



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102290175 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201110136821. 4

(22) 申请日 2006. 02. 06

(30) 优先权数据

2005-032339 2005. 02. 08 JP

(62) 分案原申请数据

200680004097. 7 2006. 02. 06

(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 三浦忠将 绳井伸一郎

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 冯雅

(51) Int. Cl.

H01C 7/04 (2006. 01)

C04B 35/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1128393 A, 1996. 08. 07, 全文.

JP 昭 63-315555 A, 1988. 12. 23, 说明书第 1 页左下栏第 5 行 - 说明书第 2 页右下栏.

JP 昭 63-315550 A, 1988. 12. 23, 说明书第 1 页左下栏第 5 行 - 说明书第 3 页右下栏.

JP 昭 63-315556 A, 1988. 12. 23, 说明书第 1 页左下栏第 5 行 - 说明书第 3 页右下栏.

JP 平 7-235405 A, 1995. 09. 05, 说明书第 [0007]-[0027]、表 1.

CN 1088709 A, 1994. 06. 29, 说明书第 1 页倒数第 6 行 - 第 2 页第 8 行、附图 1.

审查员 赵特技

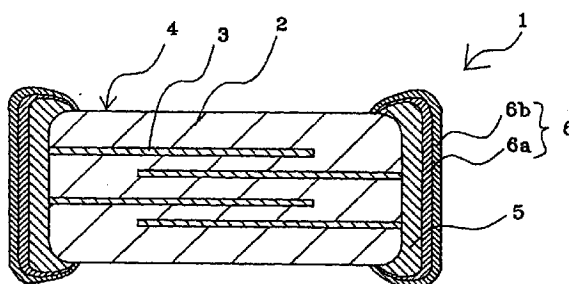
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54) 发明名称

表面安装型负特性热敏电阻

(57) 摘要

本发明提供一种表面安装型负特性热敏电阻, 不形成玻璃层而能防止电镀液侵蚀陶瓷体, 并且陶瓷体强度高, 具有良好的可靠性。这种表面安装型负特性热敏电阻 (1) 具有: 至少包含 Mn、Ni 和 Ti 中的 1 种的半导体陶瓷材料组成的陶瓷体 (4)、形成在所述陶瓷体 (4) 的表面的外部电极 (5)、以及形成在所述外部电极 (5) 的表面的镀膜 (6), 其中, 将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 90/10$ , 而且将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含有的 Ti 在大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 25.0 份莫尔的范围。



1. 一种表面安装型负特性热敏电阻,具有:包含 Mn、Ni 和 Ti 的半导体陶瓷材料组成的陶瓷体、形成在所述陶瓷体的表面的外部电极、以及形成在所述外部电极的镀膜,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时,Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 78.5/21.5$ ,而且将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔的范围;

其中将内部电极埋入所述陶瓷体的内部,并使所述内部电极与所述外部电极导通,并且所述内部电极用 Ag-Pd 合金。

2. 如权利要求 1 中所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时,Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 78.5/21.5$ ,

将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,Ti 大于等于 5.0 份莫尔且小于等于 25 份莫尔。

3. 如权利要求 2 中所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时,Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 70/30$ ,

将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,Ti 大于等于 5.0 份莫尔且小于等于 25 份莫尔。

4. 一种表面安装型负特性热敏电阻,具有:包含 Mn、Ni、Co 和 Ti 的半导体陶瓷材料组成的陶瓷体、形成在所述陶瓷体的表面的外部电极、以及形成在所述外部电极的镀膜,其特征在于,

所述半导体陶瓷材料由 Mn、Ni、Co 和 Ti 组成,含 Mn 大于等于 0.1mol% 且小于等于 90mol%,含 Ni 大于等于 0.1mol% 且小于等于 45mol%,含 Co 大于等于 0.1mol% 且小于等于 90mol%,其中 Mn、Ni 与 Co 之和为 100mol%,而且

将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 3.0 份莫尔且小于等于 23.1 份莫尔的范围;

其中将内部电极埋入所述陶瓷体的内部,并使所述内部电极与所述外部电极导通,并且所述内部电极用 Ag-Pd 合金。

5. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Fe 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 20 份莫尔的范围。

6. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Cu 在大于等于 3 份莫尔且小于等于 7 份莫尔的范围。

7. 如权利要求 4 所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Fe 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 30 份莫尔的范围。

8. 如权利要求 4 或 7 所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,

将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Cu 在

大于等于 1 份莫尔且小于等于 5 份莫尔的范围。

9. 如权利要求 1 至 4、7 中任一项所述的表面安装型负特性热敏电阻,其特征在于,所述内部电极由 Ag-Pd 组成,含有的所述 Ag 在大于等于 60%且小于等于 90%的范围。

## 表面安装型负特性热敏电阻

[0001] 本发明专利申请时国际申请号为 PCT/JP2006/301991, 国际申请日为 2006 年 2 月 6 日, 进入中国国家阶段的申请号为 200680004097.7, 名称为“表面安装型负特性热敏电阻”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及适合安装在电路板的、外部电极表面形成镀层的表面安装型负特性热敏电阻。

### 背景技术

[0003] 近年, 要求电子部件适应面装, 具有负电阻温度特性的负特性热敏电阻也在开展片化。作为这种片化的负特性热敏电阻, 例如专利文献 1 中揭示一种叠层型负特性热敏电阻, 具有含 Mn、Ni 和 Al 的陶瓷体, 从而具有随时间经历的变化小、可靠性高的效果。

[0004] 下面, 用图 3 说明专利文献 1 揭示的叠层型负特性热敏电阻。图 3 是专利文献 1 所示的叠层型负特性热敏电阻的概略剖视图。叠层型负特性热敏电阻 11 由具有负电阻温度特性的多个陶瓷层 12 和分别沿陶瓷层的界面形成的多个内部电极 13 的陶瓷体 14 组成, 并且在所述陶瓷体 14 的端面形成外部电极 15, 使其与内部电极 13 导通。这里, 使用以 Mn 和 Ni 为主成分并添加 Al 作为添加剂的陶瓷材料形成陶瓷层 12, 其中, 使用 Pd 作为内部电极; 使用 Ag 作为外部电极。

[0005] 以往, 用下列方法制作这种叠层型负特性热敏电阻 11。首先, 在陶瓷粉末中混合有机粘合剂并形成浆状后, 用刮片法实施成形加工, 制作陶瓷生片。其次, 使用以 Pd 为主成分的内部电极用糊在陶瓷生片上实施网板印刷, 形成电极图案。接着, 层叠这些已网板印刷电极图案的陶瓷生片后, 用未网板印刷电极图案的陶瓷生片将其压接并夹在中间, 从而制作叠层体。接着, 对得到的叠层体进行脱粘合剂处理后, 进行烧固, 形成内部电极 13 和陶瓷层 12 交替层叠的陶瓷体 14。然后, 在得到的陶瓷体 14 的两端部涂敷 Ag 等组成的外部电极用糊并进行烧固, 从而形成外部电极 15。

[0006] 将具有上文所述那样得到的外部电极 15 的陶瓷体 14 面装到电路板时, 通常进行锡焊。进行此锡焊时, 有时发生外部电极 15 熔解并在焊锡中化开的“吞锡”。为了防止这种吞锡, 或为了确保焊锡的浸润性, 进行锡焊前, 一般预先在外部电极的表面形成 Ni 和 Sn 等的镀膜。

[0007] 专利文献 1: 特开 2004-104093 号公报

[0008] 然而, 在形成于陶瓷体 14 的端面的外部电极 15 上形成镀膜时, 电镀液也接触陶瓷体 14, 存在侵蚀陶瓷体 14 的问题。而且, 电镀液侵蚀陶瓷体 14 时, 产生陶瓷体 14 的体强度降低的问题。尤其是使用专利文献 1 揭示的以 Mn 和 Ni 为主成分并含有 Al 的热敏电阻材料形成的陶瓷体 14 具有随时间变化小且可靠性高的效果, 却不能充分防止电镀液的侵蚀。因此, 为了防止电镀液侵蚀, 考虑在陶瓷体 14 的表面设置玻璃层等绝缘保护层的方法 (例如特开平 6-231960 号等)。

[0009] 然而,即使在陶瓷体 14 的表面设置玻璃层,电镀液也从玻璃层存在的微小裂缝或针孔等浸入陶瓷体 11,不能充分防止侵蚀陶瓷体 14。又,形成玻璃层时,需要在陶瓷体 14 的表面形成玻璃层的新工序,存在制造工序烦杂的问题。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种不形成玻璃层而能防止电镀液侵蚀而且具有良好的可靠性的表面安装型负特性热敏电阻。

[0011] 为了达到上述目的,本发明人等反复专心研究的结果,发现使用以 Mn 为必备成分并含有 Ni 和 Co 中的至少 1 种的半导体陶瓷材料形成的陶瓷体中,对 Mn、Ni 和 Co 的各组合,使其在规定范围含有 Ti,从而得到一种表面安装型负特性热敏电阻,其中即使未必在陶瓷体形成玻璃层等绝缘保护层,也能充分防止电镀液的侵蚀,并具有高可靠性。

## 发明内容

[0012] 即,本申请第 1 发明的表面安装型负特性热敏电阻,具有:包含 Mn、Ni 和 Ti 的半导体陶瓷材料组成的陶瓷体、形成在所述陶瓷体的表面的外部电极以及形成在所述外部电极的镀膜,其中,将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 90/10$ ,而且将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔的范围。

[0013] 本申请第 2 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 78.5/21.5$ ,而且将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 5.0 份莫尔且小于等于 25 份莫尔的范围。

[0014] 本申请第 3 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 的莫尔量表示为 b 时, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 70/30$ 。

[0015] 本申请第 4 发明的表面安装型负特性热敏电阻,具有:包含 Mn、Co 和 Ti 的半导体陶瓷材料组成的陶瓷体、形成在所述陶瓷体的表面的外部电极、以及形成在所述外部电极的镀膜,其中,将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Co 的莫尔量表示为 c 时, Mn 与 Co 的莫尔比为  $10/90 \leq a/c \leq 70/30$ ,将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 1 份莫尔且小于等于 30 份莫尔的范围。

[0016] 本申请第 5 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将所述半导体陶瓷材料中包含的 Mn 的莫尔量表示为 a、Co 的莫尔量表示为 c 时, Mn 与 Co 的莫尔比为  $30/70 \leq a/c \leq 40/60$ ,将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 3 份莫尔且小于等于 30 份莫尔的范围。

[0017] 本申请第 6 发明的表面安装型负特性热敏电阻,具有:包含 Mn、Ni、Co 和 Ti 的半导体陶瓷材料组成的陶瓷体、形成在所述陶瓷体的表面的外部电极、以及形成在所述外部电极的镀膜,其中,所述半导体陶瓷材料由 Mn、Ni、Co、Ti 组成,含 Mn 大于等于 0.1mol% 且小于等于 90mol%,含 Ni 大于等于 0.1mol% 且小于等于 45mol%,含 Co 大于等于 0.1mol% 且小于等于 90mol%,其中 Mn、Ni 与 Co 之和为 100mol%,而且将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Ti 在大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 30 份

莫尔的范围。

[0018] 本申请第 7 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Fe 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 20 份莫尔的范围。

