

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年10月12日 (12.10.2006)

PCT

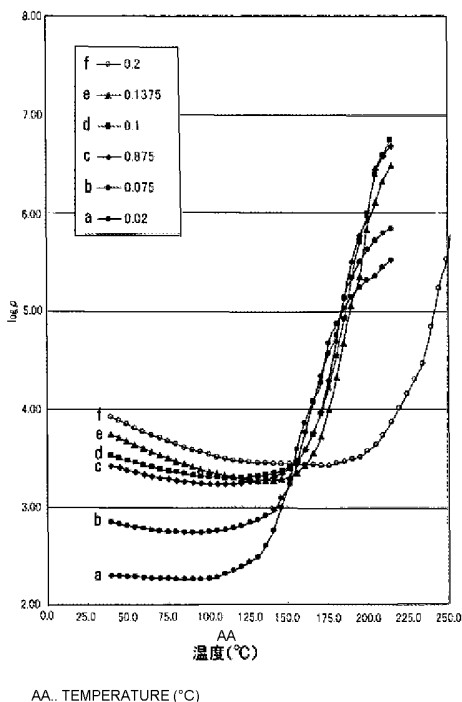
(10) 国際公開番号  
WO 2006/106910 A1

- (51) 国際特許分類:  
C04B 35/468 (2006.01) H01L 37/00 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306816
  - (22) 国際出願日: 2006年3月31日 (31.03.2006)
  - (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2005-103721 2005年3月31日 (31.03.2005) JP
  - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 NEOMAX (NEOMAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号 Osaka (JP).
  - (72) 発明者; および
  - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 島田武司 (SHIMADA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 株式会社NEOMAX 山崎製作所内 Osaka (JP). 寺尾 公一 (TERAO, Koichi) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 株式会社NEOMAX 山崎製作所内 Osaka (JP). 田路 和也 (TOJI, Kazuya) [JP/JP]; 〒6180013 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 株式会社NEOMAX 山崎製作所内 Osaka (JP).
  - (74) 代理人: 池条 重信 (IKEJYO, Shigenobu); 〒5410044 大阪府大阪市中央区伏見町3丁目3番3号芝川ビル Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR PORCELAIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 半導体磁器組成物の製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a method for producing a semiconductor porcelain composition which can shift the Currie temperature to the positive direction without the use of Pb and can produce a semiconductor porcelain composition being markedly reduced in the resistivity at room temperature, and a method for producing a semiconductor porcelain composition which can impart uniform characteristics also to the interior of a material with no complicated heat treatment even if the material has a shape of a relatively great thickness. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A method for producing a semiconductor porcelain composition which has an empirical formula represented by  $[(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO_3$  (where R is at least one of La, Dy, Eu, Gd and Y), where x and y satisfy  $0 < x \leq 0.14$  and  $0.002 < y \leq 0.02$ , and wherein the sintering of the composition is carried out in an inert gas atmosphere having an oxygen concentration of 1% or less, and thereby, the resistivity at room temperature can be remarkably reduced and uniform characteristics can be imparted also to the interior of the resultant material.

(57) 要約: 【課題】 Pbを使用することなく、キュリー温度を正の方向へシフトすることができ、室温における抵抗率を大幅に低下させた半導体磁器組成物を得る製造方法、及び複雑な熱処理を行うことなく、比較的大きな厚みのある形状の材料においても、材料内部にまで均一な特性を付与することができる半導体磁器組成物の製造方法の提供。【解決手段】 組成式を $[(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x(Ba_{1-y}R_y)_{1-x}]TiO_3$ (但し、RはLa、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種)と表し、前記x、yが、 $0 < x \leq 0.14$ 、 $0.002 < y \leq 0.02$ を満足する半導体磁器組成物の製造方法において、焼結を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気で行うことにより、室温における抵抗率を大幅に低下させかつ材料内部にまで均一な特性を付与する。

WO 2006/106910 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 半導体磁器組成物の製造方法

## 技術分野

[0001] この発明は、PTCサーミスタ、PTCヒータ、PTCスイッチ、温度検知器などに用いられる、正の抵抗温度を有するとともに、室温における抵抗率を大幅に低下させ、材料内部にまで均一な特性を付与できる半導体磁器組成物の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、正のPCTRを示す材料として、 $\text{BaTiO}_3$  に様々な半導体化元素を加えた組成物が提案されている。これらの組成物は、キュリー温度が $120^\circ\text{C}$ 前後であるため、用途に応じてキュリー温度をシフトさせることが必要になる。

