

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C04B 35/00

H01C 7/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98120933.5

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1091436C

[22] 申请日 1998.10.8

[21] 申请号 98120933.5

[30] 优先权

[32] 1997.10.8 [33] JP [31] 275809/97

[32] 1997.10.8 [33] JP [31] 275810/97

[73] 专利权人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72] 发明人 中山晃庆 石川辉伸 新见秀明

浦原良一 坂部行雄

[56] 参考文献

EP0609888 1994. 8. 10 C04B35/50

EP0635852A 1995. 1. 25 H01C7/04

EP0673675A 1995. 9. 27 B01D7/02

审查员 陈玉娥

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

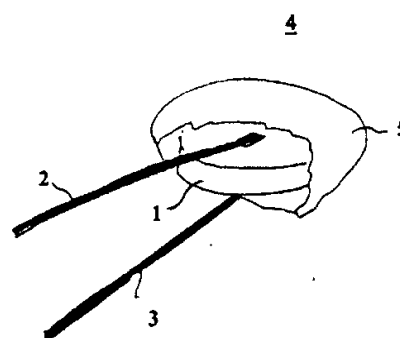
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 半导体陶瓷组合物和使用该组合物的半导体陶瓷元件

[57] 摘要

公开了一种具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷组合物,该组合物包括氧化钴 铜作为主组分,以及选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物和选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物作为副组分。通过控制添加剂的用量,可以得到室温时的电阻率约为 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 的半导体陶瓷组合物。由于在保持常规组合物特性的同时,室温电阻率能够增至常规组合物电阻率的数倍或更高,因此本发明的组合物可以广泛应用于控制强电流。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 一种具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷组合物，该组合物包括氧化钴镧作为主组分，以及选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物和选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物作为副组分，所述选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.001-30 摩尔%，所述选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.001-10 摩尔%，所述氧化钴镧的形式为 La_xCoO_3 ，其中 $0.60 \leq x \leq 0.99$ 。
2. 如权利要求 1 所述的半导体陶瓷组合物，其特征在于所述选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.1-10 摩尔%，所述选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.1-5 摩尔%。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的半导体陶瓷组合物，其特征在于所述 La_xCoO_3 中的 La 被 Pr、Nd 和 Sm 中的任一种元素部分取代。
4. 一种半导体陶瓷元件，它包括具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷和至少一对连接在所述半导体陶瓷上的电极，其中所述陶瓷包括氧化钴镧作为主组分，以及选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物和选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物作为副组分，所述选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.001-30 摩尔%，所述选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.001-10 摩尔%，所述氧化钴镧的形式为 La_xCoO_3 ，其中 $0.60 \leq x \leq 0.99$ 。
5. 如权利要求 4 所述的半导体陶瓷元件，其特征在于所述选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.1-10 摩尔%，所述选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.1-5 摩尔%。
6. 如权利要求 4 所述的半导体陶瓷元件，其特征在于所述 La_xCoO_3 中的 La 被 Pr、Nd 和 Sm 中的任一种元素部分取代。
7. 如权利要求 4-6 中任一项所述的半导体陶瓷元件，其特征在于它是用于防止骤增电流或者用于延迟电动机启动的。

说明书

半导体陶瓷组合物和使用该组合物的半导体陶瓷元件

5 本发明涉及半导体陶瓷组合物，特别是具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷组合物。本发明还涉及使用该半导体陶瓷组合物(负温度系数"NTC"热敏电阻)的半导体陶瓷元件。该元件用于例如防止电流骤增和实现电动机的软启动。

“热敏电阻”一词来源于“热敏感性电阻”，是指电阻随温度变化的元件。负温度系数热敏电阻(NTC 热敏电阻)是一种半导体陶瓷元件，其特征是电阻随温度升高而下降。常数 B 用下式定义，其中 $\rho(T)$ 是温度为 T 时的电阻率， $\rho(T_0)$ 是温度为 T_0 时的电阻率， $\ln$ 是自然对数。

$$\text{常数 } B = [\ln \rho(T_0) - \ln \rho(T)] / (1/T_0 - 1/T)$$

常数 B 越大，NTC 热敏电阻的每单位温度变化的电阻变化也越大。

15 NTC 热敏电阻包括例如在用于电子器件的电源整流电路中。该电源的整流电路具有大电容的滤波电容器。NTC 热敏电阻抑制电源刚接通时强的骤增电流流入电容器中。此后，热敏电阻通过自加热作用而使电阻值变低，因此电路处在稳定的状态下工作。NTC 热敏电阻能用来得到电路的软启动，并且用来保护大电容的整流器和电容器。

