



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118891237 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 01

(21) 申请号 202380028019.4

(22) 申请日 2023.03.08

(30) 优先权数据

2022-043992 2022.03.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008714 2023.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176608 JA 2023.09.21

(71) 申请人 株式会社明电舍

地址 日本

(72) 发明人 小松雄也 关笃志 高田雅之

田上幸雄

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 张智慧

(51) Int.Cl.

G04B 35/453 (2006.01)

H01C 7/112 (2006.01)

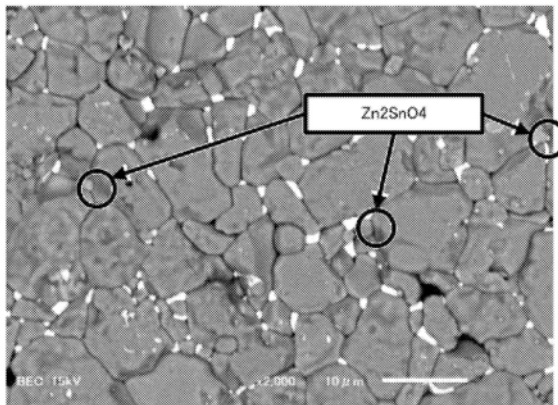
权利要求书1页 说明书7页 附图5页
按照条约第19条修改的权利要求书1页

(54) 发明名称

替代氧化铟的氧化锌元件

(57) 摘要

通过不含氧化铟,控制烧结体中的氧化锌粒子的粒径,从而提供非直线电阻特性 ($V10kA/V1mA$ 非直线性) 良好的氧化锌元件。本发明的氧化锌元件包含烧成体,所述烧成体包含氧化锌、氧化铟和锡酸锌 (Zn_2SnO_4)。本发明的氧化锌元件的制造方法包括:将包含氧化锌、氧化铟和氧化锡、不含氧化铟的原料氧化物烧成,在烧成的氧化锌的晶界使锡酸锌 (Zn_2SnO_4) 偏析。



1. 氧化锌元件,其包含烧成体,所述烧成体包含氧化锌、氧化铋和锡酸锌 (Zn_2SnO_4)。
2. 根据权利要求1所述的氧化锌元件,其中,在将所述烧成体中的金属元素整体设为100摩尔%时,所述烧成体中的锡酸锌的量为0.1~5摩尔%。
3. 根据权利要求1或2所述的氧化锌元件,其中,在所述烧成体的任意的截面中,基于氧化锌粒子的截面积的分布的标准偏差 (σ) 除以所述氧化锌粒子的平均粒径 (D) 所得的值 (σ/D) 为0.4以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体还包含氧化锡。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体不含氧化铋。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体还包含选自氧化钴、氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化银、氧化硅和氧化硼中的至少一种的氧化化合物。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体还包含选自钇、镧、铈、铉、铈、铈、铈和铈中的至少一种的稀土元素的氧化物。
8. 氧化锌元件的制造方法,其包括:将包含氧化锌、氧化铋和氧化锡、不含氧化铋的原料氧化物烧成,在烧成的氧化锌的晶界使锡酸锌 (Zn_2SnO_4) 偏析。
9. 根据权利要求8所述的制造方法,其中,所述原料氧化物还包含选自氧化钴、氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化银、氧化硅和氧化硼中的至少一种的氧化化合物。
10. 根据权利要求8或9所述的制造方法,其中,所述原料氧化物还包含选自钇、镧、铈、铉、铈、铈、铈和铈中的至少一种的稀土元素的氧化物。

替代氧化铟的氧化锌元件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于避雷器等过电压保护装置的氧化锌元件,特别地,涉及替代氧化铟而使用氧化锡作为原料氧化物的氧化锌元件。

背景技术

[0002] 为了抑制对送配电线、变电设备的雷击浪涌等引起的过电压,或者作为变压器等各种电力设备的保护装置,广泛使用氧化锌型避雷器。作为氧化锌型避雷器的内部元件,使用烧结体,其以氧化锌粉末作为主成分,作为其中的添加物,将数种氧化物例如氧化铋(III)、氧化铟(II I)、氧化钴(II I)、氧化镍(II)、二氧化锰(MnO_2)等混合,使用聚乙烯醇等有机粘合剂,加压成型为圆筒形等后,在 1000°C 以上的高温下烧成而制作。通过使氧化锌元件的成分、添加物变化,控制烧结体构成粒子的组成和粒径,从而能够提高电特性,因此进行了各种开发。

[0003] 另一方面,近年来,对于送电成本的要求越来越严格,为了减少送电成本,强烈希望送变电设备的小型化。因此,决定变电设备的绝缘水平的过电压保护装置的小型化成为当务之急。在过电压保护装置中采用的电流-电压非直线电阻体在正常的电压下,大致显示绝缘特性,另一方面,如果施加异常电压,则具有显示低电阻特性的非直线电阻特性,对于过电压的抑制有效,因此是过电压保护装置中的保护电平本身,成为了左右过电压保护装置的小型化乃至送变电设备的小型化的极其重要的技术要素。因此,关于电流-电压非直线电阻体,提出了各种限定构成成分等实施了各种改进的方案。

