Ce、Nb、Ta 和 Sb 中的一种以上。

在主组合物中，还可以以部分置换以 BaTiO_3 为主成分的钙钛矿型氧化物的 Ba、Ti 等的构成元素的形式含有这些元素。

半导体化剂在主组合物中的含有率，换算成氧化物后，通常优选为 0.03~0.5 重量%的范围。

在主组合物中，作为特性改性剂优选含有 Mn。由于含有 Mn，可以增大电阻温度系数。在主组合物中，也可以一部分置换以 BaTiO_3 为主成分的钙钛矿型氧化物的 Ba、Ti 等的构成元素的形式含有 Mn。Mn 在主组合物中的含有率，换算成 MnO 后，为 0.1 重量%以下，特别优选 0.01~0.05 重量%左右。

在主组合物中实质上使之不含有 Si 是必要的。因为我们要想得到无特性离散的、质量稳定的产品。即使是作为杂质含有 Si 的情况下，最好其含有率在 500ppm 以下。

本发明中的主组合物，在根据主组合物的组成对原料进行配合后，进行焙烧制造。作为这种情况下的原料，可以使用氧化物或复合氧化物。除此之外，还可以使用借助于烧结将变成这些氧化物或复合氧化物的各种化合物，例如，可以从碳酸盐、草酸盐、硝酸盐、氢氧化物、有机金属化合物等化合物中适当地选择使用。这些原料，通常作成为平均粒径为 0.1~3 微米左右的粉末进行使用。

作为主组合物中的 BaTiO_3 钙钛矿型氧化物的原料，可以使用 BaCO_3 、 TiO_2 等。除此之外，还可以根据需要添加 SrCO_3 、 CaCO_3 等。

此外，作为半导体化剂的原料，例如可以使用 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 等。

此外，为改善特性，作为优选添加 Mn 的原料，可以使用 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液等。

混合可以是干式混合也可以是湿式混合，在湿式混合时可以在干燥之后进行焙烧。

焙烧最好在焙烧温度 1000~1400℃ 下进行。若温度过低，则不能

充分地生成 BaTiO_3 钙钛矿相。若温度过高，则难于粉碎。更为理想的焙烧温度，为了使在该温度变动时对电学特性的影响少，可以定为使未反应的 TiO_2 减少的 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ 。用焙烧中的所谓最高温度保持时间表示，焙烧时间通常定为 $0.5 \sim 6$ 个小时左右。焙烧的升降温速度可以定为 $100^\circ\text{C}/\text{小时} \sim 500^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。此外，焙烧气氛定为氧化性气氛，通常可在大气中进行。

本发明中的第 1 添加组合物是 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 。该添加组合物，可以采用根据组成对原料进行配合（配合得使 Ba 过剩）并进行混合，再用热处理使之反应（例如，焙烧）的办法制得。

原料可以从与上述主组合物相同的化合物中进行适当选择后使用，作为 Ba 和 Ti 源，可以举出 BaCO_3 、 TiO_2 等。作为 Si 源，可以使用 SiO_2 等。这些原料的混合可以是干式混合也可以是湿式混合，在用湿式混合时，可以在干燥后得到用热处理而产生的反应物。

这种情况下的热处理进行的反应，理想的是在反应温度 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 下进行。若温度过低，则不能充分地生成均一的相。若温度过高，则难于粉碎。除此之外的热处理反应条件，可以定为与上述主组合物的情况相同。此外， $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相的生成，用 X 线衍射（XRD）进行确定，在 X 线衍射图的 $25 \sim 30^\circ$ 的范围内，可以作为（211）面峰值进行确定。

本发明中的第 2 添加组合物是 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$)。该添加组合物，可以采用根据组成对原料进行配合（配合得使 Ti 过剩）并进行混合，再用热处理使之反应（例如，焙烧）的办法制得。原料可以从与上述主组合物相同的化合物中进行适当选择后使用，作为 Ba 和 Ti 源，可以举出 BaCO_3 、 TiO_2 等。

至于原料的混合方式和热处理反应条件等，可以按照上述第 1 添加组合物（ $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ）的情况进行。 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ 可以用 X 线衍射（XRD）进行确定，它是一种可以在 X 线衍射图的 $25 \sim 30^\circ$ 的范围内确定的钛酸钡系的化合物， $n < m$ ，即是一种 Ti 过剩相。

