I379819

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：97130738

※ 申請日期：97.8.12　　※IPC 分類：C04B 35/00 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
H01C 7/04 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

半導體陶瓷材料及NTC熱阻器

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

日商村田製作所股份有限公司

MURATA MANUFACTURING CO., LTD.

代表人：（中文/英文）

吉野　幸夫

YOSHINO, YUKIO

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國京都府長岡京市東神足一丁目10番1號

10-1, HIGASHIKOTARI 1-CHOME, NAGAOKAKYO-SHI, KYOTO-FU 617-8555, JAPAN

國　籍：（中文/英文）

日本　JAPAN

三、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

三浦　忠將

MIURA, TADAMASA

國　籍：（中文/英文）

日本　JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007年08月22日；特願2007-215417

2. 專利合作條約；2008年08月06日；PCT/JP2008/064093

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有負的電阻溫度特性之半導體陶瓷材料及使用其構成之NTC熱阻器，特別係關於用以使電阻溫度特性之直線性提高之改良。

【先前技術】

NTC熱阻器具有在常溫下電阻高，在高溫下電阻變低之負的電阻溫度特性，用於比如溫度感測器或溫度補償用電路等。

NTC熱阻器之負的電阻溫度特性，一般而言係非直線性。另一方面，於前述溫度感測器或溫度補償用電路等使用NTC熱阻器之情形，為對微小溫度變化靈敏度良好地反應，要求電阻溫度特性更加直線性。因此，已知先前係藉由於NTC熱阻器所插入之電路中設置IC或固定電阻，為得到所希望之電阻溫度特性而進行調整。但，若採用如此構造，將產生電路構造複雜化，成本提高之問題。

為解決如此問題，比如日本特開2003-272904號公報(專利文獻1)中係揭示一種NTC熱阻器，其藉由將具有負的電阻溫度特性之2種電阻器材料積層使之一體化，而使溫度特性更加直線化。與之類似之技術，比如日本特開2002-231508號公報(專利文獻2)及日本特開平2-189901號公報(專利文獻3)中亦有揭示。即，專利文獻2中揭示一種熱阻器，其藉由使彼此特性不同之熱阻器材料不反應地一體化，而等價地並聯連接第1熱阻器與第2熱阻器，於廣範圍

中電阻溫度特性為直線性。專利文獻3中揭示一種NTC熱阻器，其藉由使電阻溫度特性不同之2種以上之電阻體層積層使之一體化，而使電阻溫度特性成為直線性。

該等專利文獻1~3中所記載者，均係將具有互不相同之負的電阻溫度特性之至少2種熱阻器材料所構成之陶瓷層積層或接合，而使電阻溫度特性更加直線化。

因此，根據專利文獻1~3所記載之技術，不僅必須準備至少2種熱阻器材料，還存在選擇電阻變化成為直線性之材料並加以組合等難以調整之問題。另，因係將至少2種熱阻器材料所構成之陶瓷層接合而構成，故有因焙燒時之元素擴散或收縮率不同、線膨脹係數不同等，產生特性變化或接合面脆弱、出現裂紋等。

專利文獻1：日本特開2003-272904號公報

專利文獻2：日本特開2002-231508號公報

專利文獻3：日本特開平2-189901號公報

【發明內容】

發明所欲解決之問題

因此，本發明之目的在於提供一種無需組合2種以上材料，藉由其本身能提供直線性負的電阻溫度特性之半導體陶瓷材料、及使用其構成之NTC熱阻器。

解決問題之技術手段

本發明之半導體陶瓷材料特徵如下所述，其係由A中含有稀土類元素與鋇元素，B中含有錳元素的以$A_xB_yO_z$(其中，z係滿足A及B中所含元素之價數及由x及y之值所決定

之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示之氧化物構成，且具有負的電阻溫度特性者，為解決前述技術性問題，x=1且y=0.8~1.5時，A中鋇元素之含有比例為60~75莫耳%，x=1且y=1.7~2.3時，A中鋇元素之含有比例為50~63莫耳%。