[0019] 本申请第 8 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Cu 在大于等于 3 份莫尔且小于等于 7 份莫尔的范围。

[0020] 本申请第 9 发明的表面安装型负特性热敏电阻,其中,将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Fe 在大于等于 7 份莫尔且小于等于 31 份莫尔的范围。

[0021] 本申请第 10 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将所述半导体陶瓷材料中 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Cu 在大于等于 2 份莫尔且小于等于 7 份莫尔的范围。

[0022] 本申请第 11 发明的表面安装型负特性热敏电阻,其中,将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Fe 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 30 份莫尔的范围。

[0023] 本申请第 12 发明的表面安装型负特性热敏电阻,其中,将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份时,进一步含有的 Cu 在大于等于 1 份莫尔且小于等于 5 份莫尔的范围。

[0024] 本申请第 13 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好将内部电极埋入所述陶瓷体的内部,并使所述内部电极与所述外部电极导通。

[0025] 本申请第 14 发明的表面安装型负特性热敏电阻,最好所述内部电极由 Ag-Pd 组成,含有的所述 Ag 在大于等于 60% 且小于等于 90% 的范围。

[0026] 即,发现以 Mn 和 Ni 为主要成分并含有 Ti 时,通过按本申请第 1 发明那样组成而得到的表面安装型负特性热敏电阻即使陶瓷体的表面不形成玻璃层等绝缘保护层也能充分防止电镀液的侵蚀,并具有高可靠性。通过按本申请第 2 发明那样组成,能进一步防止电镀液的侵蚀。通过按本申请第 3 发明那样组成,能进一步使可靠性提高。

[0027] 又,判明以 Mn 和 Co 为主要成分并含有 Ti 时,通过按本申请第 4 发明那样组成而得到的表面安装型负特性热敏电阻即使陶瓷体的表面不形成玻璃层等绝缘保护层也能充分防止电镀液的侵蚀,并具有高可靠性。通过按本申请第 5 发明那样组成,能进一步防止电镀液的侵蚀,并能使可靠性提高。

[0028] 又,判明以 Mn、Ni 和 Co 为主要成分并含有 Ti 时,通过按本申请第 6 发明那样组成而得到的表面安装型负特性热敏电阻即使陶瓷体的表面不形成玻璃层等绝缘保护层也能充分防止电镀液的侵蚀,并具有高可靠性。

[0029] 作为新的见解,发现通过按本申请第 1 发明~第 12 发明那样组成,能使陶瓷体的烧结性提高,即便是例如 900℃~1100℃ 程度的低烧结温度,也获得展现充分热敏电阻特性的表面安装型热敏电阻。因而,即便是本申请第 13 发明那样在陶瓷体内部具有内部电极的“叠层型陶瓷电子部件”,也不必对内部电极材料选择 Pd 和 Pt 等高价的高金属材料,而且能获得充分的热敏电阻特性。即便是本申请第 14 发明那样形成 Ag 的配合比率不小于

60%且不大于90%的高Ag配合比率的内部电极层的表面安装型负特性热敏电阻,也能减小电阻值的偏差。具体而言,由于Ag的熔点低达960℃,要与具有负电阻温度特性的半导体陶瓷材料合在一起进行烧固时,Ag在半导体陶瓷材料烧结前散逸,对内部电极的覆盖减小。结果,容易产生负特性热敏电阻的电阻值偏差的问题。然而,使用本发明的能以900℃~1100℃的低烧固温度进行与陶瓷层合为一体地烧结的半导体陶瓷材料,则获得电阻值偏差小的负特性热敏电阻。

#### 附图说明

[0030] 图1是一本申请发明表面安装型负特性热敏电阻实施方式的概略剖视图。

[0031] 图2是示出本申请发明的表面安装型负特性热敏电阻的电镀侵蚀度测量基准的模型图。

[0032] 图3是已有叠层型负特性陶瓷电子部件的概略剖视图。

[0033] 标号说明

[0034] 1是表面安装型负特性热敏电阻,2是陶瓷层,3是内部电极,4是陶瓷体,5是外部电极,6a、6b是镀膜。

#### 具体实施方式

[0035] 下面,根据附图详细说明本申请发明表面安装型负特性热敏电阻实施方式1。

[0036] 图1是示出一本申请发明表面安装型负特性热敏电阻实施方式的概略剖视图。本申请发明的表面安装型负特性热敏电阻1,在烧结呈现负电阻温度特性的半导体陶瓷材料而成的陶瓷体4的内部埋入内部电极3。这里,陶瓷体4具有将陶瓷层2和内部电极3层叠成相互交错的结构,将所述内部电极3交错地引出到陶瓷体4的端面。

[0037] 而且,在陶瓷体4的端面形成外部电极5,以便与引出的内部电极3电连接。

[0038] 作为用作本申请发明的陶瓷体4的半导体陶瓷材料,大致划分,可用下列半导体陶瓷材料(1)~(3)。

[0039] (1)组成的半导体材料含Mn、Ni和Ti,将Mn的莫尔量表示为a、Ni表示为b时, Mn与Ni的莫尔比为 $55/45 \leq a/b \leq 90/10$ ,将Mn和Ni的总莫尔量取为100份莫尔时,含Ti大于等于0.5份莫尔且小于等于25份莫尔。

[0040] (2)组成的半导体材料含Mn、Co和Ti,将Mn的莫尔量表示为a、Co表示为c时, Mn与Co的莫尔比为 $10/90 \leq a/c \leq 70/30$ ,将Mn和Co的总莫尔量取为100份莫尔时,含Ti大于等于1份莫尔且小于等于30份莫尔。

[0041] (3)组成的半导体陶瓷材料含Mn、Ni、Co和Ti,其中含Mn大于等于0.1mol%且小于等于90mol%,含Ni大于等于0.1mol%且小于等于45mol%,含Co大于等于0.1mol%且小于等于90mol%,Mn、Ni与Co之和为100mol%,而且将所述半导体陶瓷材料中Mn、Ni和Co的总莫尔量取为100份莫尔时,含Ti大于等于0.5份莫尔且小于等于30份莫尔。

[0042] 发现如半导体陶瓷材料(1)~(3)所示通过对含Mn并至少含Ni和Co中的1种的材料,使其含有规定量的Ti,能防止电镀液侵蚀陶瓷体,而且能使陶瓷体的强度提高。

[0043] 在使用以Mn和Ni为主成分并含Al的半导体陶瓷材料的专利文献1的情况下,由于Al难烧结,为了烧结陶瓷体,需要至少1250℃的烧固温度。然而,本申请发明发现在规定

范围含 Ti,以代替 Al,从而即使在例如 900℃~1100℃程度的低烧结温度下也能烧结,而且具有与含 Al 时程度相同的可靠性,获得良好的热敏电阻特性。结果,判明叠层结构的负特性热敏电阻中,即使将例如 Ag 的比率为不小于 60%且不大于 90%的低熔点的内部电极与陶瓷层合为一体地进行烧结,也能得到良好的负电阻温度特性。

[0044] 又,根据本申请发明,能抑制产生尖晶石相以外的异相(例如岩盐相),所以能抑制尖晶石相的组分值在烧结后偏离进料组分,可防止因产生异相而发生的强度降低。具体而言,例如半导体陶瓷材料(1)的情况下,对含 Mn 和 Ni 作为主成分的热敏电阻材料进行烧结时,一般形成 Mn 和 Ni 的尖晶石相。然而,已知例如以 1250℃的高温进行烧结时,除尖晶石相外,还使作为岩盐相的 NiO 相等异相过度析出,形成偏析。由于产生此 NiO 相,电阻率和 B 常数因烧固温度的变化而急剧增加,有时发生组分偏离,或烧结体中的尖晶石相组分大幅度偏离进料组分。这种 NiO 相与尖晶石相之间热膨胀系数不同,成为烧结时和加工时产生裂纹的原因,发生陶瓷体的体强度降低的问题。然而,通过取本申请发明的结构,除可低温烧结外,即使还在例如高温下进行烧结,也能抑制 NiO 相的产生。结果,能防止陶瓷体的体强度降低。再者,含 Mn 和 Co 作为主成分的半导体陶瓷材料以及含 Mn、Co 和 Ni 作为主成分的半导体陶瓷材料中,除尖晶石相外,还产生岩盐相等异相。因此,如果满足半导体陶瓷材料(2)和半导体陶瓷材料(3)的关系,就能抑制产生异相。

[0045] 下面,对上述(1)~(3)所示半导体陶瓷材料说明限定组分范围的理由。

[0046] 关于半导体陶瓷材料(1),将 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 表示为 b 时,把 Mn 与 Ni 的莫尔比取为  $55/45 \leq a/b \leq 90/10$  的理由是因为 a/b 大于 90/10 时,陶瓷体绝缘化,作为负特性热敏电阻,得不到期望的效果。另一方面,a/b 小于 55/45 时,陶瓷体中大量产生 NiO 相等异相,其强度降低,陶瓷体加工中可能产生裂纹。

[0047] 半导体陶瓷材料(1)中,将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔。Ti 少于 0.5 份莫尔时,不能充分防止电镀液侵蚀陶瓷体,并且大量产生 NiO 相,使陶瓷体的体强度降低。另一方面,含 Ti 多于 25 份莫尔时,电阻率值过高,欠佳。

[0048] 再者,将 Mn 与 Ni 的莫尔比取为  $55/45 \leq a/b \leq 78.5/21.5$ ,而且将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔的情况下,能防止电镀液侵蚀陶瓷体,所以较佳。尤其是将 Mn 与 Ni 的莫尔比取为  $55/45 \leq a/b \leq 70/30$  并且将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔的情况下,获得进一步良好的可靠性,所以较佳。

[0049] 关于半导体陶瓷材料(2),将 Mn 的莫尔量表示为 a、Co 表示为 c 时,把 Mn 与 Co 的莫尔比取为  $10/90 \leq a/c \leq 70/30$  的理由是因为 a/c 大于 70/30 时,陶瓷体绝缘化,作为负特性热敏电阻,得不到期望的效果。a/c 小于 10/90 时,陶瓷体绝缘化,作为负特性热敏电阻,得不到期望的效果。

[0050] 半导体陶瓷材料(2)中,将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 1 份莫尔且小于等于 30 份莫尔。Ti 少于 1 份莫尔时,不能充分防止电镀液侵蚀陶瓷体,并且大量产生异相,使陶瓷体的体强度降低。另一方面,含 Ti 多于 30 份莫尔时,电阻率值过高,欠佳。

[0051] 再者,将 Mn 与 Co 的莫尔比取为  $30/70 \leq a/c \leq 40/60$ ,而且将 Mn 和 Co 的总莫尔



量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 3 份莫尔且小于等于 30 份莫尔的情况下,能防止电镀液侵蚀陶瓷体,而且得到良好的可靠性,所以较佳。

[0052] 关于半导体陶瓷材料 (3), Mn 多于 90mol% 时,电阻率过高,作为热敏电阻,无用处。Mn 少于 0.1mol% 时,不出现添加的效果。Ni 大于 45mol% 时,大量产生异相,所以产生陶瓷体强度降低或初始特性偏差增加,欠佳。Ni 少于 0.1mol% 时,不出现添加的效果。Co 多于 90mol% 时,电阻率过高,作为热敏电阻,无用处。Co 少于 0.1mol% 时,不出现添加的效果。