[0003] 例えば、 $\text{BaTiO}_3$  に $\text{SrTiO}_3$  を添加することによってキュリー温度をシフトさせることが提案されているが、この場合、キュリー温度は負の方向にのみシフトし、正の方向にはシフトしない。現在、キュリー温度を正の方向にシフトさせる添加元素として知られているのは $\text{PbTiO}_3$  だけである。しかし、 $\text{PbTiO}_3$  は環境汚染を引き起こす元素を含有するため、近年、 $\text{PbTiO}_3$  を使用しない材料が要望されている。

[0004]  $\text{BaTiO}_3$  系半導体磁器において、Pb置換による抵抗温度係数の低下を防止するとともに、電圧依存性を小さくし、生産性や信頼性を向上させることを目的として、 $\text{BaTiO}_3$  のBaの一部をBi-Naで置換した $\text{Ba}_{1-2x}(\text{BiNa})_x\text{TiO}_3$  なる構造において、 $x$ を $0 < x \leq 0.15$ の範囲とした組成物にNb、Taまたは希土類元素のいずれか一種または一種以上を加えて窒素中で焼結した後酸化性雰囲気中で熱処理する $\text{BaTiO}_3$  系半導体磁器の製造方法が提案されている(特許文献1)。

特許文献1:特開昭56-169301号公報

[0005] Baの一部をBi-Naで置換した系において、組成物の原子価制御を行う場合、3価の陽イオンを半導体化元素として添加すると半導体化の効果が1価のNaイオンの存在のために低下し、室温における抵抗率が高くなるという問題がある。特許文献1には、実施例として、 $\text{Ba}_{1-2x}(\text{BiNa})_x\text{TiO}_3$  ( $0 < x \leq 0.15$ )に、半導体元素として、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  を0.1モル%添加した組成物が開示されているが、PTC用途として十分な半導体化を実現できる

添加量ではない。

[0006] 上述した材料において、その抵抗値は粒界のショットキー障壁に起因すると考えられている。このショットキー障壁をコントロールする手段として、粒界の酸化・還元処理が提案されており、一般的に酸素中で酸化処理を行った材料で高いPTC特性が得られることが報告されている(非特許文献1)。また、その熱処理における処理速度も特性に影響を与えることも報告されており(非特許文献2)、材料の熱処理が非常に複雑になっているという問題がある。

非特許文献1:チタバリ研究会資料XVII-95-659(1968)

非特許文献2:J. Am.Ceram. Soc. 48, 81 (1965)

[0007] また、上記熱処理によれば、比較的小さな形状であれば、熱処理による効果が材料内部にまで均一に作用させることができるが、PTCヒータなどの用途へ応用される比較的大きな形状(厚みのある形状)の場合は、材料内部にまで均一なPTC特性を持たせることが困難であるという問題がある。

#### 発明の開示

[0008] この発明は、上述した従来の問題を解決し、Pbを使用することなく、キュリー温度を正の方向へシフトすることができるとともに、室温における抵抗率を大幅に低下させた半導体磁器組成物を得るための製造方法の提供を目的とする。

[0009] また、この発明は、複雑な熱処理を行うことなく、比較的大きな、厚みのある形状の材料においても、材料内部にまで均一な特性を付与することができる半導体磁器組成物の製造方法の提供を目的とする。

[0010] 発明者らは、 $\text{BaTiO}_3$ 系半導体磁器組成物において、Baの一部をBi-Naによって置換した場合の原子価制御に着目し、最適な原子価制御を行うための添加元素の含有量について鋭意研究の結果、Baを特定量のR元素で置換することにより、最適な原子価制御ができ、室温における抵抗率を大幅に低下させることができることを知見した。

[0011] また、発明者らは、上記半導体磁器組成物の製造方法について研究の結果、上記組成物の焼結を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気で行うことにより、組成物内部にまで均一なPTC特性を付与することができるとともに、複雑な雰囲気管理、処理速

度などを行うことなく、優れた特性を有する半導体磁器組成物が得られることを知見し、この発明を完成した。

[0012] この発明による半導体磁器組成物の製造方法は、組成式を $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_y)]_3 \text{TiO}_3$  (但し、RはLa、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種)と表し、前記x、yが、 $0 < x \leq 0.14$ 、 $0.002 < y \leq 0.02$ を満足する半導体磁器組成物の製造方法であって、焼結を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気で行うことを特徴とする。