本發明之半導體陶瓷材料中，較好的是x=1且y=0.8~1.5時，A中鋇元素之含有比例為69~72莫耳%，x=1且y=2.0~2.1時，A中鋇元素之含有比例為54~63莫耳%。

另，前述以$A_xB_yO_z$表示之氧化物，更具體而言，係以$(La_{1-\alpha}Ba_\alpha)_xMn_yO_z$(其中，z係滿足由x及y之值所決定之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示。該情形，x=1且y=0.8~1.5時，為$0.60 \leqq \alpha \leqq 0.75$，x=1且y=1.7~2.3時，為$0.50 \leqq \alpha \leqq 0.63$。

本發明之NTC熱阻器係具備陶瓷素體、及以將陶瓷素體之至少一部分夾持地彼此相對之方式形成之電極。本發明之NTC熱阻器，其特徵在於前述陶瓷素體由本發明之半導體陶瓷材料構成。

發明之效果

根據本發明之半導體陶瓷材料，可藉由其本身提供直線性負的電阻溫度特性。因此，藉由使用本發明之半導體陶瓷材料，可容易提供電阻變化直線性發生之NTC熱阻器。

本發明之半導體陶瓷材料中，$A_xB_yO_z$之A中鋇元素之含有比例，於x=1且y=0.8~1.5時，限定為69~72莫耳%，另，於x=1且y=2.0~2.1時，限定為54~63莫耳%，可使電阻變化

更加直線化。

根據本發明之NTC熱阻器，構成陶瓷素體之半導體陶瓷材料僅1種，故可避免如將2種以上陶瓷層接合構成之情形般，因焙燒時之特性變化或線膨脹係數不同等而產生裂紋等問題。另，根據本發明之NTC熱阻器，因其本身具有直線性電阻溫度特性，故電路中不需設置IC或固定電阻以調整電阻溫度特性。

【實施方式】

圖1係顯示本發明之一實施形態之NTC熱阻器1之外觀立體圖。

NTC熱阻器1具備電極11及12、以及夾於電極11及12之間之陶瓷素體20。電極11及12係由Ag、Ag-Pd、Pd、Pt或Au、或含有該等之合金構成。陶瓷素體20係由後述之本發明之半導體陶瓷材料構成。

另，圖1中係圖示圓板狀之NTC熱阻器1，但長方體狀亦可，另，具有內部電極之積層構造亦可。

構成陶瓷素體20之半導體陶瓷材料，係具有負的電阻溫度特性者，由A中含有稀土類元素與鋇元素，B中含有錳元素的以$A_xB_yO_z$(其中，z係滿足A及B中所含元素之價數及由x及y之值所決定之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示之氧化物構成。此處，x=1且y=0.8~1.5時，A中鋇元素之含有比例為60~75莫耳%，x=1且y=1.7~2.3時，A中鋇元素之含有比例為50~63莫耳%。另，關於z值，即使因氧缺陷等造成氧含量略有偏差之情形亦可得到同樣效果。

構成陶瓷素體20之半導體陶瓷材料，藉由從前述組成中選出，可使NTC熱阻器1之電阻溫度特性直線化。

構成陶瓷素體20之半導體陶瓷材料中，A中鋇元素之含有比例，進一步限定而言，x=1且y=0.8~1.5時，為69~72莫耳%，x=1且y=2.0~2.1時，為54~63莫耳%，可使電阻溫度特性之直線性更加良好，且可提高電阻變化對溫度變化之靈敏度亦將提高。

作為構成陶瓷素體20之半導體陶瓷材料，更具體之實施態樣係，使用以$(La_{1-\alpha}Ba_{\alpha})_xMn_yO_z$(其中，z係滿足由x及y之值所決定之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示之氧化物。此處，x=1且y=0.8~1.5時，為$0.60 \leqq \alpha \leqq 0.75$，x=1且y=1.7~2.3時，為$0.50 \leqq \alpha \leqq 0.63$。