[0053] 半导体陶瓷材料 (3) 将 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 30 份莫尔。Ti 少于 0.5 份莫尔时,不能充分防止电镀液侵蚀陶瓷体,并且大量产生异相,使陶瓷体强度降低。另一方面,含 Ti 多于 30 份莫尔时,电阻率值过高,欠佳。

[0054] 再者,其中含 Mn 大于等于 0.1mol% 且小于等于 90mol%,含 Ni 大于等于 0.1mol% 且小于等于 45mol%,含 Co 大于等于 0.1mol% 且小于等于 90mol%, Mn、Ni 与 Co 之和为 100mol%,而且将所述半导体陶瓷材料中 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 30 份莫尔。此情况下,进一步有效。

[0055] 如果满足本申请发明的半导体陶瓷材料 (1) ~ (3) 的关系,则作为添加物,可含 Fe、Cu 等金属过渡元素。例如,通过含 Fe,使初始电阻值偏差小;含 Cu,则可得进一步的低温烧结性,改善陶瓷体的致密性。但是,作为添加物,Zn 容易受电镀液侵蚀,使耐镀性降低,所以最好不添加。

[0056] 再者,用本申请发明半导体陶瓷材料 (1) ~ (3) 获得的半导体陶瓷层 2 中,作为原材料或制造工序时混入的杂质,可能包含 Si、Na、K、Ca、Zr 等,但判明小于等于 1000ppm 或多也小于等于 5000ppm 的程度,不影响本申请发明的特性。

[0057] 作为本申请发明的内部电极 3,可用 Ag、Pd、Ag-Pd 等的单体或其合金,但不限于此。尤其在本申请发明中,即便是由 Ag-Pd 组成且银的配合量不小于 60wt%、不大于 90wt% 的材料,也能充分使用。即,本申请发明的半导体陶瓷材料可用例如 900℃~1100℃ 的低温烧结,所以内部电极 3 即便使用由 Ag-Pd 组成且其中含有的 Ag 在不小于 60wt%、不大于 90wt% 的范围的低熔点电极材料,也能与所述半导体陶瓷材料合为一体地进行烧结,并得到电阻值偏差小的负特性热敏电阻。再者,本申请发明不限于低温烧结,例如作为内部电极材料,即使采用 Pd 并进行不低于 1100℃ 的高温烧固,也能防止电镀液侵蚀陶瓷体。这是不言而喻的。

[0058] 作为本申请发明的外部电极 5,最好由 Ag、Ag-Pd、Pd 等的单体或合金组成。通过使用这种外部电极,与 Ag-Pd 电极组成的内部电极的连接和导通进一步良好。

[0059] 作为镀膜 6,可根据与外部电极 5 使用的金属的相性适当改变,但使用 Ag 组成的外部电极 5 时,最好使用 Ni 镀膜 6a 和 Sn 镀膜 6b。尤其在电镀液为酸性溶液的情况下,容易侵蚀陶瓷体 4,但本申请发明的表面安装型负特性热敏电阻的耐镀性良好,所以即使在酸性电镀液中,也能充分防止电镀液侵蚀陶瓷体 4。

[0060] 再者,本发明不形成玻璃层等保护层而能防止电镀液侵蚀陶瓷体 4,但也可形成玻璃层。也就是说,即便是本发明的表面安装型负特性热敏电阻,为了例如不容易受外部环境影响以防止温度、湿度等造成的特性变差,也可在陶瓷体 4 的表面形成玻璃层。

[0061] 接着,说明具有用含 Mn、Ni 和 Ti 的半导体陶瓷材料形成的半导体陶瓷体 4 的上述一实施方式的表面安装型负特性热敏电阻 1 的制造方法。

[0062] 首先,称量规定量的  $Mn_3O_4$ 、NiO 和  $TiO_2$ ,作为陶瓷的原材料;其次,将该称量物投入内有氧化锆球等粉碎介质的球磨机,充分进行湿式粉碎后,以规定温度进行焙烧,从而制作陶瓷粉末。接着,所述陶瓷粉末中添加有机粘合剂,以湿式进行混合处理成浆状后,使用刮片法等实施成形加工,从而制作陶瓷生片。

[0063] 接着,使用以 Ag-Pd 为主成分的内部电极糊,在陶瓷生片上实施网板印刷,形成电极图案。接着,层叠这些已作网板印刷电极图案的陶瓷生片后,用未网板印刷电极图案的陶瓷生片将其上下压接并夹在中间,从而制作叠层体。接着,按规定尺寸截断此叠层体,装入氧化锆制盒中,进行脱粘合剂处理后,以规定温度(例如  $900^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ )实施烧固处理,从而形成交错层叠陶瓷层 2 和内部电极层 3 的压电陶瓷体 4。

[0064] 然后,在陶瓷体 4 的两端涂敷含 Ag 等的外部电极用糊并进行焙烧,从而形成外部电极 5。进而,在外部电极 5 的表面利用电解电镀形成 Ni、Sn 等的镀膜 6a、6b。由此,获得本发明实施方式 1 的表面安装型负特性热敏电阻。再者,外部电极 5 只要接触性良好就可以,例如可用溅射法、真空蒸镀法等薄膜形成方法形成。

[0065] 再者,此实施方式中,作为陶瓷原材料,使用  $Mn_3O_4$  等氧化物,但也能用 Mn 的碳酸盐、氢氧化物等。半导体陶瓷材料 (2) 和半导体陶瓷材料 (3) 中,也能用与上述方法相同的方法制作。

[0066] 作为本发明的表面安装型负特性热敏电阻,对温度补偿、温度检测有用,但不限于此。只要是在表面安装型(即片型)陶瓷体的表面形成外部电极并且在对衬底面装用的外部电极的表面形成镀膜的这种电阻,不限于叠层型。

[0067] 下面,进一步具体说明本发明的叠层型负特性热敏电阻。

[0068] 实施例 1

[0069] 首先,作为初始原料,准备  $Mn_3O_4$ 、NiO 和  $TiO_2$ ,并配合成表 1 的的试样 1 ~ 试样 54 所示的配合比。表 1 中的 Ti 含有量是将 Mn 和 Ni 的总莫尔量期望 100 份莫尔时的 Ti 添加量(份莫尔)。

[0070] 接着,在这些初始原料中添加纯水和聚碳酸类分散剂,并将氧化锆球当作介质进行混合粉碎且进行干燥后,以  $800^{\circ}C$  进行 2 小时焙烧,并利用球磨机再次进行粉碎,从而得到焙烧粉。接着,对得到的焙烧粉添加 40wt% 的水、2.0wt% 的聚碳酸类分散剂,进行 2 小时混合后,添加 25wt% 的丙稀类有机粘合剂、0.75wt% 的聚氧乙烯(作为增塑剂),并进行 2 小时混合,从而得到陶瓷浆。

[0071] 接着,利用刮片法将得到的陶瓷浆成形为片状,并使其干燥后,获得厚 40 微米的陶瓷生片,截断成长方形。接着,使 Ag-Pd 合金(配合比:Ag 80wt%,Pd 20wt%)组成的金属粉末和有机粘合剂在有机溶剂中分散,准备 Ag-Pd 内部电极用导电性糊。利用网板印刷将得到的 Ag-Pd 内部电极用导电性糊印刷在陶瓷生片的主面上。然后,堆叠陶瓷生片,使各 Ag-Pd 内部电极用导电性糊以陶瓷生片为中介对置,上下配置未涂敷 Ag-Pd 内部电极用导电性糊的保护用陶瓷生片,将其压接并夹在中间,并截断成长(L)1.2 毫米 × 宽(W)0.6 毫米 × 厚(T)0.6 毫米,从而得到叠层体毛坯。对此叠层体毛坯在大气中以  $350^{\circ}C$  进行 10 小时脱脂后,在大气氛围中以  $1000^{\circ}C$  进行 2 小时烧固,从而得到交错层叠陶瓷层 2 和内部电极

3 的陶瓷体 4。

[0072] 接着,使 Ag 粉末和有机粘合剂在有机溶剂中分散,制作 Ag 外部电极用导电性糊后,将所述 Ag 外部电极用导电性糊涂敷在陶瓷体的两端面并进行焙烧,从而形成外部电极 5,以便与上述内部电极导通。

[0073] 最后,在形成外部电极 5 的陶瓷体 4 的外部电极的表面,利用电场电镀依次镀成 Ni 镀层 6a 和 Sn 镀层 6b 的膜,从而得到试样 1 ~ 试样 54 的叠层型负特性热敏电阻 1。

[0074] 再者,TiO<sub>2</sub> 被代之以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且内部电极使用 Ag-Pd 合金(配合比:Ag 30wt%,Pd 70wt%),将烧固温度取为 1300℃,除这些外,用与试样 15 相同的方法制作叠层型负特性热敏电阻,将其作为参考例。利用 ICP-AES(感应耦合等离子体发光光谱分析)对所得的试样 1 ~ 试样 54 的叠层型负特性热敏电阻和参考例进行陶瓷体的组分分析时,判明所得的陶瓷体的组成要素与配合组分相同。

[0075] 分别准备上文所述那样得到的叠层型负特性热敏电阻试样 1 ~ 试样 54 和参考例各 100 个,进行下列特性评价,将其结果示于表 1。

[0076] 首先,用以下方法测量表示电镀液侵蚀陶瓷体的比率的镀层侵蚀度。如图 2 所示,将陶瓷体纵向中央部的层叠方向的厚度表示为 t<sub>1</sub>,将陶瓷体中被外部电极覆盖而不接触电镀液的部分的层叠方向厚度表示为 t<sub>2</sub> 时,把下面的式 1 所示的侵蚀比率取为镀层侵蚀度。

[0077] 镀层侵蚀度(%) = (t<sub>2</sub>-t<sub>1</sub>)/t<sub>2</sub>×100……(1)

[0078] 关于表示陶瓷体的体强度抗折强度,按照 JIS C 2570 对试样 1 ~ 试样 54 的叠层型负特性热敏电阻进行抗折强度试验。

[0079] 关于可靠性,进行高温放置试验,并用下面的式 2 计算随时间经历的变化。即,在 125℃ 的恒温槽中放置负特性热敏电阻 1000 小时后,利用自然冷却进行冷却,并求出 25℃ 的电阻值。对放置前后的 25℃ 的电阻值相对于放置于 125℃ 前的 25℃ 的电阻值 R<sub>25</sub> 的变化用 ΔR<sub>25</sub> 的比率计算 ΔR<sub>25</sub>/R<sub>25</sub>。

[0080]  $\Delta R_{25}/R_{25}(\%) = (R_{25}(125^\circ\text{C} 1000 \text{ 小时放置试验后}) - R_{25}(\text{放置试验前}))/R_{25}(\text{放置试验前}) \dots\dots (2)$

[0081] 作为烧结性的指标,测量细孔面积率。将得到的各试样陶瓷体浸渍到树脂后,对陶瓷体的端面往水平方向进行镜面研磨后,用 SEM(扫描型电子显微镜)观察,利用图像分析求出总计细孔面积,并计算出细孔面积率。