[0013] また、この発明は、上記構成の半導体磁器組成物の製造方法において、酸素濃度が10ppm以下であることを特徴とする構成、Si酸化物を3.0mol%以下、Ca酸化物を4.0mol%以下含有することを特徴とする構成を併せて提案する。

[0014] この発明によれば、環境汚染を引き起こすPbを使用することなく、キュリー温度を上昇させることができるとともに、室温における抵抗率を大幅に低下させた半導体磁器組成物を提供することができる。

[0015] この発明によれば、比較的大きな、厚みのある形状の半導体磁器組成物においても、材料内部にまで均一な特性を付与することができる。

[0016] この発明によれば、複雑な熱処理を行う必要がないので、安価にして優れた特性を有する半導体磁器組成物を提供することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0017] この発明の特徴の一つは、Baの一部をBi-Naで置換することにより、キュリー温度を正の方向にシフトさせるとともに、該Bi-Naの置換によって乱れた原子価を最適に制御するために、Baの一部を特定量のR元素(La、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種)で置換した $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_y)]_3 \text{TiO}_3$  組成とすることにある。各組成の限定理由は以下の通りである。

[0018]  $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_y)]_3 \text{TiO}_3$  組成において、Rは、La、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種である。好ましい形態はRがLaの場合である。組成式中、xはBi+Naの成分範囲を示し、 $0 < x \leq 0.14$ が好ましい範囲である。xが0ではキュリー温度を高温側へシフトすることができず、0.14を超えると室温の抵抗率が $10^4 \Omega \text{cm}$ に近づき、PTCヒーターなどに適用することが困難となるため好ましくない。

[0019] yは、Rの成分範囲を示し、 $0.002 \leq y \leq 0.02$ が好ましい範囲である。yが0.002未満で

は組成物の原子価制御が不十分となり室温の抵抗率が大きくなる。また、 $y$ が0.02を超えると室温の抵抗率が大きくなるため好ましくない。好ましくは $0.005 \leq y \leq 0.02$ であり、室温の抵抗率をより低下することができる。なお、上記 $0.002 \leq y \leq 0.01$ はモル%表記では0.2モル%～2.0モル%となる。

- [0020] 前記 $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5-x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_y)] \text{TiO}_3$ 組成において、Si酸化物を3.0mol%以下、Ca酸化物を4.0mol%以下添加することが好ましい。Si酸化物の添加は結晶粒の異常成長を抑制するとともに抵抗率のコントロールを容易にすることができ、Ca酸化物の添加は低温での焼結性を向上させることができる。いずれも上記限定量を超えて添加すると、組成物が半導体化を示さなくなるため好ましくない。
- [0021] この発明のもう一つの特徴は、上記 $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5-x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_y)] \text{TiO}_3$ 組成物の製造方法において、焼結を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気で行うことにある。より好ましい酸素濃度は10ppmである。これにより、従来行われていた酸素雰囲気中における複雑な熱処理が不要となるとともに、比較的大きな、厚みのある形状の材料においても、材料内部にまで均一な特性を付与することができる。
- [0022] 酸素濃度が1%を超えると、材料内部にまで均一な特性を付与することができないので好ましくない。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガスなどを用いることができる。焼結に際しては、気密構造を有する焼結炉を用いることが好ましい。
- [0023] この発明による半導体磁器組成物の製造方法の一例を以下に説明する。焼結工程以外の工程については、以下に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。
- [0024] (1)主原料として $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、半導体化元素及び原子価制御元素として $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の少なくとも一種、焼結助剤として $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、さらにキュリー温度のシフターとして $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ の各粉末を準備する。
- [0025] (2)各粉末を湿式中で混合した後、乾燥する。この時、原料粉末の粒度によっては、混合と同時に粉砕を施してもよい。混合時の媒体は純水またはエタノールが好ましい。混合または粉砕後の混合粉末の平均粒径は $0.6 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましい。
- [0026] (3)混合粉末を仮焼する。仮焼温度は $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ が好ましい。仮焼時間は2時間～6時間が好ましい。仮焼雰囲気は大気中あるいは酸素中が好ましい。