已经用含过渡金属元素的尖晶石复合氧化物作为 NTC 热敏电阻的材料。

20 对于用来防止骤增电流的理想 NTC 热敏电阻的一个要求是在高温(140-200℃)下热敏电阻的电阻值足够低。随着热敏电阻的阻值下降，在电路于稳定状态下工作时节省了电能。

为了降低热敏电阻在高温下的电阻值，高温下的常数 B 要增加。常规的 NTC 热敏电阻的常数 B 最多为 3250 K。

25 另一个要求是热敏电阻在低温下(在 -10℃ 至 +60℃ 的范围内)的电阻值不必非常高。可发现常规 NTC 热敏电阻的电阻值增加相当大，尤其是在低于 0℃ 的低温下。结果，低温下发生的电压降有时会妨碍电子器件的正常启动。为了防止低温下电阻的增加，要降低低温下的常数 B。

30 据报道，氧化钴镧(lanthanum cobalt oxide)的常数 B 与温度有关(例如见 V.G. Bhide 和 D.S. Rajoria 的 Phys. Rev. B6, [3], 1072, 1972, 等)。

本发明人早就得到了一种 NTC 热敏电阻，它能满足上述两个要求，即在室

温附近常数 B 为 3000 K 或更小, 在高温下常数 B 为 4000 K 或更大, 这可以通过向由氧化钴镧形成的主要组分中混入选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 和 Ce 的至少一种元素来完成(日本专利申请公开号 7-176406)。所得的 NTC 热敏电阻的电阻率和常数 B 与添加剂的用量成正比。这是因为添加剂在氧化

5 钴镧中用作施主以补偿氧化物中所含杂质(受主, 如 Ni、Ca 等)的电荷。因此, 如果添加剂过量混入, 那么电阻率和常数 B 在室温下会变低。

氧化钴镧的电阻率和常数 B 在室温(25 °C-140 °C)下的峰值约为 $20\Omega \cdot \text{cm}$ 和约 4700 K。通常得不到电阻率等于或大于上述值的 NTC 热敏电阻。

随着 NTC 热敏电阻的应用, 需要电阻率等于或大于上述值的电阻。虽然可

10 以通过增加 NTC 热敏电阻的容量来得到较高的电阻率, 但是增加容量与减小元件的要求是相悖的。根据热敏电阻的类型对其容量进行改进会导致生产成本的增加。

同时, 氧化钴镧的烧结能力非常差, 它的烧结密度有时不能达到 90%或更高的理论密度。迄今为止, 常规的烧结助剂(如 SiO_2)对其不起作用, 因为施主和受

15 主(以非常少量存在)之间的平衡影响了电阻-温度特性。

因此, 本发明的一个目的是提供一种半导体陶瓷组合物, 它在室温范围内的电阻率高于常规组合物在该范围内的电阻率。

本发明的另一个目的是增强所述组合物的烧结能力。

根据本发明, 提供了一种具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷组合物, 其中

20 该组合物包括氧化钴镧作为主组分, 以及选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物和选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物作为副组分。

较好的是选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.001-30%(摩尔), 选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、

25 Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.001-10%(摩尔)。

此外更好的是, 选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.1-10%(摩尔), 选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、

30 Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.1-5%(摩尔)。

上述氧化钴镧可以形式为 La_xCoO_3 ($0.60 \leq x \leq 0.99$)。

上述 La_xCoO_3 中的 La 可以用 Pr、Nd 和 Sm 中的任一种元素部分取代。

可以将 B 的氧化物加入一种具有负电阻-温度特性的陶瓷中，该陶瓷包括：
氧化钴钨作为主组分；

选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、
Th 和 P 元素的至少一种氧化物作为副组分。

5 加入 B 的氧化物能增加烧结密度。

这些组合物可用于制造 NTC 热敏电阻，它能用来防止电流骤增或者用来控制电动机以得到软启动。

图 1 是本发明 NTC 热敏电阻的部分剖面图。

以下通过实施例说明本发明的实施方案。

10

实施例 1

本实施例是使用 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 作为氧化钴钨的实施方案。

首先，称量并混合 La_xCoO_3 和 Co_3O_4 的粉末，以将钨与钴的摩尔比调节至
0.94。接着对表 1 和 2 中所示的每种添加元素以化合物(如氧化物)形式称取预定
15 量，混入经称重的粉末混合物。表 1 和 2 中所示添加元素的量是换算成元素的量。