[0082] 进行 25℃ 的电阻测量,将其当作室温电阻值 (R<sub>25</sub>),还测量 50℃ 的电阻值 (R<sub>50</sub>),从而求出常数 B(B<sub>25/50</sub>)。利用下面的式 3,从 25℃ 的电阻值 R<sub>25</sub> 和 50℃ 的电阻值 R<sub>50</sub> 求出常数 B。又,利用式 4 求出负特性热敏电阻的常数 B(B<sub>25/50</sub>) 的各偏差 3CV(%)。

[0083]  $\text{常数 } B(K) = [\ln R_{25}(\text{欧}) - \ln R_{50}(\text{欧})] / (1/289.15 - 1/323.15) \dots\dots (3)$

[0084]  $\text{常数 } B \text{ 的 } 3CV(\%) = \text{标准偏差} \times 300 / B \text{ 常数平均值} \dots\dots (4)$

[0085] 关于电阻率,在与试样 1 ~ 54 所示的叠层型负特性热敏电阻相同的制造条件下制作没有内部电极的单片型陶瓷体和陶瓷体的两个主面上形成 Ag 外部电极的负特性热敏电阻,将其当作试样加以准备。对此试样测量电阻值,作为陶瓷材料本身具有的电阻率。

[0086] [表 1]

[0087]

试样号	Mn mol	Ni mol	Ti 份 mol	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ cm	B 常数 K	3CV %
*1	92.0	8.0	5.0	2.1	60.1	1.1	-	-	-	-
2	90.0	10.0	5.0	1.6	64.2	1.1	0.10	526.3	5031	0.14
3	86.5	13.5	5.0	1.3	68.5	1.3	0.12	119.9	4561	0.14
4	82.5	17.5	5.0	1.2	66.1	1.2	0.32	10.5	4238	0.13
5	78.5	21.5	5.0	0.9	62.7	0.9	0.52	5.7	4148	0.14
6	74.5	25.5	5.0	0.9	59.4	0.7	0.89	6.3	4061	0.16
7	70.5	29.5	5.0	0.9	55.4	0.6	1.32	6.6	4023	0.16
8	66.5	33.5	5.0	0.9	51.6	0.5	0.25	7.0	4027	0.17
9	62.5	37.5	5.0	0.8	47.9	0.2	0.09	8.4	4040	0.21
10	57.5	42.5	5.0	0.7	44.2	0.2	0.11	8.9	4044	0.26
11	55.0	45.0	5.0	0.7	32.1	0.2	0.16	9.1	4051	0.48
*12	53.0	47.0	5.0	0.7	8.2	0.2	0.16	9.6	4063	0.87
*13	78.5	21.5	0.1	6.8	19.5	6.7	2.10	2.0	3971	0.48
14	78.5	21.5	0.5	3.6	31.6	4.8	1.33	2.6	3992	0.32
15	78.5	21.5	2.0	2.8	45.5	3.4	0.71	3.5	4066	0.15
16	78.5	21.5	5.0	0.9	62.7	0.9	0.52	5.7	4148	0.14
17	78.5	21.5	10.0	0.2	68.5	0.2	0.50	35.0	4354	0.13
18	78.5	21.5	16.0	0.1	70.1	<0.1	0.49	117.2	4661	0.17
19	78.5	21.5	20.0	0.1	72.9	<0.1	0.47	383.4	5022	0.23
20	78.5	21.5	25.0	<0.1	69.3	<0.1	0.49	912.1	5692	0.31
*21	78.5	21.5	30.0	<0.1	68.3	<0.1	-	-	-	-
*22	70.5	29.5	0.1	6.7	16.4	6.6	1.89	1.1	3789	0.39
23	70.5	29.5	1.0	2.9	34.3	2.9	1.11	2.4	3901	0.35
24	70.5	29.5	3.0	2.1	46.8	1.5	0.62	4.2	3966	0.23
25	70.5	29.5	5.0	0.9	55.4	0.6	1.32	6.6	4023	0.16
26	70.5	29.5	10.0	0.2	59.3	0.4	0.74	22.0	4257	0.11
27	70.5	29.5	20.0	0.1	63.2	0.2	0.51	100.1	4543	0.17
28	70.5	29.5	25.0	<0.1	62.1	<0.1	0.52	567.1	5153	0.22
*29	70.5	29.5	30.0	<0.1	60.2	<0.1	-	-	-	-
*30	66.5	33.5	0.1	6.2	15.9	5.9	1.01	1.1	3794	0.44
31	66.5	33.5	1.0	2.4	38.4	1.4	0.46	2.7	3810	0.46
32	66.5	33.5	3.0	1.8	48.5	0.9	0.34	4.8	3967	0.24
33	66.5	33.5	5.0	0.9	51.6	0.5	0.25	7.0	4027	0.18
34	66.5	33.5	10.0	0.1	58.9	0.2	0.11	21.5	4242	0.19
35	66.5	33.5	20.0	<0.1	62.1	0.1	0.16	97.4	4507	0.11
36	66.5	33.5	25.0	<0.1	60.3	<0.1	0.18	563.4	5149	0.16
*37	66.5	33.5	30.0	<0.1	61.8	<0.1	-	-	-	-
*38	65.0	35.0	0.1	5.6	14.3	5.4	1.04	1.0	3782	0.87
39	65.0	35.0	0.5	2.8	32.3	3.3	0.64	2.4	3812	0.48
40	65.0	35.0	2.0	1.9	48.2	2.0	0.48	4.2	3862	0.38
41	65.0	35.0	5.0	0.9	52.3	0.5	0.38	6.9	4024	0.32
42	65.0	35.0	10.0	0.3	61.5	0.2	0.14	20.9	4225	0.24
43	65.0	35.0	16.0	0.1	63.3	0.1	0.10	96.6	4507	0.21
44	65.0	35.0	20.0	<0.1	66.6	<0.1	0.09	272.0	4698	0.19
45	65.0	35.0	25.0	<0.1	67.7	<0.1	0.08	561.8	5144	0.22
*46	65.0	35.0	30.0	<0.1	66.8	<0.1	-	-	-	-
*47	57.5	42.5	0.1	5.4	12.2	5.3	0.88	1.1	3802	0.95
48	57.5	42.5	1.0	1.9	30.1	1.1	0.39	3.0	3922	0.53
49	57.5	42.5	3.0	1.2	39.1	0.6	0.21	4.8	3981	0.40
50	57.5	42.5	5.0	0.7	44.2	0.2	0.11	8.9	4044	0.31
51	57.5	42.5	10.0	0.1	52.7	0.1	0.02	28.3	4282	0.22
52	57.5	42.5	20.0	0.1	59.0	0.1	0.09	114.9	4814	0.17
53	57.5	42.5	25.0	<0.1	59.1	<0.1	0.11	598.1	5114	0.18
*54	57.5	42.5	30.0	<0.1	60.7	<0.1	-	-	-	-
参考例	78.5	21.5	Al 3.0	4.4	27.3	2.1	0.52	6.7	4036	0.41

[0088] \* 本发明的范围外

[0089] 从表 1 判明, 试样 2 ~ 11、14 ~ 20、23 ~ 28、31 ~ 36、39 ~ 45 和 48 ~ 53 中, 将 Mn 的莫尔量表示为 a、Ni 表示为 b 时, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 90/10$ , 将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含 Ti 大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔; 对这些试样而言, 又具有  $\Delta R_{25}/R_{25}$  不大于 1.5% 的良好可靠性, 又镀层侵蚀度不大于 5%, 抗折强度不小于 30N(牛顿), 获得镀层侵蚀度小且抗折强度良好的叠层型负特性热敏电阻。还判明细孔面积率不大于 5%, 即便是 1000°C 的低烧固温度, 也充分烧结, 获得充分的常数 B 和电阻率。又判明试样 5 ~ 11、16 ~ 20、25 ~ 28、33 ~ 36、41 ~ 45 和 50 ~ 53 中, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 78.5/21.5$ , 将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含 Ti 大于等于 5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔; 此情况下, 镀层侵蚀度不大于 1%, 进一步良好。而且, 试样 8 ~ 11、33 ~ 36、41 ~ 45 和 50 ~ 53 中, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 70/30$ , 将

Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 5 份莫尔且小于等于 25 份莫尔;此情况下,表示可靠性的  $\Delta R_{25}/R_{25}$  不大于 0.4%,获得进一步良好的叠层型负特性热敏电阻。

[0090] 另一方面,用 Al 代替 Ti 的参考例的情况下,判明可靠性良好,达 0.52%,但镀层侵蚀度大于 4.4%,抗折强度小,仅 27.3N。又,Mn 与 Ni 的莫尔比大于 90/10 的试样 1,其陶瓷体绝缘化,不能用作负特性热敏电阻,所以欠佳。Mn 与 Ni 的莫尔比小于 55/45 的试样 12 在尖晶石相中不能固溶的 Ni 成为 NiO 相,尖晶石相以外的部分产生得多,陶瓷体的抗折强度降低。又判明将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时的 Ti 少于 0.5 份莫尔的试样 13、22、30、38 和 47 含 Ti 不充分,所以陶瓷体受电镀液侵蚀大,抗折强度小。另一方面,对将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时的 Ti 多于 25 份莫尔的试样 21、29、37、46 和 54 判明陶瓷体的电阻率超过负特性热敏电阻在商品上有意义的值。

[0091] 实施例 2

[0092] 接着,在具有试样含 Mn、Ni 和 Ti 的半导体陶瓷材料的陶瓷体时的表面安装型负特性热敏电阻中,通过改变半导体陶瓷材料组分比,比较作为与异相的 NiO 相的产生率的关系。首先,作为初始原料,准备  $Mn_3O_4$ 、NiO、 $TiO_2$ ,并配合成表 2 所示的配合比。再者,表 2 的 Ti 含有量是将 Mn 与 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时的 Ti 的添加量(份莫尔)。对初始原料各配合比除进行上述那样的调整外,还用与实施例 1 相同的方法制得负特性热敏电阻,将其作为试样 55~试样 74。利用 ICP-AES(感应耦合等离子体发光光谱分析)对所得的试样 55~试样 74 的叠层型负特性热敏电阻进行陶瓷体的组分分析时,判明所得的陶瓷体的组成要素与配合组分相同。

[0093] 对得到的试样 55~试样 74 用与实施例 1 相同的方法测量镀层侵蚀度(%)、细孔面积率(%)、 $\Delta R_{25}/R_{25}$ (%)。还进行 Ni 的频谱映射分析,并测量 NiO 相的面积率。具体而言,使用 WDX(波长分布型 X 射线光谱仪)测量 Ni 元素的特性 X 射线强度。再者,将测量区取为 40 微米  $\times$  40 微米,峰单元数取为 250  $\times$  250,峰单元规模取为 0.16 微米,在加速电压 15 千伏、照射电流 100 毫安的条件下进行测量。然后,根据(Ni 偏析部面积 / 测量区)  $\times$  100(%) 计算 Ni 偏析部的面积率(即 NiO 相的面积率)。

[0094] 表 2 示出上述那样测量的结果。

[0095] [表 2]

[0096]