[0004] 在专利文献1中示出了电流-电压非直线电阻体,其中,通过调节副成分的含量,从而推进小型化,而且电流-电压非直线特性、寿命特性和浪涌能量耐量优异,并且通过使电流-电压非直线电阻体的温度上升时的电阻值的降低程度变小,即提高高温下的热稳定性,从而能够有助于过电压保护装置的小型化。另外记载了通过作为副成分,含有 $0.5 \sim 2.5$ 摩尔%的氧化铟(Sb_2O_3),从而形成氧化锌和尖晶石粒子,抑制烧结体的粒生长,利用均匀化的作用,使非直线电阻特性提高。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利第5065688号说明书

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 作为在过电压保护装置等中使用的元件,需要提供不含健康上、环境上需要考虑的氧化铟的元件。但是,在制成不含氧化铟的元件的情况下,倾向于维持上述的非直线电阻特性困难。

[0010] 基于这样的背景,本发明的目的在于提供避免氧化铟使用产生的健康上、环境上的问题、并且控制烧成体中的氧化锌粒子的粒径、非直线电阻特性($V10\text{kA}/V1\text{mA}$ 非直线性)

良好的氧化锌元件。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明人为了解决上述课题而深入研究,结果发现:通过代替氧化锑(Sb_2O_3)而使用氧化锡(SnO_2),从而能够控制烧成体中的氧化锌粒子的粒径,由此得到非直线电阻特性良好的氧化锌元件,完成了本发明。

[0013] 即,本发明的优选的方案为包含以下的构成的氧化锌元件及其制造方法。

[0014] [1]氧化锌元件,包含烧成体,所述烧成体包含氧化锌(ZnO)、氧化铋(Bi_2O_3)和锡酸锌(Zn_2SnO_4)。

[0015] [2]根据[1]所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体中的锡酸锌的量在将所述烧成体中的金属元素整体设为100摩尔%时,为0.1~5摩尔%。

[0016] [3]根据[1]或[2]所述的氧化锌元件,其中,在所述烧成体的任意的截面中,基于氧化锌粒子的截面积的分布的标准偏差(σ)除以所述氧化锌粒子的平均粒径(D)所得的值(σ/D)为0.4以下。

[0017] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体还包含氧化锡。

[0018] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体不含氧化锑(Sb_2O_3)。

[0019] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体还包含选自氧化钴(Co_2O_3)、氧化镍(NiO)、氧化锰(MnO)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化银(Ag_2O)、氧化硅(SiO_2)和氧化硼(B_2O_3)中的至少一种的氧化化合物。

[0020] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的氧化锌元件,其中,所述烧成体还包含选自钇(Y)、铕(Eu)、铒(Er)、镱(Tm)、钆(Gd)、镝(Dy)、铥(Ho)和镱(Yb)中的至少一种的稀土元素的氧化物。

[0021] [8]氧化锌元件的制造方法,其包括:将包含氧化锌(ZnO)、氧化铋(Bi_2O_3)和氧化锡(SnO_2)、不含氧化锑(Sb_2O_3)的原料氧化物烧成,在烧成的氧化锌的晶界使锡酸锌(Zn_2SnO_4)偏析。

[0022] [9]根据[8]所述的制造方法,其中,所述原料氧化物还包含选自氧化钴(Co_2O_3)、氧化镍(NiO)、氧化锰(MnO)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化银(Ag_2O)、氧化硅(SiO_2)和氧化硼(B_2O_3)中的至少一种的氧化化合物。

[0023] [10]根据[8]或[9]所述的制造方法,其中,所述原料氧化物还包含选自钇(Y)、铕(Eu)、铒(Er)、镱(Tm)、钆(Gd)、镝(Dy)、铥(Ho)和镱(Yb)中的至少一种的稀土元素的氧化物。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,在没有使用氧化锑的情况下,在烧成的氧化锌的晶界,锡酸锌(Zn_2SnO_4)偏析,由此能够得到非直线电阻特性和热稳定性优异的氧化锌元件。

附图说明

[0026] 图1为示出本发明的氧化锌元件的一例的截面图。

[0027] 图2为示出添加了氧化锡的本发明的氧化锌元件的烧成体的截面的扫描型电子显微镜照片。

[0028] 图3为示出氧化锡和氧化铋均未添加的比较例的氧化锌元件的烧成体的截面的扫描型电子显微镜照片。

[0029] 图4为示出构成本发明的氧化锌元件的氧化物的衍射峰的X射线衍射坐标图。

[0030] 图5为为了测定氧化锌元件中的氧化锌粒子的平均粒径和标准偏差而在本发明的氧化锌元件的截面描绘同心圆的扫描型电子显微镜照片。同心圆的圆周上的×标记表示晶界。