把这样制成的主组合物的焙烧物和 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的各添加组合物（理想的是用预热处理使之反应后的反应物（例如，焙烧物））按规定量配比进行混合。在这种情况下，作为更优选的方案，处于通过热处理而使之反应后的反应物

的状态的添加组合物，理想的是预先粉碎好。粉碎可以是干式粉碎也可以是湿式粉碎。在用湿式粉碎时，在粉碎后要预先干燥。粉碎后的各个添加组合物平均粒径理想的是 0.1~0.3 微米左右。

在进行配比之际，作为第 1 添加组合物的 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ，对于钛酸钡系半导体的主组合物 100 摩尔，含有 0.25~3.0 摩尔，最好含有 0.35~2 摩尔。若该值不到 0.25 摩尔或者超过了 3 摩尔，则或者作为产品的烧结性变坏，或者不会半导体化，对产品特性本身带来不好的影响。此外，作为第 2 添加组合物的上述 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的化合物，对于钛酸钡系半导体的主组合物 100 摩尔，含有 0.03~6.5 摩尔，最好含有 0.1~4 摩尔。若该值不到 0.03 摩尔或者超过了 6.5 摩尔，则或者作为产品的烧结性变坏，或者不会半导体化，对产品特性本身带来不好的影响。

举一个具体的混合方法的例子，向上述主组合物的焙烧物中，按规定的量添加配合上述那样地粉碎后的各个添加组合物，进行粉碎混合。粉碎混合通常优选湿式，然后进行干燥。这样得到的混合粉碎物的平均粒径为 0.5~2.0 微米是令人满意的。

这样形成的混合粉碎物材料，在形成为规定形状的成型体后，进行正式烧结。为了形成易于得到的成型体，可以向上述混合粉碎物材料中添加粘接剂。作为粘接剂，例如聚乙烯醇 (PVA) 等用起来就很合适。粘接剂的添加量，通常，对于混合粉碎物材料定为 0.5~5.0 重量 % 左右。

正式烧结在氧化性气氛中进行，特别优选在大气中进行，烧结温度优选为 1300~1400℃。若烧结温度过低，则作为产品的陶瓷的电阻率不能变小，半导体化变得不充分。而若烧结温度过高，则易于引起异常颗粒生长。

此外，正式烧结的烧结时间，用烧结时的最高温度保持时间表示，通常定为 0.5~4.0 小时左右。焙烧的升降温速度可以定为 100℃/小时~500℃/小时左右。

在本发明中，由于已经预先把主组合物的钛酸钡系半导体（特别是已把上述 A/B 作成为 1）制成为焙烧物，再对该焙烧物加入 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 及 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的各添加组合物（理想的是处于反应后的化合物的状态），故可以得到对于例如主组合物

的焙烧条件、焙烧气氛等的制造条件的变动产质量特性的离散极其之少的正特性半导体陶瓷。烧结体的平均粒径虽然因组成和烧结条件而异，但通常约为 1~100 微米左右。粒径可以从镜面研磨和腐蚀后的烧结体断面的光学显微镜照片或扫描显微镜 (SEM) 照片求得。在烧结体中 SiO_2 主要存在于被钙钛矿层的晶粒围起来的区域即三相共存点内，半导体化剂主要存在于晶粒内，Mn 在优选添加量的范围内存在晶粒内而与粒界无关。

在本发明中，与目的和用途相对应，可以得到规定的特性的正特性半导体陶瓷。举一个例子说，在室温 (25℃) 下的室温电阻率 ρ_{25} 为 10~400 $\Omega \cdot \text{cm}$ (优选 40~100 $\Omega \cdot \text{cm}$)，电阻温度系数 α 为 10~20% /℃ 的陶瓷。

此外，电阻率 ρ_{25} ，是在温度 25℃ 的气氛下，用在直径 14mm，厚度 2.5mm 左右的圆盘状的半导体陶瓷的两个主面上分别涂上 In-Ga 合金形成了电极的样品进行测定的值。电阻温度系数 α 是边使样品的温度变化边测定电阻，把电阻变成为最小电阻值的 2 倍时的温度定为 T1，把电阻变成为最小电阻值的 200 倍时的温度定为 T2，用下式 (1) 求得。

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

用本发明的制造方法得到的正特性半导体陶瓷可以在自控式加热器 (恒温发热体)、温度传感器、彩电的消磁或过流防止等用途中使用。

以下，给出具体的实施例，更为详细地说明本发明。

[实施例 1]