试样号	Mn mol	Ni mol	Ti 份 mol	岩盐相面积率 %	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %
*55	90.0	10.0	0.0	0.0	8.9	55.8	6.9	-
*56	86.5	13.5	0.0	0.0	7.8	52.3	6.9	0.42
*57	82.5	17.5	0.0	0.0	7.4	51.2	7.1	0.72
*58	78.5	21.5	0.0	0.2	7.0	49.8	7.3	2.12
*59	74.5	25.5	0.0	0.9	5.2	44.3	7.6	2.68
60	74.5	25.5	5.0	0.0	0.9	59.4	0.7	0.89
*61	70.5	29.5	0.0	1.6	5.4	39.2	7.7	3.20
62	70.5	29.5	5.0	0.0	0.9	55.4	0.6	1.32
*63	66.5	33.5	0.0	8.9	5.9	29.7	7.7	1.24
64	66.5	33.5	2.0	3.8	2.1	43.2	1.1	0.65
65	66.5	33.5	5.0	0.8	0.9	51.8	0.5	0.25
*66	62.5	37.5	0	33.2	4.1	8.3	7.8	0.24
67	62.5	37.5	0.5	29.8	2.3	21.8	5.4	0.18
68	62.5	37.5	2	11.5	1.4	39.2	3.6	0.11
69	62.5	37.5	5	7.8	0.8	47.9	0.2	0.09
70	62.5	37.5	8	3.4	0.2	53.2	<0.1	0.08
71	62.5	37.5	10	1.1	<0.1	57.8	<0.1	0.08
72	62.5	37.5	13	0.5	<0.1	59.9	<0.1	0.07
73	62.5	37.5	15	0.2	<0.1	62.4	<0.1	0.07
74	62.5	37.5	18	0.1	<0.1	65.6	<0.1	0.07

[0097] \* 本发明的范围外

[0098] 判明对 Mn 含有量大于等于 80 莫尔%、Ni 含有量小于等于 20 莫尔%的试样 55 ~ 57 即使不添加 Ti 也能抑制产生 NiO 相,但对 Ni 超过 20 莫尔%的试样 58、59 则产生 NiO 相。还判明含 Ni 大于等于 25 莫尔%且 Mn 与 Ti 的莫尔比不同的试样 59 ~ 62 中,对加 Ti 时与不加 Ti 时进行比较,则相对于不加 Ti 的试样 59、61、63,添加 2 份莫尔或 5 份莫尔 Ti 的试样 60、62、64 和 65 能抑制产生 NiO 相。

[0099] 又判明利用添加 Ti,还能将镀层侵蚀度抑制到小于等于约 1/3 的程度,所以抗折强度不小于 40N,良好。判明即便是 1000℃ 的低温烧固,也获得细孔面积率小、充分致密的陶瓷体。观察 Mn 与 Ti 的莫尔比相同的试样 66 ~ 试样 74,其中 Ti 的添加量越增加,越能抑制产生 NiO 相,而且 Ti 的添加量为本申请发明的范围时,确保抗折强度良好,并能减小镀层侵蚀度,获得可靠性良好的负特性热敏电阻。

[0100] 实施例 3

[0101] 接着,对本申请发明的半导体陶瓷材料中添加其它过渡金属元素的情况进行比较。下面,作为初始原料,准备  $Mn_3O_4$ 、NiO、 $Fe_2O_3$ 、CuO、 $TiO_2$ ,并配合成表 3 所示的配合比。此外,还用与实施例 1 相同的方法制作试样 73 ~ 试样 113。再者,表 3 中的 Ti 含有量是将半导体陶瓷材料包含的 Mn 和 Ni 的总量取为 100 份莫尔时的 Ti 添加量(份莫尔)。用与实施例 1 相同的方法进行同样的特性评价。表 3 示出其结果。

[0102] [表 3]

[0103]

试样号	Mn mol	Ni mol	Fe mol	Cu mol	Ti mol	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ cm	常数 B K	3CV %
75	76.2	19.0	4.8	-	4.0	1.0	69.8	0.6	0.85	10.2	4171	0.07
76	76.2	19.0	4.8	-	8.0	0.2	77.5	<0.1	0.62	41.1	4449	0.09
77	71.4	23.8	4.8	-	4.0	0.9	63.9	0.5	0.79	6.7	4015	0.05
78	71.4	23.8	4.8	-	8.0	0.2	69.9	<0.1	0.72	18.4	4241	0.02
79	66.7	28.5	4.8	-	4.0	0.8	63.1	0.4	1.24	5.8	3945	0.02
80	66.7	28.5	4.8	-	8.0	0.1	68.4	<0.1	1.04	18.2	4149	0.05
81	61.9	33.3	4.8	-	4.0	0.6	58.2	0.4	0.21	6.6	3941	0.04
82	61.9	33.3	4.8	-	8.0	0.2	62.1	<0.1	0.23	16.8	4098	0.03
83	57.1	38.1	4.8	-	4.0	0.5	56.3	0.3	0.16	8.3	3951	0.02
84	57.1	38.1	4.8	-	8.0	0.1	58.3	<0.1	0.15	21.8	4128	0.04
85	72.7	18.2	9.1	-	4.0	0.9	70.2	0.5	0.67	16.6	4186	0.05
86	72.7	18.2	9.1	-	8.0	0.1	81.7	<0.1	0.66	85.5	4555	0.05
87	72.7	18.2	9.1	-	12.0	<0.1	81.2	<0.1	0.33	371.8	4813	0.06
88	72.7	18.2	9.1	-	16.0	<0.1	83.2	<0.1	0.34	2482.5	5485	0.07
89	66.2	22.7	9.1	-	4.0	0.7	70.1	0.4	0.81	8.7	3985	0.07
90	66.2	22.7	9.1	-	8.0	0.1	75.8	<0.1	0.75	30.4	4247	0.09
91	66.2	22.7	9.1	-	12.0	<0.1	77.4	<0.1	0.08	98.6	4522	0.08
92	66.2	22.7	9.1	-	16.0	<0.1	79.2	<0.1	0.22	487.5	4886	0.07
93	63.6	27.3	9.1	-	4.0	0.6	66.8	0.3	1.33	7.1	3884	0.04
94	63.6	27.3	9.1	-	8.0	0.1	72.9	<0.1	1.08	20.2	4104	0.04
95	63.6	27.3	9.1	-	12.0	<0.1	74.6	<0.1	0.01	51.8	4313	0.04
96	63.6	27.3	9.1	-	16.0	<0.1	77.8	<0.1	0.20	190.6	4586	0.05
97	59.1	31.8	9.1	-	4.0	0.6	66.2	0.3	0.41	6.5	3825	0.04
98	59.1	31.8	9.1	-	8.0	0.1	68.3	<0.1	0.33	28.1	4027	0.03
99	59.1	31.8	9.1	-	12.0	<0.1	71.2	<0.1	0.48	57.5	4122	0.05
100	59.1	31.8	9.1	-	16.0	<0.1	73.5	<0.1	0.55	127.2	4427	0.04
101	54.5	36.4	9.1	-	4.0	0.4	61.2	0.3	0.25	7.4	3804	0.05
102	54.5	36.4	9.1	-	8.0	<0.1	62.3	<0.1	0.36	15.2	4020	0.06
103	54.5	36.4	9.1	-	12.0	<0.1	68.8	<0.1	0.55	60.3	4135	0.05
104	54.5	36.4	9.1	-	16.0	<0.1	73.5	<0.1	0.72	110.3	4347	0.06
105	76.2	20.9	-	2.9	5.0	1.1	59.8	0.2	0.43	0.77	3728	0.16
106	74.8	20.4	-	4.8	5.0	1.0	61.2	0.2	0.53	0.22	3456	0.15
107	73.4	20.1	-	6.5	5.0	1.1	57.8	<0.1	0.66	0.07	3175	0.23
108	76.2	20.9	-	2.9	6.0	0.8	62.2	0.2	0.39	0.9	3746	0.19
109	74.8	20.4	-	4.8	6.0	0.8	62.3	<0.1	0.55	0.25	3458	0.15
110	73.4	20.1	-	6.5	6.0	0.7	64.3	<0.1	0.61	0.1	3253	0.15
111	76.2	20.9	-	2.9	7.0	0.4	65.3	<0.1	0.29	1.07	3763	0.24
112	74.8	20.4	-	4.8	7.0	0.4	66.2	<0.1	0.34	0.29	3453	0.16
113	73.4	20.1	-	6.5	7.0	0.4	61.3	<0.1	0.38	0.1	3239	0.20
283	66.7	16.7	16.7	-	4.0	0.7	70.7	0.4	0.62	101.5	4701	0.05
284	66.7	16.7	16.7	-	8.0	<0.1	82.2	<0.1	0.61	562.4	5100	0.05
285	66.7	16.7	16.7	-	12.0	<0.1	82.3	<0.1	0.33	2432.5	5492	0.06
286	66.7	16.7	16.7	-	16.0	<0.1	83.4	<0.1	0.31	10844.5	5850	0.07
287	62.5	20.8	16.7	-	4.0	0.5	71.2	0.3	0.8	25.6	4005	0.07
288	62.5	20.8	16.7	-	8.0	<0.1	76.2	<0.1	0.71	123.5	4401	0.09
289	62.5	20.8	16.7	-	12.0	<0.1	77.9	<0.1	0.08	546.9	4816	0.08
290	62.5	20.8	16.7	-	16.0	<0.1	80.1	<0.1	0.21	3967.4	5404	0.07
291	58.3	25.0	16.7	-	4.0	0.5	68.3	0.3	1.21	7.2	3856	0.04
292	58.3	25.0	16.7	-	8.0	<0.1	73.6	<0.1	1.05	33.6	4052	0.04
293	58.3	25.0	16.7	-	12.0	<0.1	80.2	<0.1	0.01	131.3	4373	0.04
294	58.3	25.0	16.7	-	16.0	<0.1	82	<0.1	0.18	855.2	4846	0.05
295	54.2	29.2	16.7	-	4.0	0.4	67.1	0.2	0.41	3.9	3652	0.04
296	54.2	29.2	16.7	-	8.0	<0.1	70	<0.1	0.31	11.2	3830	0.03
297	54.2	29.2	16.7	-	12.0	<0.1	73.9	<0.1	0.42	42.3	3960	0.05
298	54.2	29.2	16.7	-	16.0	<0.1	75.8	<0.1	0.49	236.1	4418	0.04

[0104] 判明对试样 75 ~ 113 而言, Mn 与 Ni 的莫尔比为  $55/45 \leq a/b \leq 90/10$ , 将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含 Ti 大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 25.0 份莫尔, 所以尽管  $\Delta R_{25}/R_{25}$  不大于 1.5%, 镀层侵蚀度也不大于 2.0%, 抗折强度也不小于 50N, 获得镀层侵蚀度小且抗折强度良好的叠层型负特性热敏电阻。又判明细孔面积率小得不大于 1.0%, 即使低温下也充分烧结, 获得充分的常数 B 和电阻率。

[0105] 对试样 75 ~ 104、283 ~ 298 而言, 将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含有的 Fe 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 20 份莫尔的范围, 所以特性值偏差 (常数 B 的 3CV) 小。

[0106] 还判明对试样 105 ~ 113 而言, 将 Mn 和 Ni 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含有的