下面，對為確認本發明之效果所實施之實驗例進行說明。

首先，作為初始原料，準備La_2O_3、$BaCO_3$及Mn_3O_4之各粉末，將該等於焙燒後按表1之組成比稱量、混合。然後，於該等初始原料中，添加純水與聚羧酸系分散劑，用球磨機與ZrO_2球一同混合粉碎乾燥後，於900℃下暫燒2小時，進而，用球磨機再度粉碎得到暫燒粉。

然後，在所得到之暫燒粉100重量份中，添加水40重量份及聚羧酸系分散劑2.0重量份，混合24小時後，添加丙烯系有機黏合劑25重量份、及作為可塑劑之聚氧乙烯0.75重量份，混合2小時後得到陶瓷漿料。

然後，將所得到之陶瓷漿料以刮刀成膜法成形為片狀，

乾燥後得到厚40 μm之軟質陶瓷片，焙燒後之大小為1.6 mm×1.6 mm×0.5 mm重疊壓著，切斷成長方體狀。接著，將該長方體狀之軟質陶瓷片壓著體在大氣中，350℃溫度下脫水10小時後，在大氣中1200℃溫度下焙燒2小時後，得到燒結之陶瓷素體。

然後，將含有Ag之導電性糊塗佈於前述陶瓷素體之兩主面，在800℃溫度下焙燒，藉此形成電極。由此，得到試樣1~96之各NTC熱阻器。

另一方面，除作為初始原料，代替$BaCO_3$使用$SrCO_3$外，經過與前述相同之步驟，得到試樣101~103之各NTC熱阻器。另，除作為初始原料，代替$BaCO_3$使用$CaCO_3$外，經過與前述相同之步驟，得到試樣104~109之各NTC熱阻器。

然後，對該等試樣1~96、101~103及104~109之各NTC熱阻器，求出在25~50℃溫度範圍內之電阻溫度係數$B_{25/50}$、及電阻溫度特性之線形係數R^2。

電阻溫度係數$B_{25/50}$由下述[數1]所示之算式求出，係表示電阻變化對溫度變化之靈敏度之值。即，$B_{25/50}$值越大，靈敏度越高。

[數1]

$$B_{25/50}=\frac{\ln(R_{25})-\ln(R_{50})}{1/298.15-1/323.15}$$

B_{25}：25℃之電阻值

B_{50}：50℃之電阻值

線形係數R^2由下述[數2]所示之算式求出，係表示電阻溫度特性之直線性之值。即，R^2之絕對值越接近於1，直線性就越佳。

[數2]

$$R^2=\frac{S(xy)}{\sqrt{S(xx)S(xy)}}$$

$$S(xx)=\Sigma(x_i-\bar{x})^2$$

$$S(yy)=\Sigma(y_i-\bar{y})^2$$

$$S(xy)=\Sigma(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})$$

x：溫度

y：溫度x之電阻值

如上所求得之$B_{25/50}$及R^2如表1至表5中所示。

[表1]

試樣編號	La 莫耳	Ba 莫耳	Mn 莫耳	$B_{25/50}$ K	R^2
1*	0.30	0.70	0.65	5523	0.293
2*	0.30	0.70	0.75	919	0.453
3	0.30	0.70	0.80	1005	0.992
4	0.30	0.70	0.82	1054	0.990
5	0.30	0.70	0.84	1123	0.990
6	0.30	0.70	0.86	1050	1.000
7	0.30	0.70	0.88	1511	0.998
8	0.30	0.70	0.90	1552	0.996
9	0.30	0.70	0.92	1493	0.996
10	0.30	0.70	0.94	1573	0.996
11	0.30	0.70	0.96	1527	0.996
12	0.30	0.70	0.98	1428	0.998

13	0.30	0.70	1.00	1208	0.998
14	0.30	0.70	1.10	1074	0.986
15	0.30	0.70	1.20	977	0.994
16	0.30	0.70	1.30	989	0.996
17	0.30	0.70	1.40	1037	0.998
18	0.30	0.70	1.50	1156	0.991
19*	0.30	0.70	1.60	1246	0.974
20*	0.50	0.50	1.00	412	0.955
21	0.40	0.60	1.00	766	0.980
22	0.36	0.64	1.00	945	0.993
23	0.33	0.67	1.00	931	0.995
24	0.31	0.69	1.00	1050	0.999
25	0.30	0.70	1.00	1208	0.999
26	0.29	0.71	1.00	1120	0.999
27	0.28	0.72	1.00	1110	0.999
28	0.27	0.73	1.00	1600	0.981
29*	0.20	0.80	1.00	2285	0.856