主要组合物的制作

准备 BaCO_3 (平均粒径 1 微米)、 SrCO_3 (平均粒径 1 微米)、 TiO_2 (平均粒径 1 微米)、 Y_2O_3 (平均粒径 3 微米)、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液 (0.1 摩尔水溶液)，对它们用下述表 1 所示的配比进行配合。之后，用球磨机进行湿式混合并进行干燥之后，用示于表 1 的焙烧条件进行焙烧，得到主组合物的焙烧物。主组合物的 Ba 的一部分可以用 Sr、Ca、Y 这些元素置换，由表 1 的配比可知，表 1 中的主组合物的上述 A/B 之比为 1。

添加组合物的制作

(1) 添加组合物 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的制作

准备 BaCO_3 (平均粒径 1 微米)、 TiO_2 (平均粒径 1 微米)、 SiO_2 (平均

粒径 3 微米), 使它们按下述表 1 所述的配合比率进行配合。然后, 用球磨机进行湿式混合并使之干燥后, 进行热处理, 得到 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 反应物。热处理在热处理温度为 1150°C , 热处理时间为 120 分钟 (保持时间), 在大气中的热处理气氛下进行。在用球磨机对该反应物进行了湿式粉碎后, 进行干燥得到 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 添加组合物。该添加组合物的平均粒径为 1 微米。

(2) 添加组合物 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ ($1 \leq n \leq 4, 2 \leq m \leq 13, n < m$) 的制作

准备 BaCO_3 (平均粒径 1 微米)、 TiO_2 (平均粒径 1 微米), 使它们按下述表 1 所述的配合比率进行配合。然后, 用球磨机进行湿式混合并使之干燥后, 进行热处理, 得到 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ 反应物。热处理在热处理温度为 1150°C , 热处理时间为 120 分钟 (保持时间), 在大气中的热处理气氛下进行。在用球磨机对该反应物进行了湿式粉碎后, 进行干燥得到 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2}$ 添加组合物。该添加组合物的平均粒径为 1 微米。在表 1 中, 样品 №17, 用 $n = 1, m = 2$ 表示的化合物占大部分, 样品 №18, 用 $n = 2, m = 5$ 表示的化合物占大部分, 样品 №19, 用 $n = 2, m = 9$ 表示的化合物占大部分, 除此之外的样品, 用 $n = 4, m = 13$ 表示的化合物占大部分。

半导体陶瓷材料的制作

对于主组合物以表 1 所示的比率配合上述添加组合物, 用球磨机边进行湿式粉碎边混合 4 个小时后, 使之干燥制作半导体陶瓷材料。该材料的平均粒径为 1 微米。表 1 中的 conc. 1 是对钛酸钡系半导体的主组合物 100 摩尔, 把 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的摩尔含有量表示为摩尔%的结果, 表 1 中的 conc. 2 是对钛酸钡系半导体的主组合物 100 摩尔, 把 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{Si}_{n+2}\text{O}_{n+2}$ 的摩尔含有量表示为摩尔%的结果。

半导体陶瓷的制作

作为粘接剂还可以向上述半导体陶瓷材料中加入 2 重量%的聚乙烯醇 (PVA) 进行粒子的制造, 再用冲压机成型为圆片状, 在大气中, 在 1350°C 正式烧结 2 小时 (保持时间), 制成直径 14mm、厚度 2.5mm 的圆片状的半导体陶瓷样品 (样品号 №1 ~ 24)。

在这样制得的半导体陶瓷样品的两个主面上, 分别涂上 In-Ga 合金, 测定作为电学特性的室温下的电阻率 ρ_{25} 。已经确定所得到的半导体陶瓷样品具有正的温度系数 (PTC: Positive Temperature

Coefficient) .