将每种如此得到的粉末边加入纯水，边使用尼龙球的球磨湿式混合 16 小时，
然后干燥。所得混合物于 1000 °C 下煅烧 2 小时。研磨经煅烧的材料，向其中加入
3%(重量)的醋酸乙烯酯粘合剂，然后边加入纯水，边使用尼龙球的球磨再湿式
混合 16 小时。此后，将混合物干燥、粒化、压制成盘状，在空气中于 1350 °C 下
20 煅烧 2 小时，由此得到半导体陶瓷 1。然后，将铂糊(platinum paste)丝网印刷在
该半导体陶瓷的两表面上，半导体陶瓷在空气中于 1000 °C 下焙烧 2 小时，形成
外部电极 2 和 3，从而得到 NTC 热敏电阻 4(如图 1)。半导体陶瓷的表面也可任
选地用树脂层 5 涂覆以保护半导体陶瓷。也可以得到具有另一种结构的 NTC 热
敏电阻，如内含多层电极的 NTC 热敏电阻。

25 测量如此得到的 NTC 热敏电阻的电阻率 ρ 和常数 B 这些电特性。结果见表 1
和 2。在表 1 和 2 中，以 "*" 标记的样品编号表示处于本发明范围之外的热敏
电阻，其它的则是在本发明范围内的热敏电阻。电阻率 ρ 是在 25 °C 时测得的。

根据方程式(1)，此处得到的常数 B，即 $B(-10\text{ °C})$ 和 $B(140\text{ °C})$ 如下定义：

$$B(-10\text{ °C}) = [\ln\rho(-10\text{ °C}) - \ln\rho(25\text{ °C})] / [1/(-10+273.15) - 1/(25+273.15)]$$

30
$$B(140\text{ °C}) = [\ln\rho(140\text{ °C}) - \ln\rho(25\text{ °C})] / [1/(140+273.15) - 1/(25+273.15)]$$

随着常数 $B(-10\text{ °C})$ 下降，由外部温度变化感应引起的电阻值的波动范围下降，
较低温度时，电阻值之上升受到了抑制。因此，前述较低温度时电压的下降

问题得到了克服。

随着常数 $B(140\text{ }^{\circ}\text{C})$ 增加, 电阻率随温度增加而激烈下降。因此, 配备有 NTC 热敏电阻的电路一经启动, 大电流就被抑制了, 此后电路处在稳定状态下工作, 电能损耗被抑制在低水平。具有这些特性的 NTC 热敏电阻特别适宜在电路中用于抑制骤增电流的元件, 如在电源接通工作期间存在的元件, 或是有大电流流经的类似元件。

表 1

样品 编号	添加元素		添加元素		电阻率 ρ 25 $^{\circ}\text{C}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	常数 B	
	种类	量 (摩尔%)	种类	量 (摩尔%)		B (-10 $^{\circ}\text{C}$) (K)	B (140 $^{\circ}\text{C}$) (K)
*1-1	Zr	1	Fe	0	19.8	2620	4730
1-2	Zr	1	Fe	0.0005	19.8	2630	4730
1-3	Zr	1	Fe	0.001	22.6	2610	4720
1-4	Zr	1	Fe	0.01	24.9	2680	4730
1-5	Zr	1	Fe	0.1	26.2	2650	4720
1-6	Zr	1	Fe	1	28.6	2630	4720
1-7	Zr	1	Fe	10	50.3	2670	4730
1-8	Zr	1	Fe	20	76.1	2650	4720
1-9	Zr	1	Fe	30	99.4	2640	4730
1-10	Zr	1	Fe	40	139.7	2970	4210
*1-11	Zr	0	Fe	5	9.4	520	1580
1-12	Zr	0.0005	Fe	5	13.1	900	2510
1-13	Si	0.001	Fe	5	19.8	1930	4250
1-14	Mo	0.05	Fe	5	19.8	1820	4580
1-15	Sn	0.5	Fe	5	22.6	2410	4680
1-16	Sb	1	Fe	5	24.9	1970	4460
1-17	Te	1	Fe	5	26.2	2630	4530
1-18	Hf	5	Fe	5	19.6	2260	4310
1-19	Ta	5	Fe	5	18.9	2100	4320
1-20	W	10	Fe	5	15.4	2000	4120
1-21	Ce	10	Fe	5	16.1	2090	4200
1-22	Zr	20	Fe	5	12.4	800	1790