具体实施方式

[0031] 本说明书中,记号“mA”表示毫安,“kA”表示千安,“V”表示伏特,“kV”表示千伏,“W”表示瓦特。另外,“mm”表示毫米,“ μm ”表示微米,“ μs ”表示微秒。本说明书中,“氧化铋”与“氧化铋(I I I)”同义,“氧化铋”与“氧化铋(I I I)”同义,“氧化钴”与“氧化钴(I I I)”同义,“氧化镍”与“氧化镍(I I I)”同义,“氧化锰”与“氧化锰(I I I)”同义。

[0032] 本发明的氧化锌元件包含烧成体,所述烧成体包含氧化锌(ZnO)、氧化铋(Bi_2O_3)、和锡酸锌(Zn_2SnO_4)。在本发明中,其特征在于,作为原料氧化物,代替一般使用的氧化铋(Sb_2O_3)而使用氧化锡(SnO_2)。在本发明中,烧成体通过将氧化锡与氧化锌、氧化铋等一起烧成而得到。锡酸锌通过在烧成中氧化锌与氧化锡形成尖晶石粒子而生成,在氧化锌的晶界偏析。氧化锡通过烧成,其一部分或全部转化为锡酸锌。因此,本发明的氧化锌元件可包含来自原料氧化物的氧化锡(SnO_2)。本发明人惊奇地发现,通过氧化锡的添加而生成的锡酸锌抑制烧成体中的氧化锌粒子的生长,得到粒径均匀且小的氧化锌粒子,由此获得非直线电阻特性($V10\text{kA}/V1\text{mA}$ 非直线性)良好的氧化锌元件。

[0033] 原料氧化物中的氧化锌、氧化铋和氧化锡的含量在将金属元素整体设为100摩尔%时,分别优选为90~99.4摩尔%、0.3~1摩尔%和0.1~5摩尔%。另外,烧成体中生成的锡酸锌的含量优选为0.1~5摩尔%,或者0.1~2.5摩尔%,或者0.1~1摩尔%。

[0034] 氧化锌元件中所含的氧化铋在烧成体的氧化锌的晶界偏析,由此形成高电阻的晶界,显现出氧化锌元件的非直线性电阻特性。另外,已知即使烧成温度为比较低的温度,氧化铋也促进烧成体的致密化。就以往的氧化锌元件而言,以非直线电阻特性的提高等为目的,一般添加氧化铋,但本发明的氧化锌元件优选在氧化锌元件中不含氧化铋。本发明中,所谓“不含”氧化铋,是指氧化锌元件中的氧化铋的含量为检测极限以下或者为0.1摩尔%以下。

[0035] 构成本发明的氧化锌元件的烧成体除了上述的氧化锌、氧化铋、锡酸锌和氧化锡以外,作为副成分,可包含氧化钴(Co_2O_3)、氧化镍(NiO)、氧化锰(MnO)、氧化铬(Cr_2O_3)、氧化银(Ag_2O)、氧化硅(SiO_2)、氧化硼(B_2O_3)等氧化化合物。已知氧化化合物在烧成工序中对于氧化锌晶体粒子固溶。这样固溶的氧化化合物中的金属作为供体发挥功能,具有氧化锌晶体粒子的自由电子密度进一步升高、氧化锌晶体粒子自身的电阻值减小、能够将过电流范围中的电压的升高抑制得低的倾向。因此,优选在氧化铋以外,在氧化锌元件中包含上述氧化化合物。这些中,从容易获得良好的电流非直线特性和放电耐量特性的观点出发,特别优选氧化钴、氧化锰、氧化镍、氧化铬、氧化硅。

[0036] 氧化锌元件的烧成体中的上述氧化化合物的含量以金属元素换算计,各自优选为0.01~7.0摩尔%,更优选为0.05~6.0摩尔%,进一步优选为0.1~5.0摩尔%(摩尔%意指

将金属元素整体设为100摩尔%时的各氧化化合物的金属元素的摩尔%)。应予说明,所谓上述“将金属元素整体设为100摩尔%时”,意指将包含Si、B等半金属的金属元素整体设为100摩尔%。

[0037] 氧化锌元件的烧成体可任选地含有其他添加剂。例如,以氧化锌元件的高电阻化等为目的,可含有稀土氧化物。作为稀土氧化物,例如可含有钇(Y)、铕(Eu)、铒(Er)、铥(Tm)、钆(Gd)、镝(Dy)、钬(Ho)、镱(Yb)等的至少一种的稀土元素(R)的氧化物(R_2O_3)。氧化锌元件的烧成体中的稀土氧化物的含量以金属元素换算计,分别优选为0.01~5.0摩尔%,更优选为0.1~1.0摩尔%(摩尔%意指将金属元素整体设为100摩尔%时的各稀土氧化物的金属元素的摩尔%)。

[0038] 其次,对本发明的氧化锌元件的制造方法进行说明。将作为原料氧化物的氧化锌、氧化铋和氧化锡、以及根据需要使用的上述氧化化合物、上述稀土氧化物等与有机粘合剂 etc 一起投入混合粉碎装置,粉碎和混合规定时间,制作浆料。对本发明中使用的有机粘合剂并无特别限定,例如,能够使用聚乙烯醇(PVA)等。对于制作的浆料,例如采用旋转圆盘方式或加压喷嘴方式喷雾、造粒,制作造粒粉。将得到的造粒粉填充于模具,例如采用油压式的压制成型机等,加压成型为圆柱状等,制作成型体。