结果示于下述表 1。

2025

表 1 (之一)

样品 No.	主组成物组成 的细目 (配比重)				主组成物的焙烧条件				Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (配比重)		BaTiO ₃ (配比重)		室温电阻率 ρ ₂₅ (Ω·cm)			
	氧化物换算量 (摩尔)								氧化物换算量 (摩尔)		氧化物换算量 (摩尔)					
	BaO	SrO	CaO	Y ₂ O ₃					TiO ₂	MnO	BaO	TiO ₂		SiO ₂	(摩尔%)	BaO
1	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.011	0.006	0.011	0.56	0.015	0.048	0.370	90
2	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.012	0.040	0.310	83
3	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.006	0.003	0.006	0.28	0.010	0.031	0.240	92
4	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.011	0.006	0.011	0.56	0.010	0.031	0.240	53
5	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.006	0.003	0.006	0.28	0.007	0.023	0.180	102
6	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.017	0.009	0.017	0.85	0.010	0.031	0.240	62
7*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.004	0.002	0.004	0.20	0.018	0.059	0.450	>10 ⁶
8	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气中	0.056	0.028	0.056	2.80	0.012	0.040	0.310	2023
9	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1170°C, 110分.	大气中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.012	0.040	0.310	87
10	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1130°C, 110分.	大气中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.012	0.040	0.310	80
11*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1170°C, 110分.	大气中	0.002	0.001	0.002	0.12	0.001	0.003	0.020	53
12*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1130°C, 110分.	大气中	0.002	0.001	0.002	0.12	0.001	0.003	0.020	13

*号表示本发明范围外的样品 (比较例样品)

表 1 (之一)

样品 No.	主组成物组成 的细目 (配比重)					主组成物的焙烧条件		Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (配比重)		BaTiO ₃ (配比重)		室温电阻率				
	氧化物换算量 (摩尔)							氧化物换算量 (摩尔)		氧化物换算量 (摩尔)		ρ ₂₅	(Ω.cm)			
	BaO	SrO	CaO	Y _{0.3/2}	TiO ₂			MnO	BaO	TiO ₂	SiO ₂			TiO ₂		
13	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	CO ₂ 中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.012	0.040	0.310	86
14	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	N ₂ 中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.012	0.040	0.310	80
15*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	CO ₂ 中	0.002	0.001	0.002	0.12	3×10 ⁻⁴	0.001	0.008	40
16*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	N ₂ 中	0.002	0.001	0.002	0.12	3×10 ⁻⁴	0.001	0.008	12
17	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.028	0.056	2.820	83
18	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.018	0.046	0.913	88
19	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.015	0.008	0.015	0.75	0.008	0.035	0.391	92
20*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.070	0.035	0.070	3.50	0.012	0.040	0.310	>10*
21	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.011	0.006	0.011	0.56	0.200	0.650	5.000	1560
22	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.011	0.006	0.011	0.56	0.252	0.819	6.300	2420
23*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.011	0.006	0.011	0.56	0.288	0.936	7.200	>10*
24*	0.765	0.200	0.030	0.005	1.000	0.001	1150°C, 110分.	大气 中	0.011	0.006	0.011	0.56	4×10 ⁻⁴	1.3×10 ⁻³	0.010	>10*

*号表示本发明范围外的样品 (比较例样品)

由表 1 所示的结果可知本发明的效果。

请特别注意样品 №2、样品 №9、样品 №10、样品 №13 和样品 №14 的数据。这些半导体陶瓷样品的组成全都一样，仅仅是主组合物的焙烧条件的温度条件和焙烧气氛不同。即它们是预定实际的工序的变动，使主组合物的焙烧条件变动来获取数据的样品。可知这些用本发
5 明的制造方法得到的产品样品，尽管工序变动但电阻率 ρ_{25} 的值几乎不发生变动，得到了无偏差的均一的质量。

同样，在样品 №13 和样品 №14 这一组（对）以及样品 №15 和样品 №16 这一组（对）中，主组合物的组成和主组合物的焙烧条件，对每
10 一组都是相同的。但是，样品 №15 和样品 №16 这一组（对），其添加组合物的含有比率处于非优选范围内，故电阻率 ρ_{25} 的值取稍低的值，而且，得知随着主组合物的焙烧条件的变动（焙烧气氛的变动），电阻率 ρ_{25} 的值方面也产生了离散。

[实施例 2]

对于上述实施例 1 的半导体陶瓷样品 №1 的制作，不分别进行主组合物和添加组合物的热处理，在一次混合搅拌这些原料后，进行焙烧，然后进行正式烧结（比较实验）。其结果是，在焙烧温度 1130℃ 下得到的样品，电阻率 ρ_{25} 为 $73\Omega \cdot \text{cm}$ ，在焙烧温度 1150℃ 下得到的样品，电阻率 ρ_{25} 为 $85\Omega \cdot \text{cm}$ ，在焙烧温度 1170℃ 下得到的样品，电阻率
20 $\rho_{25}=110\Omega \cdot \text{cm}$ ，随着主组合物的焙烧条件的变动（焙烧气氛的变动），电阻率 ρ_{25} 的值方面地产生了离散。