- [0027] (4)仮焼後の仮焼体を微粉碎の後乾燥する。微粉碎は湿式で行うことが好ましい。粉碎時の媒体は純水またはエタノールが好ましい。微粉碎後の粉碎粉の平均粒径は $0.6 \mu\text{m} \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましい。
- [0028] (5)微粉碎後の粉碎粉を所望の成形手段によって成形する。成形前に、必要に応じて粉碎粉を造粒装置によって造粒してもよい。成形後の成形体密度は $2 \sim 3 \text{g/cm}^3$ が好ましい。
- [0029] (6)成形体を焼結する。焼結雰囲気は、上述したように、例えば不活性ガスが窒素の場合、99%以上の窒素、酸素濃度が1%以下、好ましくは10ppm以下の雰囲気中で行う。焼結温度は $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ が好ましく、焼結時間は2時間～4時間が好ましい。造粒を行った場合は、 $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で脱バインダー処理を行うことが好ましい。
- [0030] 上記の焼結工程を必須工程として含むことにより、室温における抵抗率を大幅に低下させた、 $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5-x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_{y-1-x}) ] \text{TiO}_3$ 組成を有する半導体磁器組成物を得ることができる。

### 実施例

- [0031] 主原料として $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、半導体化元素及び原子価制御元素として $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、焼結助剤として $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、さらにキュリー温度のシフターとして $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ の各粉末を準備した。各粉末を $[(\text{Bi}_{0.5} \text{Na}_{0.5-x}) (\text{Ba}_{1-y} \text{R}_{y-1-x}) ] \text{TiO}_3$ 組成となるように、表1に示す如く配合し、エタノール中で混合した後乾燥し、平均粒径 $9.0 \mu\text{m}$ 程度の混合粉を得た。
- [0032] 上記混合粉を大気中で $1000^\circ\text{C}$ で4時間仮焼し、得られた仮焼粉を湿式粉碎により平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ に粉碎した後、粉碎粉を乾燥させた。次いで、乾燥粉にPVAを添加、混合した後、造粒装置によって造粒した。得られた造粒粉を一軸プレス装置で成形し、寸法 $28.5\text{mm} \times 28.5\text{mm} \times$ 厚み $0.7\text{mm} \sim 18\text{mm}$ 、成形密度 $2.5 \sim 3.5 \text{g/cm}^3$ の成形体を得た。
- [0033] 上記成形体を $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で脱バインダー後、表1に示す酸素濃度を有する窒素雰囲気中において、各組成に応じて $1280 \sim 1380^\circ\text{C}$ で4時間焼結し、寸法 $23.0\text{mm} \times 23.0\text{mm} \times$ 厚み $0.5\text{mm} \sim 15\text{mm}$ 、焼結密度 $5.5 \text{g/cm}^3$ の焼結体を得た。得られた焼結体を $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ の板状に加工(但し、焼結体の厚みが $1\text{mm}$ 以下の場合を除く)

し、試験片を得た。

[0034] 各試験片を抵抗測定器で室温から270°Cまでの範囲で抵抗値の温度変化を測定した。測定結果を表1に示す。表1において、試料番号52はRとしてDyを用いた例、試料番号53はRとしてEuを用いた例、試料番号54はRとしてGdを用いた例、試料番号55はRとしてYを用いた例である。

[0035] また、表1において、試料番号の横に\*印を付したものは比較例である。図1は $[(\text{Bi}_{0.5-x}\text{Na}_x)(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_y)]\text{TiO}_3$ 組成において、yを0.006とし、xの値を0.02(黒丸a)、0.075(黒丸b)、0.875(黒菱形c)、0.1(黒四角d)、0.1375(黒三角e)、0.2(白丸f)とした場合の、抵抗率の温度変化を示すグラフである。

[0036] 表1及び図1から明らかなように、この発明の実施例により得られた半導体磁器組成物は、Pbを使用することなく、キュリー温度を上昇させることができるとともに、室温における抵抗率を大幅に低下させることができる。

[0037] また、表1又は図1から明らかなように、xが $0 < x \leq 0.14$ の範囲、yが $0.002 < y \leq 0.02$ の範囲で良好な特性が得られている。

[0038] さらに、表1から明らかなように、酸素濃度が1%以下の雰囲気中で焼結した場合に、良好な特性が得られており、また、厚み15mmの比較的大きな材料でも、良好な特性が得られていることが分かる。これは、焼結を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気中で行ったことにより、材料内部にまで均一な特性を付与することができたからである。