[0039] 对于制作的成型体,通过在大气中400~950℃的温度下维持1~3小时进行烧成,从而进行脱粘合剂,在1000~1300℃的温度下维持1~15小时烧成,制作烧成体。对于烧成体的侧面,在成型后的工序中,涂布或喷射无机绝缘物(玻璃料等)后,在480~650℃下加热,形成绝缘层。进而,将烧成体的上下面研磨,在该研磨面将导电性材料(铝、银等)喷镀等,可形成电极。

[0040] 在优选的一实施方式中,本发明的氧化锌元件的制造方法包括以下的工序。

[0041] (配合工序)

[0042] 原料氧化物包含作为主成分的氧化锌、作为副成分的氧化铋(0.3~1摩尔%)、氧化锡(0.1~5摩尔%)、氧化钴(0.3~1.5摩尔%)、氧化锰(0.2~2摩尔%)和氧化镍(0.5~3摩尔%)[摩尔%表示将金属元素整体(包含半金属)设为100摩尔%时的上述各氧化化合物的金属元素的摩尔%]、以及氧化银(0.005~0.05重量%)、和氧化硼(0.005~0.05重量%)[重量%表示将金属元素整体(包含半金属)设为100重量%时的上述各氧化化合物的金属或半金属元素的重量%]的氧化化合物。将原料氧化物密闭保管,使用以不混入杂质的方式管理的原料氧化物。

[0043] (粉碎工序)

[0044] 作为不包括氧化锌的原料氧化物,将氧化铋、氧化锡、氧化钴、氧化锰、氧化镍、氧化银和氧化硼以不同顺序根据上述配合比分取后,以重量比计,与原料氧化物的总量等量的纯水一起放入球磨机容器中,使用直径3mm的氧化锆球,改变粉碎时间进行粉碎,以使粉碎后浆料的粒度D50成为大约0.7μm以下。应予说明,上述粉碎后浆料的粒度是使用激光衍射式粒度分布测定装置测定时的粒度。

[0045] (造粒·成型工序)

[0046] 将上述粉碎浆料与以金属元素换算计90摩尔%以上的氧化锌和水、相对于氧化锌的重量为1重量%的有机粘合剂、硝酸铝($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)水溶液(以 Al^{3+} 离子计,相当于10~30重量ppm)一起充分地混合后,用喷雾干燥器等进行造粒,使得到的造粒颗粒收敛于2.5

~3.50g/cm³的范围的密度,使用直径51.9mm模具进行单轴成型。

[0047] (预烧工序)

[0048] 采用将得到的成型体在最高保持温度800~950℃下保持3~20小时的条件进行预烧。通过此时在350~700℃下保持,从而将添加的有机粘合剂除去。

[0049] (烧成工序)

[0050] 将得到的预烧体静置于由氧化铝等构成的匣钵中,在最高保持温度1000~1200℃、保持时间1~15小时、升温速度10~70℃/小时、降温速度10~70℃/小时的条件下进行烧成。烧成工序在700~950℃中具有下降拐点,其以后的区间以70~100℃/小时进行降温。

[0051] (侧面绝缘处理工序)

[0052] 在得到的烧成体侧面,将由铋玻璃、热膨胀调节用填料和有机粘合剂构成的0.5~3.0g的侧面绝缘层浆料喷涂,采用最高保持温度450~600℃、保持时间0.5~3.0小时的热处理条件进行热处理,在烧成体侧面设置绝缘层。此时通过在350℃下保持1~3小时,将添加的有机粘合剂除去。

[0053] (研磨·电极安装工序)

[0054] 将设置有绝缘层的热处理体的上下两端面研磨后,在研磨面喷镀附着铝电极。将完成元件的构成示于图1。图1为氧化锌元件1的截面图,在烧成体11的侧面设置有绝缘层13,在烧成体11的上下两端面设置有电极12。

[0055] (作用效果)

[0056] 本发明的氧化锌元件在元件原料中没有使用氧化锑,作为氧化锑的替代材料,使用了氧化锡,而且通过适当地选择副成分的氧化化合物的粉碎条件、烧成条件和热处理条件,从而能够得到非直线电阻特性、热稳定性优异的非直线电阻体。即,通过在元件原料中使用氧化锡,从而烧成中氧化锡在氧化锌晶界形成尖晶石粒子 Zn_2SnO_4 (图2、图4),抑制烧成体中的氧化锌粒子的粒生长。由此,氧化锌的粒径均匀化,将基于氧化锌粒子的截面积的分布的标准偏差(σ)除以氧化锌粒子的平均粒径(D)所得的值(σ/D)控制在0.4以下、优选0.3以下,随着其引起的元件内电流分布的均匀化,能够提高非直线电阻特性。就非直线电阻特性而言,作为非线性系数评价动作开始电压(V_{1mA})与使10kA的 $8 \times 20\mu s$ 脉冲电流流动时的电压(V_{10kA})之比(V_{10kA}/V_{1mA})。在本发明的元件中获得1.8以下的值。