在图 1 的曲线图中示出了由该比较实验得到的 3 个比较例样品的电阻率 ρ_{25} 数据，和在上述表 1 中示出的本发明的样品 №2、样品 №9 和样品 №10 的电阻率 ρ_{25} 数据，并进行了比较。由图 1 示出的曲线图可知，
25 本发明的样品随着主组合物的焙烧条件的变动（焙烧气氛的变动）的电阻率 ρ_{25} 数据的值的离散极其之少。

由上述的结果可知本发明的效果。就是说，本发明的正特性半导体陶瓷的制造方法，由于其构成为准备以实质上不含有 Si 的 BaTiO_3 为主成分的钛酸钡系半导体的主组合物的焙烧物，分别准备
30 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 和 $\text{Ba}_n\text{Ti}_m\text{O}_{n+2m}$ ($1 \leq n \leq 4$, $2 \leq m \leq 13$, $n < m$) 的添加组合物，在使上述主组合物的焙烧物和上述添加组合物进行配比混合后，进行正式烧结，故所得到的产品不仅的电学特性优良，而且电学特性

不易受制造条件的变动的影响，可以保证稳定的质量这样的极其卓越的效果。

工业上利用的可能性

- 5 用本发明制造方法得到的正特性半导体陶瓷，可以在自控型加热器（恒温发热体）、温度传感器、彩电的自动消磁装置或过电流防止等领域中使用。

说明书附图

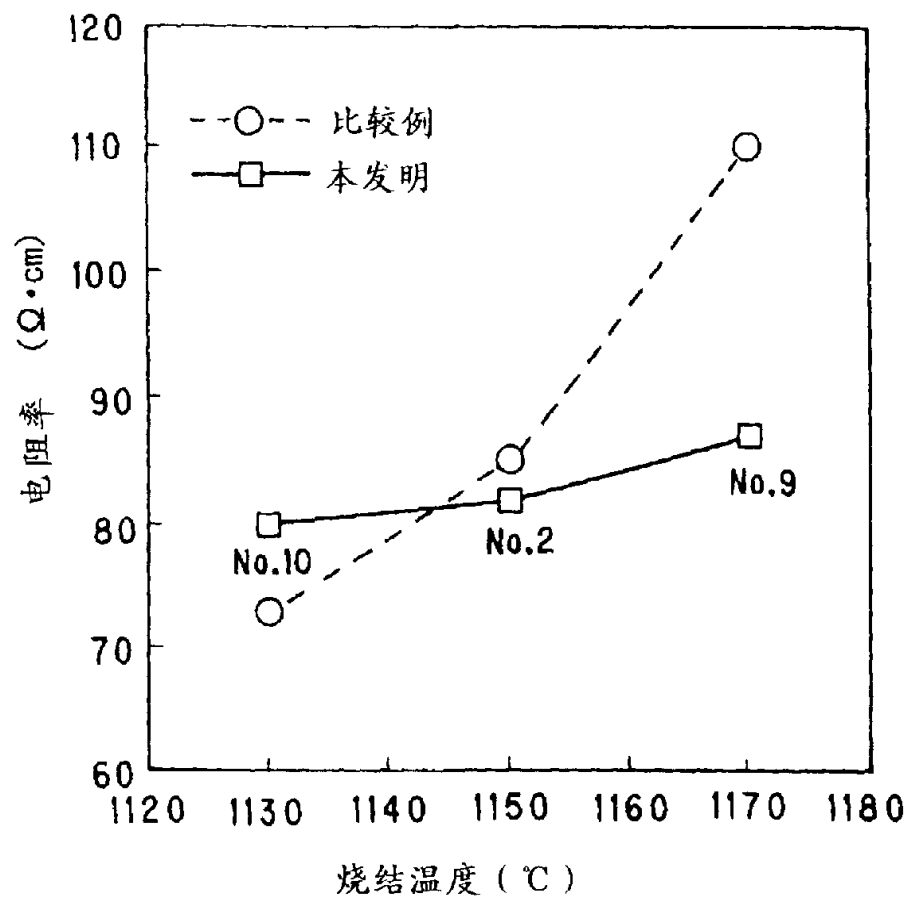


图 1