表 2

样品 编号	添加元素		添加元素		电阻率 ρ 25 °C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	常数 B	
	种类	量 (摩尔%)	种类	量 (摩尔%)		B (-10 °C) (K)	B (140 °C) (K)
1-23	Zr	1	Fe Al	0.5 0.5	28.6	2630	4720
1-24	Si	1	Fe Al	1 5	27.3	2570	4550
1-25	Mo	0.5	Fe Al	5 5	50.3	2810	4430
1-26	W	0.5	Fe Al	5 10	62.4	2850	4410
1-27	Zr Ce	0.5 05	Fe Al	15 5	72.0	2730	4500
1-28	W Ce	0.05 1	Fe Al	10 5	67.9	2590	4620

由表 1 和 2 可见, 在含有 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 作为主组分, 以及选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物和选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 和 Ce 元素的至少一种氧化物作为副组分的半导体陶瓷组合物中, 得到了负电阻-温度特性, 电阻率 ρ 在室温下范围较宽, 同时常数 B 在-10 °C 和 140 °C 时的波动被限制在一定的范围内。

特别地, 如果选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的含量换算成元素, 为 0.001%(摩尔)或更多时, 能够得到添加元素的显著效果, 得到室温下增加的电阻率。此外, 如果含量为 30%(摩尔)或更低, 则室温下的电阻率会降至 $100\Omega \cdot \text{cm}$ 以下, 常数 B 在高温下保持高值, 较好的是使得电阻值在高温下有足够的下降。

尤其是如果选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.001-30%(摩尔), 并且选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 和 Ce 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.001-10%(摩尔)时, 可以得到优良的结果: B(-10 °C)为 1820-2850 K, B(140 °C)为 4120-4730 K, $\rho(25\text{ °C})$ 为 $15.4\text{--}99.4\Omega \cdot \text{cm}$ 。

此外, 如果选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为

0.01-10%(摩尔), 并且选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 和 Ce 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素, 为 0.1-5%(摩尔)时, $B(-10^{\circ}\text{C})$ 为 1970-2810 K, $B(140^{\circ}\text{C})$ 为 4310-4730 K, $\rho(25^{\circ}\text{C})$ 为 $18.9-50.3 \Omega \cdot \text{cm}$. 由此得到常数 B 的变化被进一步限制的半导体陶瓷组合物, 尽管电阻率 ρ 的波动范围变窄了。

此外, 通过使用由 La_xCoO_3 表示的组合物作为氧化钴镧, 也可以得到与本实施例中所得相同的效果。

特别是使用 La_xCoO_3 (其中, $0.60 \leq x \leq 0.99$) 时, 常数 B 在高温下增至 3000 K 或更高, 由此显著地降低了升高温度时的电阻。

而且, 使用 Nb、Mn、Th 或 P 来代替以上实施例中所用的 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 或 Ce, 也可以得到相同的效果。

实施例 2

$\text{La}_{0.85}\text{Pr}_{0.09}\text{CoO}_3$ 可以用作氧化钴镧。

首先, 称量并混合 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 和 Co_3O_4 的粉末, 以将 La:Co 和 Pr:Co 的摩尔比分别调节至 0.85 和 0.09. 接着称取预定量的化合物(如氧化物), 如表 3 所示的每种添加元素, 混入经称重的粉末混合物。表 3 中所示的添加元素的量是换算成元素的量。

将每种如此得到的粉末边加入纯水, 边使用尼龙球的球磨湿式混合 16 小时, 然后干燥。所得的混合物于 1000°C 下煅烧 2 小时。煅烧后的材料, 按实施例 1 中相同的方式处理, 由此得到 NTC 热敏电阻。