[0057] (实施例)

[0058] 采用以下的实施例对本发明更详细地说明,实施例为用于说明本发明的例示,本发明并不限于这些实施例中记载的发明。

[0059] (氧化锌粒子的性能评价)

[0060] 对于制作的氧化锌元件,测定动作开始电压(流过1mA的交流电流时的电压, V_{1mA})。接着,测定流过10kA的 $8 \times 20\mu s$ 脉冲电流时的电压(V_{10kA}),作为非线性系数评价与动作开始电压(V_{1mA})之比(V_{10kA}/V_{1mA})。该非线性系数的值越小,表示非直线电阻特性越优异。另外,作为热稳定性的评价,使用170℃的恒温槽,测定施加了动作开始电压的80%的交流电压时的瓦特损耗值。该170℃下的瓦特损耗值越小,表示热稳定性越优异。

[0061] (基于氧化锌粒子的截面积的分布的标准偏差(σ)/氧化锌粒子的平均粒径(D)的测定)

[0062] 采用截距法测定氧化锌粒子的平均粒径(D)和标准偏差(σ)。首先,切出烧成体的

任意的截面,对切出的截面进行镜面研磨。接着,为了使得粒子容易识别,用电炉等进行热蚀刻,制作强调了氧化锌晶界的观察面。接着,用扫描型电子显微镜取得反射电子像,如图5所示,在图像中央描绘了3个使圆周长的合计一定的同心圆后,测定氧化锌粒子的平均粒径(D)和基于截面积的分布的标准偏差(σ)。在各评价中使用任意的观察视野15点的平均粒径和标准偏差的算术平均值。氧化锌粒子的平均粒径D采用 $D=L/n$ (L表示同心圆圆周长,n表示氧化锌晶界数)算出。 σ/D 的值通过采用上述测定算出的标准偏差(σ)除以平均粒径(D)而得到。

[0063] 实施例1

[0064] 准备作为主成分的氧化锌、作为副成分的由氧化铋、氧化锡、氧化钴、氧化锰和氧化镍以及氧化银和氧化硼构成的原料氧化物,以氧化铋成为0.3~0.7摩尔%、氧化锡成为0.60摩尔%、氧化钴成为0.3~1.0摩尔%、氧化锰成为0.2~1.0摩尔%、和氧化镍成为0.5~1.5摩尔%[摩尔%表示将金属元素整体(包含半金属)设为100摩尔%时的上述各氧化化合物的金属元素的摩尔%]、以及氧化银成为0.01~0.05重量%、和氧化硼成为0.005~0.03重量%[重量%表示将金属元素整体(包含半金属)设为100重量%时的上述各氧化化合物的金属或半金属元素的重量%]的方式称量各成分。将称量的不包括氧化锌的原料氧化物与以重量比计与原料氧化物的总量等量的纯水一起放入球磨机容器中,使用直径3mm的氧化锆球粉碎。原料氧化物使用激光衍射式粒度分布测定装置测定时,以粉碎后浆料的粒度D50成为大约0.7 μm 以下的方式粉碎。将粉碎浆料与以金属元素换算计90摩尔%以上的氧化锌和水、相对于氧化锌重量为1重量%的有机粘合剂(PVA)、硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)水溶液(以 Al^{3+} 离子计,相当于10~30重量ppm)一起充分地混合后,采用喷雾干燥器等进行造粒,使用直径51.9mm模具,进行单轴成型。

[0065] 将制作的成型体在最高保持温度800~950 $^{\circ}\text{C}$ 下预烧3~20小时。此时通过在350~700 $^{\circ}\text{C}$ 下保持,从而将添加的有机粘合剂除去。将得到的预烧体静置于匣钵,在最高保持温度1000~1100 $^{\circ}\text{C}$ 、保持时间1~10小时、升温速度20~70 $^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 、降温速度20~70 $^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的条件下烧成。在得到的烧成体侧面,将由铋玻璃、热膨胀调节用填料和有机粘合剂构成的侧面绝缘层浆料喷涂0.5~3.0g,接着,采用最高保持温度450~600 $^{\circ}\text{C}$ 、保持时间0.5~3.0小时的热处理条件热处理,在烧成体侧面设置了绝缘层。将设置有绝缘层的热处理体的上下两端面研磨后,在研磨面将铝电极喷镀附着。将得到的氧化锌元件的电性能示于表1,将氧化锌粒子的平均粒径和 σ/D 示于表2。

[0066] 比较例1

[0067] 除了将原料氧化物中所含的氧化锡(0.60摩尔%)替换为氧化铋(0.53摩尔%)以外,采用与实施例1相同的条件制作氧化锌元件。将得到的氧化锌元件的电性能示于表1,将氧化锌粒子的平均粒径和 σ/D 示于表2。