[表 2]

試樣編號	La 莫耳	Ba 莫耳	Mn 莫耳	$B_{25/50}$ K	R^2
30*	0.50	0.50	0.90	677	0.979
31	0.40	0.60	0.90	844	0.990
32	0.37	0.63	0.90	952	0.993
33	0.34	0.66	0.90	1228	0.989
34	0.31	0.69	0.90	1358	0.995
35	0.30	0.70	0.90	1552	0.998
36	0.28	0.72	0.90	1811	0.998
37	0.25	0.75	0.90	3831	0.981
38*	0.22	0.78	0.90	3075	0.928
39*	0.19	0.81	0.90	2991	0.926

40*	0.50	0.50	0.80	589	0.892
41	0.40	0.60	0.80	955	0.987
42	0.37	0.63	0.80	1247	0.989
43	0.31	0.69	0.80	1344	0.996
44	0.28	0.72	0.80	2170	0.991
45	0.25	0.75	0.80	1249	0.989
46*	0.22	0.78	0.80	1732	0.959
47*	0.19	0.81	0.80	3004	0.918
48	0.35	0.65	1.10	643	0.981
49	0.35	0.65	1.20	702	0.985
50	0.35	0.65	1.30	822	0.988
51	0.35	0.65	1.40	779	0.992
52	0.35	0.65	1.50	1005	0.983
53	0.25	0.75	1.00	1674	0.980
54	0.25	0.75	1.10	1044	0.982
55	0.25	0.75	1.20	1122	0.985
56	0.25	0.75	1.30	1201	0.987
57	0.25	0.75	1.40	1156	0.989
58	0.25	0.75	1.50	1302	0.983

[表 3]

試樣編號	La	Ba	Mn	$B_{25/50}$	R^2
	莫耳	莫耳	莫耳	K	
59*	0.60	0.40	2.00	619	0.956
60	0.50	0.50	2.00	657	0.980
61	0.46	0.54	2.00	1028	0.999
62	0.43	0.57	2.00	1036	0.999
63	0.40	0.60	2.00	1135	0.993
64	0.37	0.63	2.00	973	1.000
65*	0.34	0.66	2.00	1270	0.978
66*	0.30	0.70	2.00	2069	0.872

67*	0.50	0.50	1.50	420	0.969
68*	0.50	0.50	1.70	485	0.980
69	0.50	0.50	1.90	526	0.982
70	0.50	0.50	2.10	638	0.984
71	0.50	0.50	2.30	704	0.983
72*	0.50	0.50	2.40	522	0.965
73*	0.45	0.55	1.60	492	0.974
74	0.45	0.55	1.70	567	0.981
75	0.45	0.55	1.90	718	0.988
76	0.45	0.55	2.10	1009	0.992
77	0.45	0.55	2.30	771	0.991
78*	0.45	0.55	2.40	654	0.978
79*	0.40	0.60	1.50	559	0.976
80*	0.40	0.60	1.60	582	0.979
81	0.40	0.60	1.70	673	0.989
82	0.40	0.60	1.90	892	0.997
83	0.40	0.60	2.10	1120	1.000
84	0.40	0.60	2.20	932	0.999
85	0.40	0.60	2.30	852	1.000
86*	0.40	0.60	2.40	772	0.977
87*	0.40	0.60	2.50	632	0.970
88*	0.37	0.63	1.50	370	0.972
89*	0.37	0.63	1.60	381	0.979
90	0.37	0.63	1.70	474	0.989
91	0.37	0.63	1.90	698	0.997
92	0.37	0.63	2.10	1017	1.000
93	0.37	0.63	2.20	724	0.999
94	0.37	0.63	2.30	657	1.000
95*	0.37	0.63	2.40	575	0.979
96*	0.37	0.63	2.50	439	0.971