Cu 在大于等于 3 份莫尔且小于等于 7 份莫尔的范围,所以细孔面积率小,即使低温烧固也获得致密的陶瓷体。

[0107] 再者,表 3 中,将 Fe 的含有量表示为把 Mn、Ni、Fe 的总计取为 100 莫尔%时占有的比率,但将其换算成把 Mn、Ni 的总量取为 100 份莫尔时的 Fe 添加量(份莫尔)。

[0108] 实施例 4

[0109] 接着,通过改变半导体陶瓷材料的 Mn、Co 和 Ti 的组分比,比较具有使用含 Mn、Co 和 Ti 的半导体陶瓷材料的陶瓷体时的表面安装型负特性热敏电阻。

[0110] 首先,作为初始原料,准备  $Mn_3O_4$ 、 $Co_3O_4$ 、 $TiO_2$ ,并配合成表 4 的试样 114 ~ 140 所示的配合比。此外,还用与实施例 1 相同的方法制作试样 114 ~ 140。再者,表 4 中的 Ti 含有量是 Mn 和 Co 的总量取为 100 份莫尔时的 Ti 添加量(份莫尔)。对上述那样得到的叠层型负特性热敏电阻试样 114 ~ 试样 140 用与实施例 1 相同的方法进行同样的特性评价,表 4 示出其结果。

[0111] [表 4]

[0112]

试样号	Mn mol	Co mol	Ti 份 mol	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 $k\Omega cm$	常数 B K	3CV %
*114	5.0	95.0	5.0	5.2	39.4	0.4	-	-	-	-
115	10.0	90.0	5.0	4.8	42.3	0.8	0.92	16.51	4282	0.31
116	20.0	80.0	5.0	4.2	44.1	0.9	0.82	5.23	3870	0.29
117	30.0	70.0	5.0	3.4	46.4	1.1	0.21	0.85	3963	0.27
118	40.0	60.0	5.0	2.7	47.8	1.3	0.15	0.57	3989	0.11
119	50.0	50.0	5.0	2.1	50.1	1.6	0.62	0.92	4058	0.13
120	60.0	70.0	5.0	1.7	52.3	1.8	0.89	23.85	4323	0.24
121	70.0	30.0	5.0	1.6	52.4	1.9	0.79	523.1	5217	0.33
*122	80.0	20.0	5.0	1.8	53.1	1.9	-	-	-	-
*123	30.0	70.0	0.0	11.2	7.4	2.8	0.91	0.37	4096	0.53
124	30.0	70.0	1.0	4.8	38.2	1.8	0.62	0.44	4072	0.41
125	30.0	70.0	3.0	3.8	41.2	1.4	0.22	0.51	4033	0.35
126	30.0	70.0	5.0	3.4	46.4	1.1	0.21	0.65	3963	0.27
127	30.0	70.0	10.0	0.4	58.1	0.9	0.15	1.41	3980	0.22
128	30.0	70.0	20.0	<0.1	66.4	0.7	0.15	6.99	4134	0.19
129	30.0	70.0	25.0	<0.1	70.4	0.6	0.21	10.21	4355	0.18
130	30.0	70.0	30.0	<0.1	74.4	0.3	0.46	159.81	4635	0.15
*131	30.0	70.0	35.0	<0.1	80.1	0.1	-	-	-	-
*132	40.0	60.0	0.0	9.9	9.1	3.1	1.41	0.26	4108	0.42
133	40.0	60.0	1.0	4.4	39.6	2.6	0.88	0.31	4088	0.34
134	40.0	60.0	3.0	3.4	42.8	2.1	0.21	0.39	4043	0.22
135	40.0	60.0	5.0	2.7	47.8	1.3	0.15	0.57	3989	0.11
136	40.0	60.0	10.0	0.2	63.8	1.4	0.11	1.38	4013	0.12
137	40.0	60.0	20.0	<0.1	66.7	1.1	0.16	12.05	4284	0.09
138	40.0	60.0	25.0	<0.1	69.4	0.9	0.14	39.45	4432	0.10
139	40.0	60.0	30.0	<0.1	73.4	0.4	0.56	221.31	4705	0.11
*140	40.0	60.0	35.0	<0.1	79.2	0.2	-	-	-	-

[0113] \* 本发明的范围外

[0114] 从表 4 判明,对试样 115 ~ 121、124 ~ 130 和 133 ~ 139 而言,将 Mn 的莫尔量表示为 a、Co 的莫尔量表示为 b 时, Mn 与 Co 的莫尔比为  $10/90 \leq a/b \leq 70/30$ ,将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 1.0 份莫尔且小于等于 30 份莫尔,所以尽管  $\Delta R_{25}/R_{25}$  不大于 1.0%,镀层侵蚀度也不大于 5.0%,抗折强度也不小于 35N,获得镀层侵蚀度小且抗折强度良好的叠层型负特性热敏电阻。还判明细孔面积率不大于 3.0%,即便是 1000°C 的低烧固温度,也充分烧结,获得充分的常数 B 和电阻率。又,试样 117、118、125 ~ 130、134 ~ 139 的情况下, Mn 与 Co 的莫尔比为  $30/70 \leq a/b \leq 40/60$ ,将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含 Ti 大于等于 3 份莫尔且小于等于 30 份莫尔,获得镀层侵蚀度不大于 4.0% 且表示可靠性的  $\Delta R_{25}/R_{25}$  良好得不大于 0.5% 的叠层型负特性热敏电阻。

[0115] 另一方面, Mn 与 Co 的莫尔比大于 70/30 的试样 122 由于陶瓷体绝缘化,不能用作负特性热敏电阻,欠佳。对 Mn 与 Co 的莫尔比小于 10/90 的试样而言,也由于陶瓷体绝缘化,



不能用作负特性热敏电阻, 欠佳。还判明将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时含 Ti 少于 1.0 份莫尔的试样 123 和 132 由于含 Ti 不充分, 电镀液的侵蚀大, 抗折强度小。另一方面, 判明对将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时含 Ti 多于 30 份莫尔的试样 131 和 140 而言, 陶瓷体的电阻率值超过负特性热敏电阻的商品上有意义的值。

[0116] 实施例 5

[0117] 接着, 对本申请第 4 发明的半导体陶瓷材料中添加其它过渡金属元素的情况进行比较。作为初始原料, 准备  $Mn_3O_4$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $TiO_2$ , 并配合成表 5 和表 6 的配合比。此外, 还用与实施例 1 相同的方法制作试样 141 ~ 197。再者, 表 5 和表 6 中的 Ti 含有量是 Mn 和 Co 的总量取为 100 份莫尔时的 Ti 添加量 (份莫尔)。用与实施例 1 相同的方法进行同样的特性评价, 表 5 和表 6 示出其结果。

[0118] [表 5]

[0119]

试样号	Mn mol	Co mol	Fe mol	Cu mol	Ti 份 mol	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积 率%	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ cm	常数 B K	3CV %
141	36.7	46.7	16.6	-	4	1.9	42.2	0.8	0.38	1.2	3697	0.04
142	36.7	46.7	16.6	-	8	0.4	57.8	0.2	0.21	2.8	3883	0.05
143	36.7	46.7	16.6	-	12	<0.1	65.4	<0.1	0.29	8.1	4075	0.07
144	36.7	43.3	20.0	-	4	1.9	43.4	0.8	0.32	1.2	3552	0.09
145	36.7	43.3	20.0	-	8	0.4	58.2	0.2	0.25	4.8	3827	0.16
146	36.7	43.3	20.0	-	12	<0.1	68.3	<0.1	0.21	17.8	4133	0.1
147	36.7	40.0	23.3	-	4	1.7	43.4	0.9	0.28	2.8	3645	0.13
148	36.7	40.0	23.3	-	8	0.3	59.8	0.3	0.26	10.1	3901	0.08
149	36.7	40.0	23.3	-	12	<0.1	59.4	<0.1	0.22	51.2	4231	0.13
150	36.7	56.7	6.6	-	3.6	1.9	41.4	0.3	0.01	0.7	3882	0.09
151	36.7	56.7	6.6	-	7.1	0.3	56.5	<0.1	0.04	1.33	3836	0.09
152	36.7	56.7	6.6	-	10.7	<0.1	62.3	<0.1	0.05	2.79	4013	0.09
153	36.7	53.3	10.0	-	3.7	1.7	42.0	0.4	0.29	0.85	3842	0.02
154	36.7	53.3	10.0	-	7.4	<0.1	57.1	0.1	0.21	1.78	3932	0.04
155	36.7	53.3	10.0	-	11.1	<0.1	61.2	<0.1	0.22	4.12	4041	0.11
156	36.7	50.0	13.3	-	3.8	0.9	49.3	0.4	0.40	1.21	3800	0.17
157	36.7	50.0	13.3	-	7.7	<0.1	59.9	0.1	0.33	2.78	3828	0.31
158	36.7	50.0	13.3	-	11.5	<0.1	68.9	<0.1	0.30	6.87	4071	0.10
159	34.4	50.0	15.7	-	4.0	2.1	39.9	0.6	0.00	1.38	3707	0.12
160	34.4	46.9	18.7	-	4.2	1.9	42.4	0.5	0.04	2.22	3593	0.18
161	34.4	43.8	21.8	-	4.3	1.8	43.3	0.3	0.01	2.88	3614	0.19
162	33.3	50.0	16.7	-	4.0	2.1	38.8	0.5	0.07	1.35	3700	0.06
163	33.3	46.7	20.0	-	4.2	1.8	42.8	0.3	0.09	1.20	3428	0.14
164	33.3	43.3	23.4	-	4.3	1.7	44.4	0.3	0.09	3.42	3660	0.15
165	40.0	43.3	16.7	-	4.0	1.9	44.9	0.6	0.81	2.31	3793	0.25
166	40.0	40.0	20.0	-	4.2	1.9	48.1	0.6	0.78	3.68	3699	0.14
167	40.0	36.7	23.3	-	4.3	1.7	47.8	0.7	0.97	7.01	3811	0.05
168	43.3	40.0	16.7	-	4	1.6	48.2	0.6	0.40	2.76	3847	0.04
169	43.3	36.7	20.0	-	4.2	1.5	48.3	0.7	0.51	5.63	3777	0.30
170	43.3	33.3	23.4	-	4.3	1.4	48.0	0.7	1.11	15.82	3852	0.10
171	36.7	56.7	6.6	-	14.3	<0.1	69.3	<0.1	0.07	6.03	4130	0.07
172	36.7	56.7	6.6	-	17.9	<0.1	71.2	<0.1	0.04	14.80	4263	0.04
173	36.7	56.7	6.6	-	21.4	<0.1	72.1	<0.1	0.03	40.77	4429	0.04
174	36.7	56.7	6.6	-	25	<0.1	72.3	<0.1	0.05	140.4	4642	0.05
175	36.7	56.7	6.6	-	28.6	<0.1	78.6	<0.1	0.07	576.4	4828	0.15
176	36.7	53.3	10.0	-	14.8	<0.1	70.3	<0.1	0.33	10.17	4183	0.04
177	36.7	53.3	10.0	-	18.5	<0.1	73.6	<0.1	0.40	30.38	4352	0.03
178	36.7	53.3	10.0	-	22.2	<0.1	75.5	<0.1	0.23	102.1	4564	0.08
179	36.7	53.3	10.0	-	25.9	<0.1	75.1	<0.1	0.28	482.2	4666	0.17
180	36.7	53.3	10.0	-	29.6	<0.1	75.9	<0.1	0.25	1880.0	5187	0.27