[0039] [表1]

No.	x	y	SiO <sub>2</sub> (mol%)	CaO (mol%)	$\rho_{30}$ ( $\Omega$ cm)	Tc (°C)	焼結体厚み (mm)	酸素濃度 (ppm,%)
1*	0	0	1	1.9	絶縁物	-	4.0	9ppm
2*	0	0.005	1	1.9	10127	110	4.0	9ppm
3	0.02	0.002	1	1.9	320	132	4.0	9ppm
4	0.02	0.005	1	1.9	288	132	4.0	9ppm
5	0.02	0.008	1	1.9	246	132	4.0	9ppm
6	0.02	0.02	1	1.9	228	134	4.0	9ppm
7	0.075	0.002	1	1.9	666	161	4.0	9ppm
8	0.075	0.005	1	1.9	545	162	4.0	9ppm
9	0.075	0.008	1	1.9	439	161	4.0	9ppm
10	0.075	0.02	1	1.9	387	162	4.0	9ppm
11	0.0875	0.002	1	1.9	2601	170	4.0	9ppm
12	0.0875	0.005	1	1.9	2556	170	4.0	9ppm
13	0.0875	0.008	1	1.9	2421	171	4.0	9ppm
14	0.0875	0.02	1	1.9	2132	173	4.0	9ppm
15	0.1	0.002	1	1.9	3109	170	4.0	9ppm
16	0.1	0.005	1	1.9	3003	170	4.0	9ppm
17	0.1	0.008	1	1.9	2985	171	4.0	9ppm
18	0.1	0.02	1	1.9	2867	173	4.0	9ppm
19	0.1375	0.002	1	1.9	5006	170	4.0	9ppm
20	0.1375	0.005	1	1.9	4911	170	4.0	9ppm
21	0.1375	0.008	1	1.9	4827	171	4.0	9ppm
22	0.1375	0.02	1	1.9	4695	173	4.0	9ppm
23*	0.2	0.002	1	1.9	8323	230	4.0	9ppm
24*	0.2	0.005	1	1.9	8122	231	4.0	9ppm
25*	0.2	0.008	1	1.9	7834	234	4.0	9ppm
26*	0.2	0.02	1	1.9	7619	236	4.0	9ppm
27	0.0875	0.002	1	1.9	1532	173	0.5	9ppm
28	0.0875	0.002	1	1.9	2285	173	8.0	9ppm
29	0.0875	0.002	1	1.9	2331	173	12.0	9ppm
30	0.0875	0.002	1	1.9	2894	173	15.0	9ppm
31	0.0875	0.002	1	1.9	2761	171	4.0	100ppm
32	0.0875	0.002	1	1.9	2947	171	4.0	1%
33*	0.0875	0.002	1	1.9	72	156	0.5	3%
34*	0.02	0.002	1	1.9	7134	142	4.0	3%
35*	0.02	0.02	1	1.9	4309	144	4.0	3%
36*	0.075	0.002	1	1.9	10023	159	4.0	3%
37*	0.075	0.02	1	1.9	8209	159	4.0	3%
38*	0.0875	0.002	1	1.9	34297	171	4.0	3%
39*	0.0875	0.02	1	1.9	12224	170	4.0	3%
40*	0.1	0.002	1	1.9	測定不能	170	4.0	3%
41*	0.1	0.02	1	1.9	198563	決定不可	4.0	3%
42*	0.1375	0.002	1	1.9	測定不能		4.0	3%
43*	0.1375	0.02	1	1.9	測定不能		4.0	3%
44*	0.2	0.002	1	1.9	測定不能		4.0	3%
45*	0.2	0.02	1	1.9	測定不能		4.0	3%
46*	0.25	0.002	1	1.9	測定不能		4.0	9ppm
47*	0.0875	0.025	1	1.9	43285	160	4.0	9ppm
48	0.0875	0.005	0	0	61	161	4.0	9ppm
49	0.0875	0.005	0	1	102	159	4.0	9ppm
50	0.0875	0.005	1	0	92	161	4.0	9ppm
51	0.0875	0.005	0.5	1.9	84	160	4.0	9ppm
52	0.0875	0.005	1	1.9	108	156	4.0	9ppm
53	0.0875	0.005	1	1.9	62	166	4.0	9ppm
54	0.0875	0.005	1	1.9	82	155	4.0	9ppm
55	0.0875	0.005	1	1.9	76	161	4.0	9ppm