用实施例 1 中相同的方式测量如此得到的 NTC 热敏电阻的电阻率 ρ 和常数 B。

结果见表 3。

样品 编号	添加元素		添加元素		电阻率 ρ 25 °C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	常数 B	
	种类	量 (摩尔%)	种类	量 (摩尔%)		B (-10 °C) (K)	B (140 °C) (K)
2-1	Zr	1	Fe Al	0.5 0.5	29.1	2550	4620
2-2	Si	1	Fe Al	1 5	27.0	2590	4440
2-3	Mo	0.5	Fe Al	5 5	48.7	2630	4460
2-4	W	0.5	Fe Al	5 10	65.0	2790	4450
2-5	Zr Ce	0.5 0.5	Fe Al	15 5	72.3	2740	4510
2-6	W Ce	0.05 1	Fe Al	10 5	65.7	2580	4560

由表 3 可见, 在含有 $\text{La}_{0.85}\text{Pr}_{0.09}\text{CoO}_3$ 作为氧化钴镧的半导体陶瓷组合物中, 与实施例 1 中所示 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 的情况相同, 得到了负电阻-温度特性, 其电阻率 ρ 5 在室温下范围宽广, 同时限制了常数 B 在-10 °C 和 140 °C 时的波动。

实施例 3

$\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.09}\text{CoO}_3$ 可以用作氧化钴镧。

首先, 称量并混合 La_2O_3 、 Nd_2O_3 和 Co_3O_4 的粉末, 以将 La:Co 和 Nd:Co 的 10 摩尔比分别调节至 0.85 和 0.09。接着称取预定量的化合物(如氧化物), 如表 4 所示的每种元素, 混入经称重的粉末混合物。表 4 中所示的添加元素的量是换算成元素的量。

将每种如此得到的粉末边加入纯水, 边使用尼龙球的球磨湿式混合 16 小时, 然后干燥。所得混合物于 1000 °C 下煅烧 2 小时。煅烧后的材料, 按实施例 1 中 15 相同的方式处理, 由此得到 NTC 热敏电阻。

用实施例 1 中相同的方式测量如此得到的 NTC 热敏电阻的电阻率 ρ 和常数 B。结果见表 4。

表 4

样品 编号	添加元素		添加元素		电阻率 ρ 25 °C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	常数 B	
	种类	量 (摩尔%)	种类	量 (摩尔%)		B (-10 °C) (K)	B (140 °C) (K)
3-1	Zr	1	Fe Al	0.5 0.5	28.5	2650	4700
3-2	Si	1	Fe Al	1 5	24.9	2690	4560
3-3	Mo	0.5	Fe Al	5 5	55.1	2830	4490
3-4	W	0.5	Fe Al	5 10	60.0	2810	4500
3-5	Zr	0.5	Fe	15	76.4	2700	4510
	Ce	0.5	Al	5			
3-6	W	0.05	Fe	10	66.0	2620	4630
	Ce	1	Al	5			

由表 4 可见, 在含有 $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.09}\text{CoO}_3$ 作为氧化钴镧的半导体陶瓷组合物中, 与实施例 1 中所示 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 的情况相同, 得到了负电阻-温度特性, 其电阻率 ρ 在室温下范围宽广, 同时限制了常数 B 在-10 °C 和 140 °C 时的波动。

实施例 4

$\text{La}_{0.85}\text{Sm}_{0.09}\text{CoO}_3$ 可以用作氧化钴镧。

首先, 称量并混合 La_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Co_3O_4 的粉末, 以将 La:Co 和 Sm:Co 的摩尔比分别调节至 0.85 和 0.09。接着称取预定量的化合物(如氧化物), 如表 5 所示的每种元素, 混入经称重的粉末混合物。表 5 中所示的添加元素的量是换算成元素的量。

将每种如此得到的粉末边加入纯水, 边使用尼龙球的球磨湿式混合 16 小时, 然后干燥。所得混合物于 1000 °C 下煅烧 2 小时。煅烧后的材料, 按实施例 1 中相同的方式处理, 由此得到 NTC 热敏电阻。