[0120] [表 6]

[0121]

试样号	Mn mol	Co mol	Fe mol	Cu mol	Ti 份 mol	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ ·cm	常数 B K	3CV %
181	29.4	68.6	-	2.0	5.0	3.2	43.4	0.2	0.33	0.43	3710	0.06
182	39.2	58.8	-	2.0	5.0	2.9	45.2	0.2	0.29	0.34	3702	0.05
183	49.0	49.0	-	2.0	5.0	2.3	49.7	<0.1	0.35	0.48	3602	0.13
184	28.8	67.3	-	3.8	5.0	3.4	40.1	0.2	0.53	0.24	3473	0.09
185	38.5	57.7	-	3.8	5.0	3.2	42.2	<0.1	0.45	0.21	3482	0.05
186	48.1	48.1	-	3.8	5.0	2.7	44.0	<0.1	0.59	0.27	3381	0.05
187	28.3	66.0	-	5.7	5.0	3.8	37.8	<0.1	0.66	0.14	3313	0.14
188	37.7	56.6	-	5.7	5.0	3.5	40.1	<0.1	0.52	0.14	3335	0.06
189	47.2	47.2	-	5.7	5.0	2.9	42.2	<0.1	0.71	0.23	3286	0.1
190	36.1	55.7	6.6	1.6	8.9	0.4	59.9	<0.1	0.22	1.03	3817	0.06
191	35.6	54.8	6.5	3.1	8.9	0.4	60.1	<0.1	0.4	0.73	3700	0.03
192	34.9	54	6.4	4.7	8.9	0.4	57.9	<0.1	0.48	0.48	3608	0.07
193	34.4	53.1	6.3	6.2	8.9	0.4	59.3	<0.1	0.53	0.33	3532	0.07
194	36.1	55.7	6.6	1.6	17.9	<0.1	73.4	<0.1	0.4	7.72	4070	0.05
195	35.5	54.9	6.5	3.2	17.9	<0.1	73.4	<0.1	0.74	4.45	3932	0.06
196	34.9	54	6.4	4.7	17.9	<0.1	78.1	<0.1	0.86	2.89	3811	0.03
197	34.4	53.1	6.3	6.2	17.9	<0.1	77.4	<0.1	1.11	1.77	3709	0.08

[0122] 判明对试样 141 ~ 试样 197 而言, 将 Mn 的莫尔量表示为 a、Co 的莫尔量表示为 c 时, Mn 与 Co 的莫尔比为  $10/90 \leq a/c \leq 70/30$ , 将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含 Ti 大于等于 1 份莫尔且小于等于 30 份莫尔, 所以尽管  $\Delta R_{25}/R_{25}$  不大于 1.5%, 镀层侵蚀度也不大于 4.0%, 抗折强度也不小于 35N, 获得镀层侵蚀度小且抗折强度良好的叠层型负特性热敏电阻。还判明细孔面积率不大于 2.0%, 即使低温也充分烧固, 获得充分的常数 B 和电阻率。

[0123] 对试样 141 ~ 180、190 ~ 197 而言,将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Fe 在大于等于 7 份莫尔且小于等于 31 份莫尔的范围,所以特性值偏差(常数 B 的 3CV)小。

[0124] 又判明对试样 181 ~ 197 而言,将 Mn 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Cu 在大于等于 2 份莫尔且小于等于 7 份莫尔的范围,所以细孔面积率小,即使低温烧结也获得致密的陶瓷体。

[0125] 再者,表 5、表 6 中,将 Mn、Co、Fe 的总计表示为 100 莫尔%,将 Mn、Co、Cu 的总计表示为 100 莫尔%,或将 Mn、Co、Fe、Cu 的总计表示为 100 莫尔%,但如上文所述,将 Mn、Co 的总计取为 100 份莫尔,换算 Fe、Cu 的含有量。

[0126] 实施例 6

[0127] 接着,对作为本申请第 6 发明的以 Mn、Ni、Co 为主成分且含有 Ti 的半导体陶瓷材料分配组分并进行比较。还对添加其它过渡金属元素的情况进行比较。

[0128] 首先,作为初始原料,准备  $Mn_3O_4$ 、NiO、 $Co_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ 、CuO、 $TiO_2$ ,并配合成表 7 和表 8 的配合比。此外,还用与实施例 1 相同的方法制作成试样 198 ~ 272。再者,表 7 和表 8 中的 Ti 含有量是 Mn、Ni 和 Co 的总量取为 100 份莫尔时的 Ti 添加量(份莫尔)。用与实施例 1 相同的方法进行同样的特性评价。表 7 和表 8 示出其结果。

[0129] [表 7]

[0130]

100

试样号	Mn mol	Ni mol	Co mol	Fe mol	Cu mol	Ti mol	镀层厚度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ cm	常数 B K	3CV %
198	55.2	10.8	34.0	-	-	1.1	2.7	41.4	1.7	1.15	0.36	3539	0.06
199	53.1	14.1	32.8	-	-	1.2	2.6	42.3	1.7	0.61	0.29	3490	0.22
200	51.3	17.1	31.6	-	-	1.2	2.5	42.9	1.7	0.71	0.26	3397	0.08
201	30.8	21.3	48.0	-	-	3.0	2.8	40.0	0.3	0.05	0.68	3585	0.16
202	29.2	21.3	49.5	-	-	3.0	3.1	39.6	0.1	0.22	0.77	3592	0.15
203	27.7	21.3	51.1	-	-	3.0	3.2	38.2	0.1	0.13	0.85	3588	0.15
204	28.1	21.3	52.7	-	-	3.0	2.2	37.7	0.1	0.01	0.97	3589	0.16
205	64.0	21.2	14.8	-	-	3.5	0.8	35.5	0.4	0.58	0.95	3645	0.15
206	59.0	27.4	13.6	-	-	3.5	0.6	37.5	0.5	0.13	0.87	3586	0.21
207	31.3	20.7	48.0	-	-	3.5	2.8	40.2	<0.1	0.05	0.57	3526	0.16
208	30.8	21.3	48.0	-	-	4.0	2.4	42.3	0.1	0.06	0.61	3606	0.13
209	29.2	21.3	49.5	-	-	4.0	2.5	41.3	<0.1	0.18	0.93	3618	0.14
210	27.7	21.3	51.1	-	-	4.0	2.7	39.5	<0.1	0.22	0.97	3614	0.14
211	26.1	21.3	52.7	-	-	4.0	2.9	38.8	<0.1	0.42	1.01	3611	0.14
212	55.2	10.8	34.0	-	-	4.7	1.4	42.7	<0.1	0.42	0.71	3704	0.24
213	53.1	14.1	32.8	-	-	4.7	1.3	58.8	1.8	1.03	0.66	3647	0.15
214	51.2	17.2	31.6	-	-	4.7	1.6	47.3	0.1	0.62	0.45	3551	0.16
215	44.8	21.3	33.9	-	-	5.9	0.9	40.3	0.2	0.03	0.50	3472	0.18
216	47.8	22.7	29.5	-	-	5.9	0.8	44.1	0.2	0.36	0.50	3380	0.23
217	51.1	21.3	27.6	-	-	5.9	0.8	52.1	0.3	0.04	0.63	3519	0.23
218	45.7	6.7	47.6	-	-	6.2	1.8	44.5	0.2	1.06	0.87	3870	0.12
219	44.1	10.0	45.9	-	-	6.2	1.7	48.5	0.1	0.88	0.66	3753	0.15
220	42.6	13.1	44.3	-	-	6.2	1.5	48.9	0.1	0.52	0.57	3649	0.16
221	41.2	16.0	42.8	-	-	6.2	1.4	49.9	0.1	0.21	0.54	3604	0.18
222	42.2	20.0	37.8	-	-	7.0	0.3	48.9	<0.1	0.06	0.54	3491	0.21
223	59.1	28.0	12.9	-	-	7.0	0.3	45.6	<0.1	0.32	2.01	3705	0.21
224	38.6	21.2	40.2	-	-	7.0	1.1	63.4	0.9	0.25	0.61	3495	0.17
225	55.2	10.8	34.0	-	-	7.8	0.1	66.4	0.9	0.72	1.39	3858	0.18
226	53.1	14.1	32.8	-	-	8.1	0.1	64.3	0.9	0.97	1.12	3789	0.08
227	51.3	17.1	31.6	-	-	8.4	0.1	64.3	0.9	1.4	0.98	3695	0.08
228	55.2	10.8	34.0	-	-	11.2	<0.1	89.1	0.5	1.30	2.68	4005	0.09
229	53.1	14.1	32.8	-	-	11.6	<0.1	67.8	0.4	0.89	2.42	3925	0.03
230	51.3	17.1	31.6	-	-	12.1	<0.1	78.4	0.3	1.30	1.86	3840	0.12
231	59.1	28.0	12.9	-	-	14.1	<0.1	69.2	<0.1	0.29	5.67	3993	0.19
232	55.2	10.8	34.0	-	-	14.6	<0.1	77.7	0.1	1.31	5.90	4152	0.04
233	53.1	14.1	32.8	-	-	15.1	<0.1	79.4	0.1	0.83	4.59	4062	0.14
234	51.3	17.1	31.6	-	-	15.7	<0.1	82.4	<0.1	1.38	3.66	3978	0.09

[0131] [表 8]  
[0132]