### 産業上の利用可能性

[0040] この発明により得られる半導体磁器組成物は、PTCサーミスタ、PTCヒータ、PTCスイッチ、温度検知器などの材料として最適である。

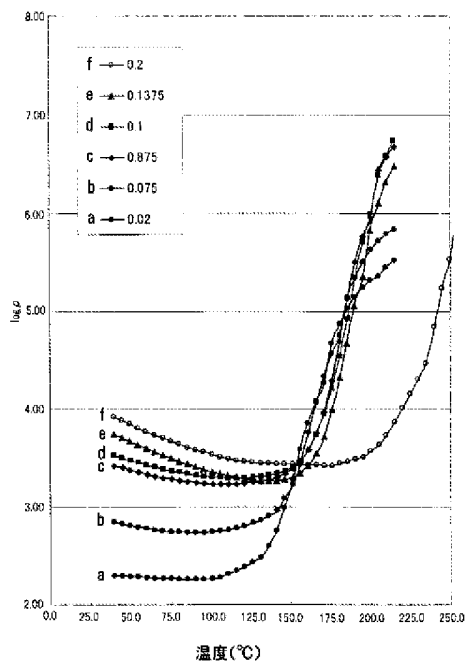
### 図面の簡単な説明

[0041] [図1]この発明による半導体磁器組成物の抵抗率の温度変化を示すグラフである。

## 請求の範囲

- [1] 組成式を $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5-x}) (\text{Ba}_{1-y}\text{R}_y)]\text{TiO}_3$  (但し、RはLa、Dy、Eu、Gd、Yの少なくとも一種) と表し、前記x、yが、 $0 < x \leq 0.14$ 、 $0.002 < y \leq 0.02$ を満足する半導体磁器組成物の製造方法であって、焼結を酸素濃度1%以下の不活性ガス雰囲気で行う半導体磁器組成物の製造方法。
- [2] 酸素濃度が10ppm以下である請求項1に記載の半導体磁器組成物の製造方法。
- [3] Si酸化物を3.0mol%以下、Ca酸化物を4.0mol%以下含有する請求項1に記載の半導体磁器組成物の製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/306816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
**C04B35/468** (2006.01) , **H01L37/00** (2006.01)

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)  
 C04B35/46-35/478, 35/49-35/493, H01L37/00-37/04

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 1996-2006  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 56-169301 A (Tohoku Kinzoku Kogyo Ltd.), 26 December, 1981 (26.12.81), Claim 1; page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 6; page 3, upper left column, lines 6 to 10 (Family: none)	1, 2 3
Y	JP 59-16303 A (Matsushita Refrigeration Co.), 27 January, 1984 (27.01.84), Page 2, upper left column, lines 9 to 17; Table 1 (Family: none)	3

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search  
 30 May, 2006 (30.05.06)

Date of mailing of the international search report  
 13 June, 2006 (13.06.06)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/306816

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 2002-160967 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claim 3; Par. Nos. [0009], [0017], [0032] & US 2002/98968 A1	1-3
P,A	JP 2005-255493 A (Kabushiki Kaisha NEOMAX), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C04B35/468(2006.01), H01L37/00(2006.01)

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.Cl. C04B35/46-35/478, 35/49-35/493, H01L37/00-37/04

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)  
 CA(STN), CAplus(STN), Science Direct

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
X Y	JP 56-169301 A (東北金属工業株式会社) 1981.12.26, 請求項 1, 第 2 頁左上欄第 11 行-右上欄第 6 行, 第 3 頁左上欄第 6-10 行 (ファミリーなし)	1, 2 3
Y	JP 59-16303 A(松下冷機株式会社)1984.01.27, 第 2 頁左上欄第 9-17 行, 第 1 表 (ファミリーなし)	3
A	JP 2002-160967 A (松下電器産業株式会社) 2002.06.04, 請求項 3, 【0009】, 【0017】, 【0032】 & US 2002/98968 A1	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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 30.05.2006	国際調査報告の発送日 13.06.2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 横山 敏志 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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 請求の範囲の番号
P, A	JP 2005-255493 A (株式会社NEOMAX) 2005.09.22, 請求項 1-5 (ファミリーなし)	1-3