[0068] 比较例2

[0069] 除了在原料氧化物中均未加入氧化锡和氧化铋以外,采用与实施例1相同的条件制作氧化锌元件。将得到的氧化锌元件的电性能示于表1,将氧化锌粒子的平均粒径和 σ/D 示于表2。

[0070] [表1]

[0071]

例序号	原料氧化物		电性能		
	氧化铟 摩尔%	氧化锡 摩尔%	动作开始电压 V1mA V/mm	非线性性 V10kA/V1mA	高温 瓦特损耗 [W/kV]
比较例 1	0.53	0	218	1.770	0.50
比较例 2	0	0	95	2.150	0.85
实施例 1	0	0.60	167	1.760	0.74

[0072] [表2]

[0073]

	平均粒径D [μm]	标准偏差 σ [μm]	σ/D
比较例 1	4.59	1.02	0.22
比较例 2	6.19	5.61	0.91
实施例 1	5.49	1.45	0.26

[0074] 如表1所示,实施例1的元件的非线性性(V10kA/V1mA)为1.760,显示良好的非直线电阻特性。另外,瓦特损耗值为0.74,显示实用水平的良好的热稳定性。而未添加氧化锡、氧化铟中任一者的比较例2的元件的非线性性(V10kA/V1mA)和瓦特损耗值均明显地高,表示性能差。

[0075] 如表2所示,在代替氧化铟而使用了氧化锡的实施例1的元件中,氧化锌粒子的 σ/D 为0.26,显示与使用了氧化铟的比较例1的元件相同程度的 σ/D 的值。而比较例2的元件中,氧化锡、氧化铟均不存在,不存在粒生长抑制效果,因此 σ/D 成为0.91,氧化锌粒子的偏差变大。由此可知,在比较例2的元件中元件内的电流分布非均匀化,非直线电阻特性大幅地变差(表1、表2)。

[0076] 图2示出替代氧化铟而添加了氧化锡的实施例1的烧成体的截面,图3示出未添加氧化锡、氧化铟中任一者的比较例2的烧成体的截面。在图2中,发现了在氧化锌的晶界,锡酸锌(Zn_2SnO_4)的粒子偏析(用箭头表示)。另外,在将实施例1的烧成体作为试样测定的X射线衍射坐标图(图4)中,在 29.4° 和 36.0° 附近发现了锡酸锌特征的衍射峰。由此确认了在烧成体中生成了锡酸锌。