用实施例 1 中相同的方式测量如此得到的 NTC 热敏电阻的电阻率 ρ 和常数 B。结果见表 5。

表 5

样品 编号	添加元素		添加元素		电阻率 ρ 25 °C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	常数 B	
	种类	量 (摩尔%)	种类	量 (摩尔%)		B (-10 °C) (K)	B (140 °C) (K)
4-1	Zr	1	Fe Al	0.5 0.5	25.0	2700	4650
4-2	Si	1	Fe Al	1 5	24.3	2690	4690
4-3	Mo	0.5	Fe Al	5 5	48.3	2600	4570
4-4	W	0.5	Fe Al	5 10	58.0	2870	4510
4-5	Zr Ce	0.5 0.5	Fe Al	15 5	67.9	2620	4630
4-6	W Ce	0.05 1	Fe Al	10 5	65.1	2680	4540

由表 5 可见, 在含有 $\text{La}_{0.85}\text{Sm}_{0.09}\text{CoO}_3$ 作为氧化钴镧的半导体陶瓷组合物中, 与实施例 1 中所示 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 的情况相同, 得到了负电阻-温度特性, 其电阻率 ρ 在室温下范围宽广, 同时限制了常数 B 在 -10 °C 和 140 °C 时的波动。

在上述实施例 1-4 中, 分别将 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.85}\text{Pr}_{0.09}\text{CoO}_3$ 、 $\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.09}\text{CoO}_3$ 和 $\text{La}_{0.85}\text{Sm}_{0.09}\text{CoO}_3$ 用作氧化钴镧, 但是本发明并不限于此, 被取代的 La 的量并不限于 0.09, 在用 Eu、Y 或类似元素部分取代 La 的氧化钴镧的情况下可以得到相同的结果。

以上描述清楚地表明, 通过混合作为主组分的氧化钴镧和作为副组分的选自 Fe 和 Al 元素的至少一种氧化物和选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te、Ce、Nb、Mn、Th 和 P 元素的至少一种氧化物, 能得到具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷组合物, 其室温电阻率约为 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 至 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 的任意值, 同时常数 B 保持在恒定水平。

因此, 使用半导体陶瓷组合物能够制造具有负电阻-温度特性的半导体陶瓷元件(NTC 热敏电阻元件), 它被应用于承受强的骤增电流的电路或需要强电流抑制的电路。

也就是说，如此制得的半导体陶瓷元件可以广泛用作延迟电动机启动、保护激光打印机的磁鼓、保护灯泡(如卤素灯)、以及消除器件或机器中所产生的骤增电流，它们在刚施加电压时即通过过量的电流，还消除接通电源操作时所产生的骤增电流，这些半导体陶瓷元件还可以用作温度补偿的晶体振荡器或用于温度补偿。然而，本发明并不限于这些用途。

实施例 5

通过混入 B，可以增加半导体陶瓷组合物的烧结密度。 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 利用烧结特性可以用作氧化钴钨。

10 首先，称量并混合 La_2O_3 和 Co_3O_4 的粉末，以将 La 与 Co 的摩尔比调节至 0.94。接着称取预定量的化合物(如氧化物)，如表 6 所示的每种元素，混入经称重的粉末混合物。表 6 中所示的添加元素的量是换算成元素的量。

15 将每种如此得到的粉末边加入纯水，边使用尼龙球的球磨湿式混合 16 小时，然后干燥。所得混合物于 1000°C 下煅烧 2 小时。研磨经煅烧的材料，向其中加入 3%(重量)的醋酸乙烯酯粘合剂，然后边加入纯水，边使用尼龙球的球磨再湿式混合 16 小时。此后，将混合物干燥、粒化、压制成盘状，在空气中于 1350°C 下煅烧 2 小时，由此得到半导体陶瓷。然后，将铂糊丝网印刷在半导体陶瓷的两表面上，半导体陶瓷在空气中于 1000°C 下焙烧 2 小时，形成外部电极，从而得到 NTC 热敏电阻。

20 测量如此得到的 NTC 热敏电阻的电阻率和常数 B 这些电特性。结果见表 6。在表 6 中，以 "*" 标记的样品编号表示处于本发明范围之外的热敏电阻，其它的是在本发明范围内的热敏电阻。