试样号	Mn mol	Ni mol	Co mol	Fe mol	Cu mol	Ti mol	镀层侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ cm	常数 B K	3CV %
235	44.0	8.9	26.1	21.0	-	-	0.1	80.1	<0.1	0.11	42.8	4162	0.08
236	44.0	10.9	26.1	19.0	-	-	0.1	87.3	<0.1	0.06	37.3	4104	0.09
237	44.0	12.9	26.1	17.0	-	-	0.1	72.3	<0.1	0.04	30.8	4052	0.08
238	44.0	17.0	26.1	12.8	-	-	0.2	89.5	0.3	0.04	14.2	3833	0.08
239	44.0	19.0	26.1	10.9	-	-	0.2	55.4	0.2	0.12	13	3790	0.08
240	44.0	21.0	26.1	8.9	-	-	0.2	53.6	0.3	0.11	13.2	3743	0.07
241	40.0	8.0	42.0	10.0	-	-	0.1	49.6	<0.1	0.05	2.54	3797	0.06
242	40.0	8.0	37.0	15.0	-	-	0.1	50.7	<0.1	0.06	2.92	3788	0.08
243	28.1	6.3	52.3	13.3	-	-	0.4	52.3	<0.1	0.09	2.46	3536	0.09
244	27.3	9.1	51.5	12.1	-	-	0.8	46.5	<0.1	0.08	2.33	3460	0.08
245	26.4	11.8	50.0	11.8	-	-	0.5	41.2	<0.1	0.08	2.16	3815	0.08
246	35.5	3.2	54.8	6.5	-	-	1	59.5	<0.1	0.02	0.94	3795	0.07
247	34.4	6.3	53	6.3	-	-	1	59.8	<0.1	0.05	0.53	3679	0.05
248	33.3	9.1	51.5	6.1	-	-	1	61.1	<0.1	0.09	0.58	3629	0.06
249	35.5	3.2	54.8	6.5	-	-	0.3	64.7	<0.1	0.08	1.11	3644	0.01
250	34.4	6.3	53	6.3	-	-	0.3	66.6	<0.1	-0.03	0.99	3770	0.02
251	33.3	9.1	51.5	6.1	-	-	0.3	66.9	<0.1	-0.02	0.87	3692	0.13
252	32.4	11.8	49.9	5.9	-	-	0.2	68.4	<0.1	-0.04	1.1	3660	0.05
253	31.4	14.3	48.6	5.7	-	-	0.2	69.1	<0.1	-0.07	1.12	3637	0.07
254	30.6	16.7	47.1	5.6	-	-	0.2	69.2	<0.1	0.00	1.24	3621	0.06
255	29.7	18.9	46.0	5.4	-	-	0.1	69.4	<0.1	0.01	1.36	3615	0.06
256	28.9	21.1	44.7	5.3	-	-	0.1	70.1	<0.1	0.03	1.53	3607	0.07
257	28.2	23.1	43.6	5.1	-	-	0.1	71.1	<0.1	-0.03	1.65	3598	0.13
258	27.5	25	42.5	5.0	-	-	0.1	72.2	<0.1	-0.05	1.83	3594	0.33
259	34.4	6.3	49.9	9.4	-	-	0.3	60.1	<0.1	0.51	0.85	3892	0.08
260	34.4	6.3	49.9	9.4	-	-	<0.1	76.4	<0.1	0.42	2.26	3658	0.06
261	34.4	6.3	49.9	9.4	-	-	<0.1	77.3	<0.1	0.37	7.89	4052	0.01
262	34.4	6.3	49.9	9.4	-	-	<0.1	81.1	<0.1	0.25	35.71	4301	0.03
263	34.4	6.3	46.8	12.5	-	-	0.3	61.2	<0.1	0.63	1.15	3672	0.04
264	34.4	6.3	46.8	12.5	-	-	<0.1	75.4	<0.1	0.54	3.54	3675	0.05
265	34.4	6.3	46.8	12.5	-	-	<0.1	78.3	<0.1	0.49	12.81	4063	0.2
266	34.4	6.3	46.8	12.5	-	-	<0.1	79.7	<0.1	0.38	78.99	4401	0.17
267	58.4	12.8	27.8	-	1.0	5.7	0.5	55.9	<0.1	0.26	0.71	3508	0.21
268	58.4	12.8	27.8	-	1.0	10.9	0.1	60.1	<0.1	0.36	1.94	3682	0.19
269	45.4	20.0	30.0	-	4.6	4.2	0.6	52.3	<0.1	0.51	0.08	3113	0.23
270	45.4	20.0	30.0	-	4.6	8.4	0.4	55.3	<0.1	0.64	0.12	3156	0.21
271	45.4	20.0	30.0	-	4.6	12.6	0.1	64.2	<0.1	0.72	0.36	3389	0.16
272	45.4	20.0	30.0	-	4.6	16.2	0.1	66.5	<0.1	0.98	0.78	3441	0.18

[0133] 判明对试样 198 ~ 试样 272 而言, 将 Mn 取为大于等于 0.1mol% 且小于等于 90.0mol%, 将 Ni 取为大于等于 0.1mol% 且小于等于 45.0mol%, 将 Co 取为大于等于 0.1mol% 且小于等于 90.0mol%, 并将 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时, 含 Ti 大于等于 0.5 份莫尔且小于等于 30 份莫尔, 所以  $\Delta R_{25}/R_{25}$  良好得不大于 1.5%, 而且镀层侵蚀度不大于 3.5%、抗折强度不小于 35N, 获得镀层侵蚀度小而且抗折强度良好的叠层型负特性热敏电阻。还判明细孔面积率不大于 2.0%, 即使低温也充分烧固, 获得充分的常数 B 和电阻率。

[0134] 对试样 235 ~ 266 而言,将 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Fe 在大于等于 5 份莫尔且小于等于 30 份莫尔的范围,所以特性值偏差(常数 B 的 3CV)小。

[0135] 又判明对试样 267 ~ 272 而言,将 Mn、Ni 和 Co 的总莫尔量取为 100 份莫尔时,含有的 Cu 在大于等于 1 份莫尔且小于等于 5 份莫尔的范围,所以细孔面积率小,即使低温烧结也获得致密的陶瓷体。

[0136] 再者,表 8 中,将 Mn、Ni、Co、Fe 的总计表示为 100 莫尔%,或将 Mn、Ni、Co、Cu 的总计表示为 100 莫尔%,但如上文所述,将 Mn、Ni、Co 的总计取为 100 份莫尔,换算 Fe、Cu 的含有量。

[0137] 实施例 7

[0138] 接着,将 Ag-Pd 内部电极中把 Ag 的配合量配合成表 9 所示的配合比并用与试样 5 相同的方法制作的试样表示为试样 273 ~ 277。同样,将把 Ag 的配合量配合成表 9 所示的配合比并用与试样 117 相同的方法制作的试样表示为试样 278 ~ 282。然后,用与实施例 1 相同的方法进行特性评价。表 9 示出其结果。

[0139] [表 9]

[0140]

试样号	Min mol	Ni mol	Co mol	Tl 份/mol	Ag-Pd 内部电极的 Ag 含有量 (重量%)	裂纹侵蚀度 %	抗折强度 N	细孔面积率 %	$\Delta R/R$ %	电阻率 k $\Omega$ cm	电阻 3CV %	常数 B K	3CV %
273	78.5	21.5	-	5.0	100.0	0.9	62.8	0.9	0.54	5.8	24.5	4152	0.14
274	78.5	21.5	-	5.0	80.0	0.9	62.7	0.9	0.52	5.7	8.9	4149	0.15
275	78.5	21.5	-	5.0	80.0	0.9	62.7	0.9	0.52	5.7	3.4	4148	0.14
276	78.5	21.5	-	5.0	70.0	0.9	62.8	0.9	0.53	5.7	2.4	4148	0.13
277	78.5	21.5	-	5.0	60.0	0.9	62.8	0.9	0.51	5.7	2.6	4149	0.14
278	30.0	-	70.0	5.0	100.0	3.4	46.4	1.1	0.23	0.65	21.6	3963	0.11
279	30.0	-	70.0	5.0	90.0	3.4	46.3	1.1	0.21	0.65	8.6	3963	0.12
280	30.0	-	70.0	5.0	80.0	3.4	46.5	1.1	0.22	0.66	2.6	3962	0.10
281	30.0	-	70.0	5.0	70.0	3.4	46.2	1.1	0.21	0.65	2.2	3962	0.11
282	30.0	-	70.0	5.0	60.0	3.4	46.6	1.1	0.20	0.64	2.3	3963	0.12

[0141] 从表 9 判明,使用本申请发明的半导体陶瓷材料,则即便使用 Ag 含有量大于等于 60%且小于等于 90%的 Ag-Pd 组成的内部电极,也能使其与本发明的半导体陶瓷材料合为



一体地烧结,可获得良好的负特性热敏电阻。还判明能获得可抑制电镀液侵蚀陶瓷体、具有高抗折强度而且可靠性良好的负特性热敏电阻。

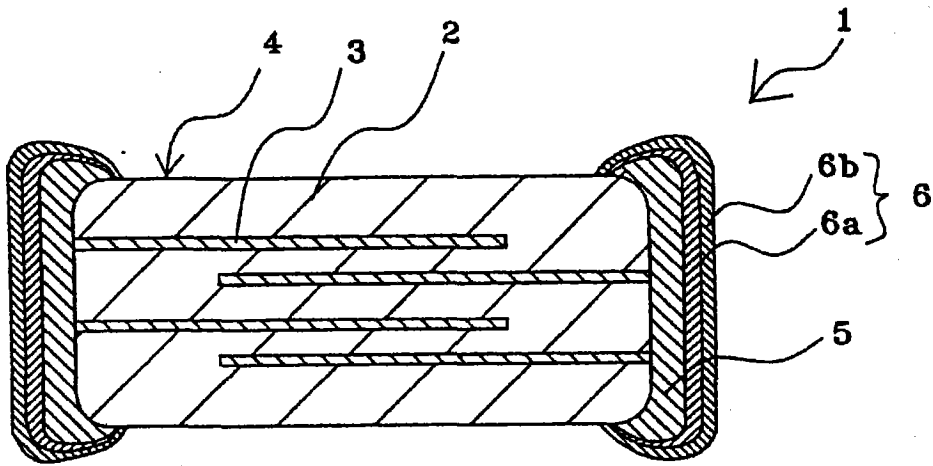


图 1

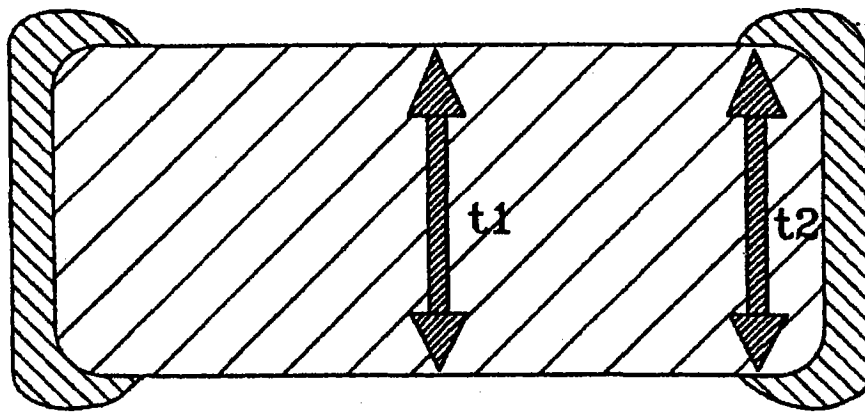


图 2

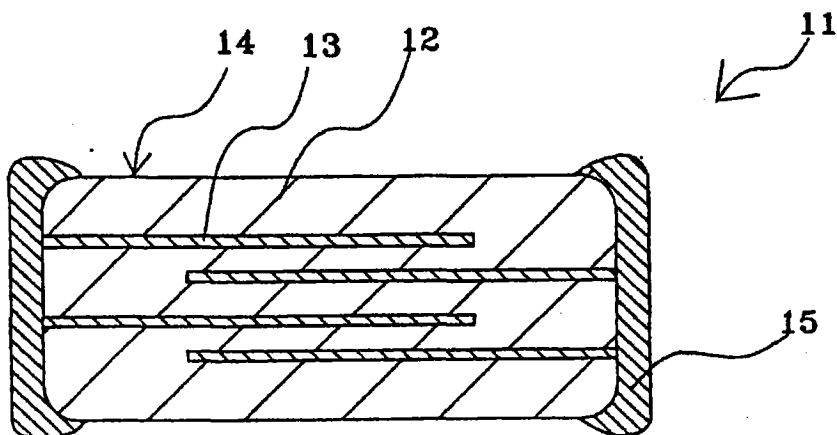


图 3