[表 4]

試樣編號	La 莫耳	Sr 莫耳	Mn 莫耳	$B_{25/50}$ K	R^2
101*	0.40	0.60	1.00	1044	0.934
102*	0.30	0.70	1.00	1166	0.949
103*	0.20	0.80	1.00	1222	0.932

[表 5]

試樣編號	La 莫耳	Ca 莫耳	Mn 莫耳	$B_{25/50}$ K	R^2
104*	0.24	0.76	1.00	20	0.972
105*	0.30	0.70	1.00	324	0.960
106*	0.36	0.64	1.00	359	0.955
107*	0.42	0.58	1.00	345	0.966
108*	0.48	0.52	1.00	499	0.964
109*	0.54	0.46	1.00	538	0.962

表1至表5中，試樣編號帶*者係本發明之範圍外者。本發明之範圍外之試樣1、2、19、20、29、30、38~40、46、47、59、65~68、72、73、78~80、86~89、95、96及101~109中，R^2之絕對值不足0.98，電阻溫度特性之直線性不佳。

與之相對，本發明範圍內之試樣3~18、21~28、31~37、41~45、48~58、60~64、69~71、74~77、81~85及90~94中，可知由於Mn為0.8~1.5莫耳時，Ba在0.60~0.75之範圍內，Mn為1.7~2.3莫耳時，Ba在0.50~0.63之範圍內，故R^2之絕對值顯示0.98以上之值，電阻溫度特性呈現良好直線性。

此外，根據Mn為0.8~1.5莫耳時，Ba在0.69~0.72莫耳之範圍內之試樣3~18、24~27、34~36、43及44，以及Mn為

2.0~2.1莫耳時，Ba在0.54~0.63莫耳之範圍內之試樣61~64、76、83及92，可知R^2之絕對值顯示0.99以上之值，電阻溫度特性呈現更佳之直線性。此外，根據該等試樣3~18、24~27、34~36、43及44、以及61~64、76、83及92，可知$B_{25/50}$顯示970K以上之值，電阻變化對溫度變化之靈敏度提高。

圖2係顯示藉由本發明對於NTC熱阻器之電阻溫度特性之改善效果，表1所示之本發明範圍內之試樣25與本發明之範圍外之試樣102之比較圖。圖2中，縱軸係表示各溫度下之電阻值除以0℃下之電阻值之值，橫軸係表示溫度。從圖2可知，根據本發明範圍內之試樣25，與本發明範圍外之試樣102相比，電阻變化之直線性大幅改善。

【圖式簡單說明】

圖1係顯示本發明之一實施形態之NTC熱阻器1之外觀立體圖。

圖2係藉由本發明對於NTC熱阻器之電阻溫度特性之改善效果之示意圖。

【主要元件符號說明】

1	NTC熱阻器
11、12	電極
20	陶瓷素體

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種半導體陶瓷材料及NTC熱阻器，其無需依賴2種以上材料組合，只須採用1種半導體陶瓷材料，即可提供電阻溫度特性之直線性優良之NTC熱阻器。作為構成NTC熱阻器(1)所具備之陶瓷素體(20)之具有負的電阻溫度特性之半導體陶瓷材料，係使用由$(La_{1-\alpha}Ba_{\alpha})_xMn_yO_z$(其中，z係滿足由x及y之值所決定之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示之氧化物所構成者。前述式中，x=1且y=0.8~1.5時，為$0.60 \leqq \alpha \leqq 0.75$，x=1且y=1.7~2.3時，為$0.50 \leqq \alpha \leqq 0.63$。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種半導體陶瓷材料，其係由A中含有稀土類元素與鋇元素，B中含有錳元素的以$A_xB_yO_z$(其中，z係滿足A及B中所含元素之價數及由x及y之值所決定之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示之氧化物所構成，且具有負的電阻溫度特性者，且