表 6

样品 编号	添加元素		添加元素		电阻率 ρ 25 °C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	常数 B B (140 °C) (K)	烧结密度 (克/厘米 ²)
	种类	量 (摩尔%)	种类	量 (摩尔%)			
*1-1	Zr	0.5	B	0	12.5	4730	6.2
1-2	Zr	0.5	B	0.00005	12.5	4720	6.2
1-3	Zr	0.5	B	0.0001	12.6	4720	6.9
1-4	Zr	0.5	B	0.001	12.4	4730	7.0
1-5	Zr	0.5	B	0.01	12.5	4720	7.0
1-6	Zr	0.5	B	0.1	12.5	4720	7.1
1-7	Zr	0.5	B	1	12.6	4730	7.1
1-8	Zr	0.5	B	5	12.6	4740	7.1
1-9	Zr	0.5	B	10	14.5	4330	7.1
1-10	Zr	0.5	B	20	17.6	4040	7.1
*1-11	Zr	0	B	0.1	2.3	1920	7.1
1-12	Zr	0.0005	B	0.1	5.3	3400	7.1
1-13	Si	0.001	B	0.1	9.2	4520	7.1
1-14	Mo	0.05	B	0.1	9.8	4570	7.1
1-15	Sn	0.5	B	0.1	10.1	4620	7.1
1-16	Sb	1	B	0.1	10.8	4650	7.1
1-17	Te	1	B	0.1	10.7	4650	7.1
1-18	Hf	5	B	0.1	12.1	4770	7.1
1-19	Ta	5	B	0.1	12.1	4740	7.1
1-20	W	10	B	0.1	11.1	4630	7.1
1-21	Ce	10	B	0.1	10.9	4610	7.1
1-22	Zr	20	B	0.1	5.7	3600	7.1

由表 6 可见, 在含有 $\text{La}_{0.94}\text{CoO}_3$ 作为主组分, 以及选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 和 Ce 元素的至少一种氧化物和 B 的氧化物半导体陶瓷组合中, 得到了烧结密度高的负电阻-温度特性材料, 同时限制了室温时电阻率和 140 °C 时常数 B 的波动。

如果 B 的含量换算成 B，为 0.0001%(摩尔)或更多，则能够得到添加元素的显著效果，使得烧结密度增加。此外，如果该含量为 5%(摩尔)或更低，则高温下的电阻值会有足够的下降，同时常数 B 在高温下保持高值。

尤其是如果选自 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 和 Ce 元素的至少一种氧化物的总含量换算成元素，为 0.001-10%(摩尔)，并且 B 的氧化物的含量为 0.0001-5%(摩尔)时，烧结密度会有利地增加至 6.9 或更高，同时电阻率 ρ (25 °C) 的波动被限制在 9.2-12.6，常数 B (140 °C) 被限制在 4520-4740。

此外，通过使用由 La_xCoO_3 表示的组合物作为氧化钴镧可以得到与本实施例所得相同的效果。特别是使用 La_xCoO_3 (其中， $0.60 \leq x \leq 0.99$) 时，常数 B 在高温下增至 3000 K 或更高，由此足够地降低了升高温度时的电阻值。

此外，在用 Pr、Nd、Sm、Eu、Y 或类似元素部分取代 La 的氧化钴镧的情况下，可以得到相同的效果。

而且，使用 Nb、Mn、Th 或 P 的氧化物来代替 Si、Zr、Hf、Ta、Sn、Sb、W、Mo、Te 或 Ce 的氧化物，也可以得到与本实施例所得相同的效果。

说明书附图

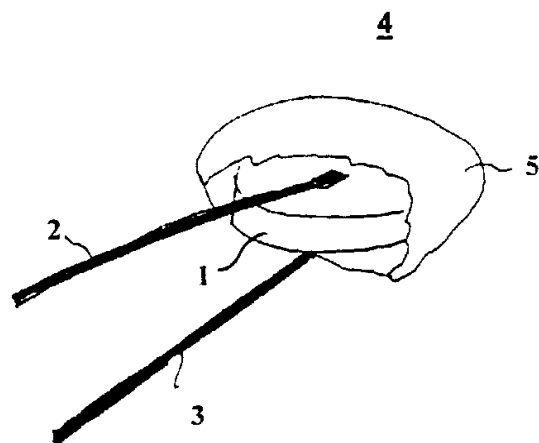


图 1