[0077] 附图标记的说明

[0078] 1 • • • 氧化锌元件

[0079] 11 • • • 烧成体

[0080] 12 • • • 电极

[0081] 13 • • • 侧面绝缘层

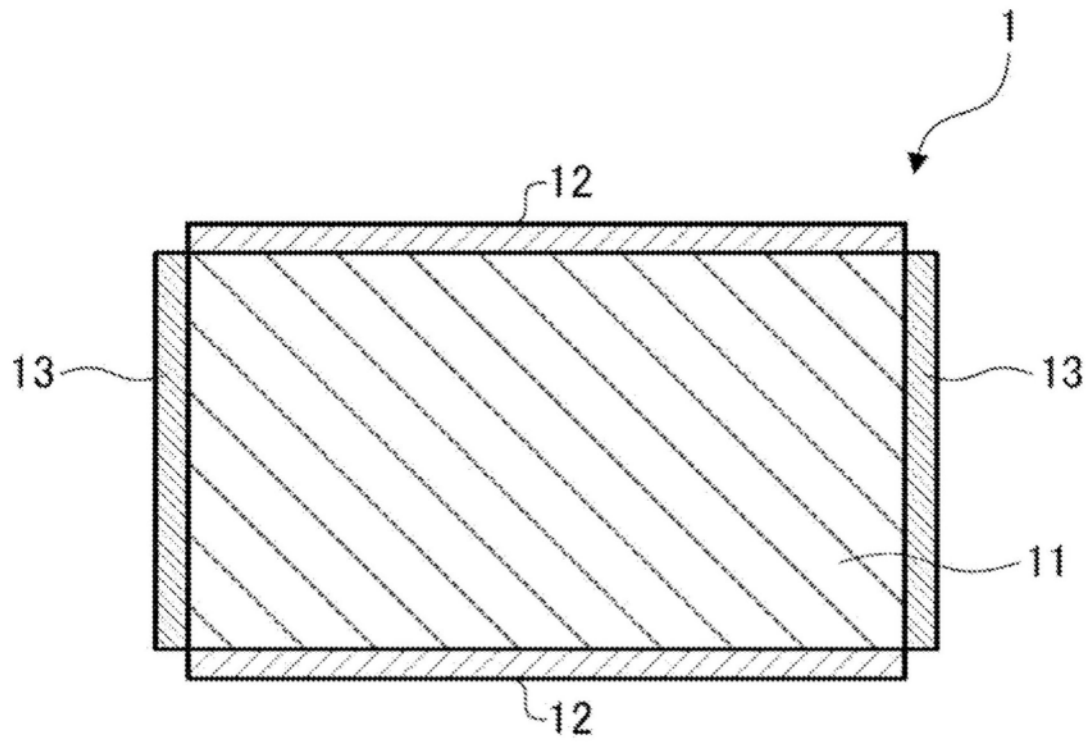