x=1且y=0.8~1.5時，A中鋇元素之含有比例為60~75莫耳%；

x=1且y=1.7~2.3時，A中鋇元素之含有比例為50~63莫耳%。

2. 如請求項1之半導體陶瓷材料，其中x=1且y=0.8~1.5時，A中鋇元素之含有比例為69~72莫耳%；

x=1且y=2.0~2.1時，A中鋇元素之含有比例為54~63莫耳%。

3. 如請求項1之半導體陶瓷材料，其中前述以$A_xB_yO_z$表示之氧化物，係以$(La_{1-\alpha}Ba_\alpha)_xMn_yO_z$(其中，z係滿足由x及y之值所決定之作為陶瓷之電中性條件之數值)表示，且

x=1且y=0.8~1.5時，為$0.60 \leqq \alpha \leqq 0.75$；

x=1且y=1.7~2.3時，為$0.50 \leqq \alpha \leqq 0.63$。

4. 一種NTC熱阻器，其係具備陶瓷素體、及以將前述陶瓷素體之至少一部分夾持地彼此相對之方式形成之電極者；

前述陶瓷素體係由請求項1至3中任一項之半導體陶瓷材料所構成。

十一、圖式：

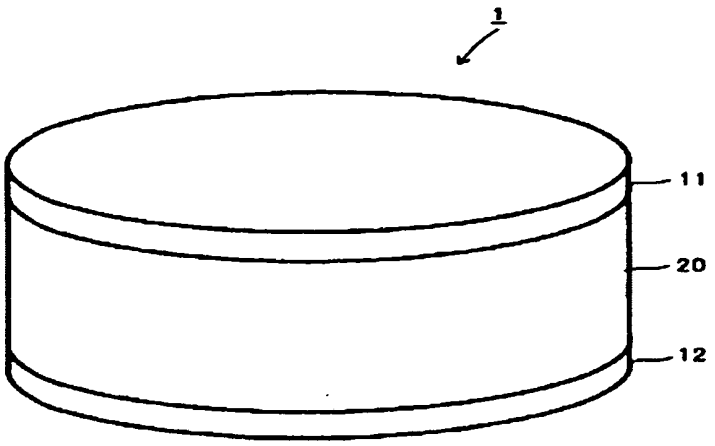


圖 1

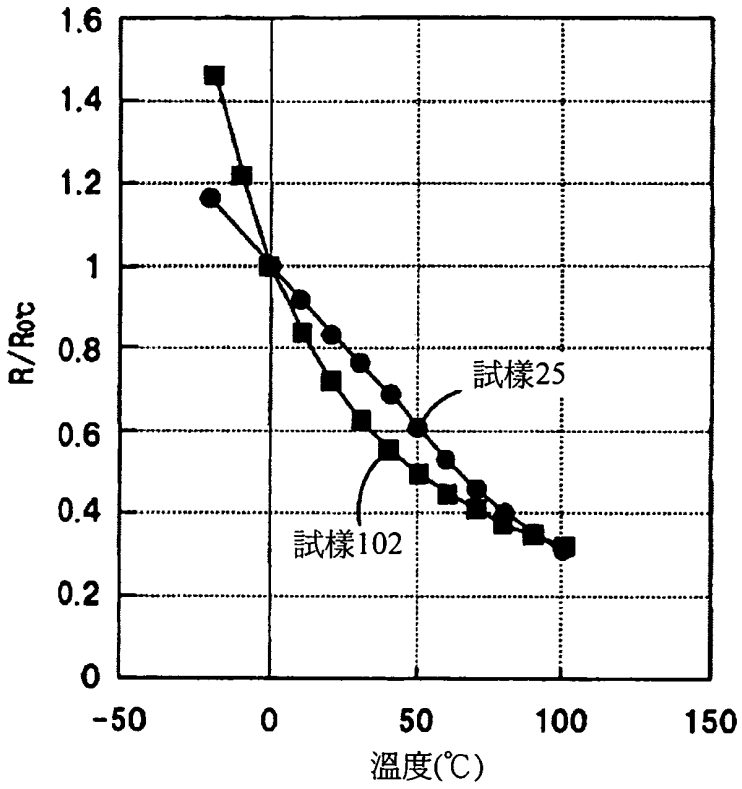


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)