图1

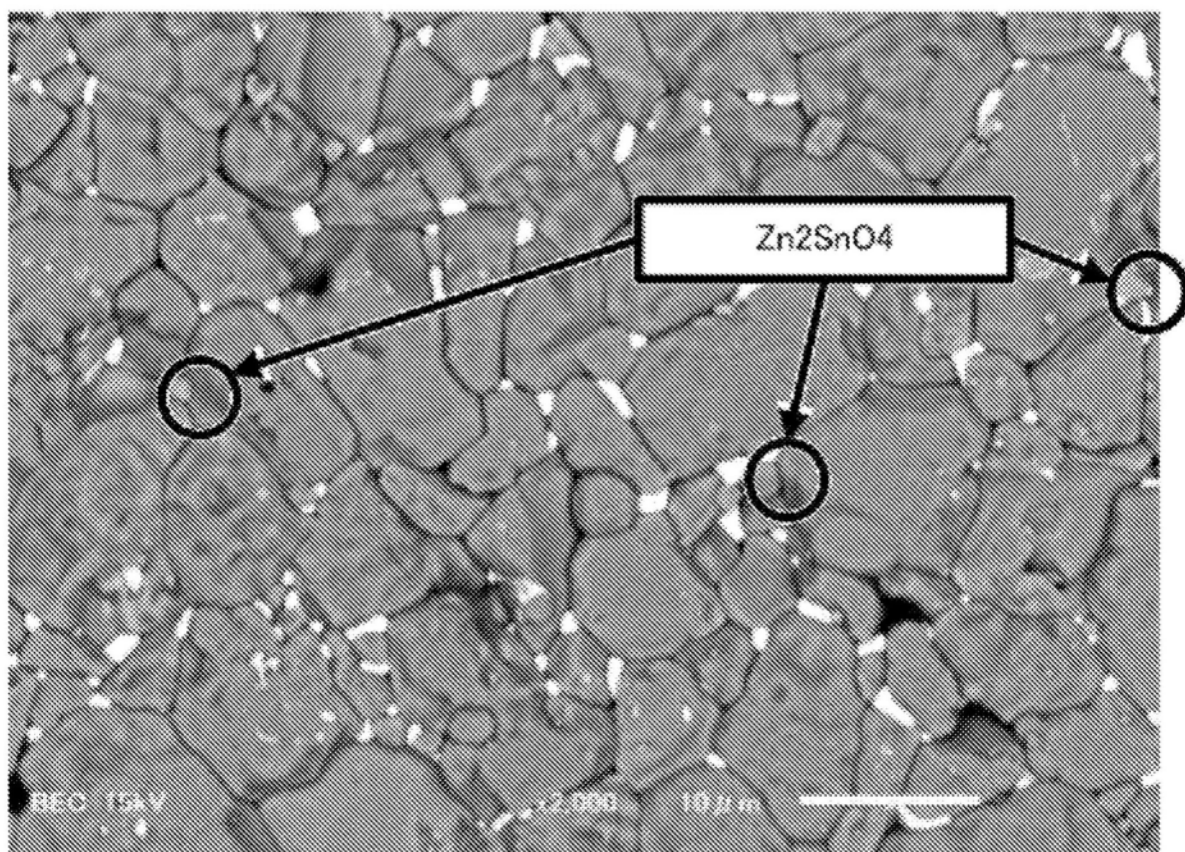


图2

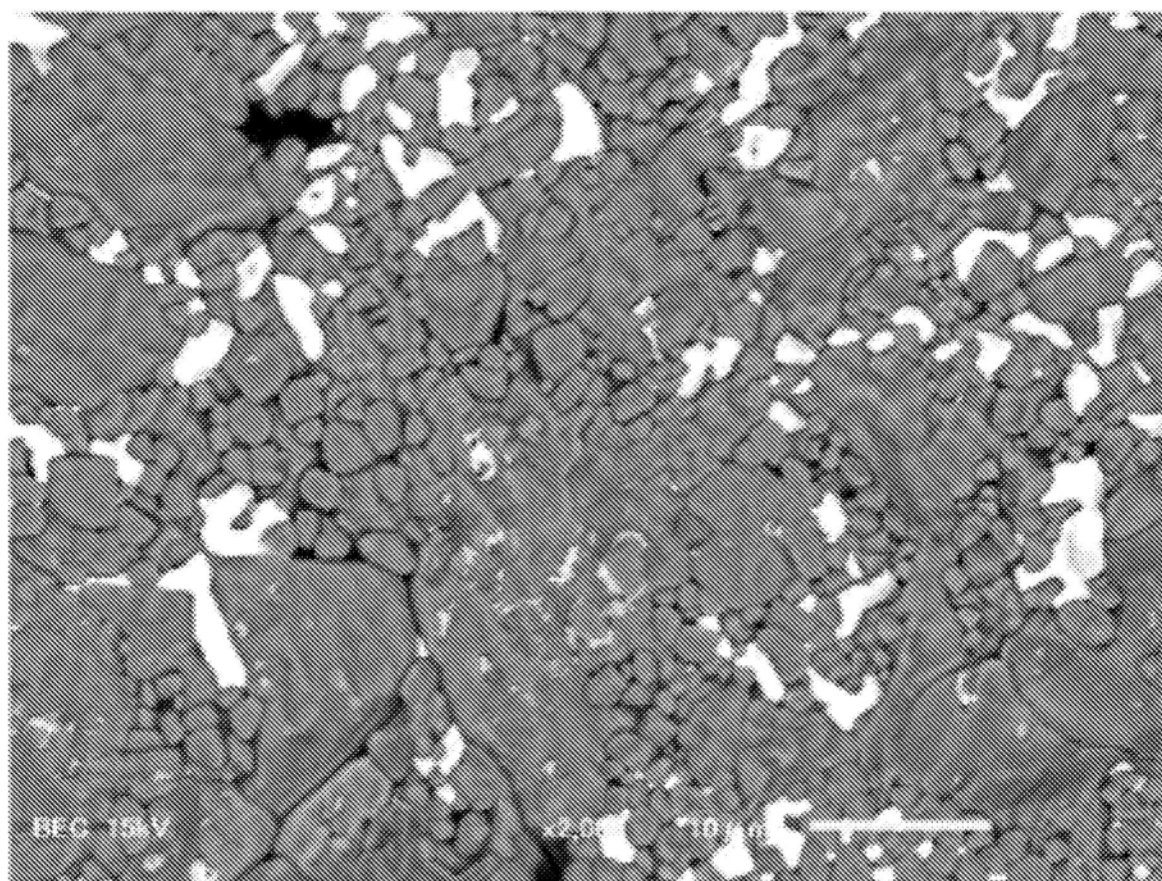


图3

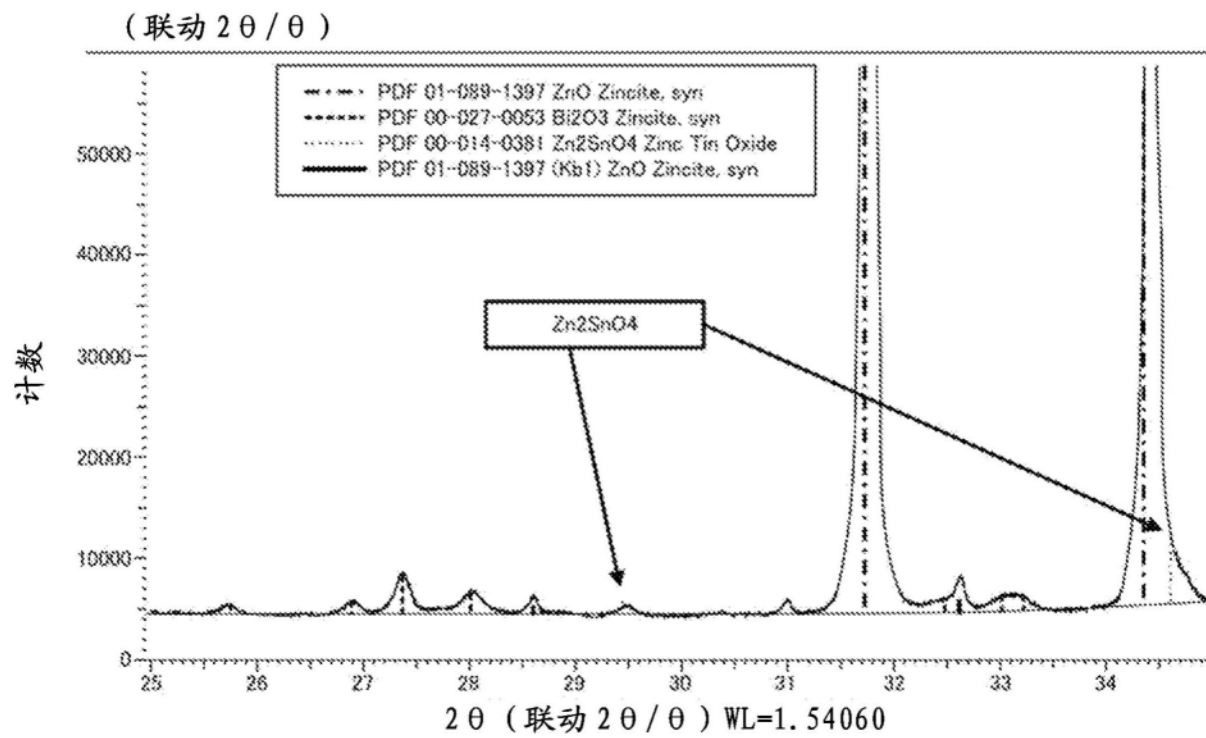


图4

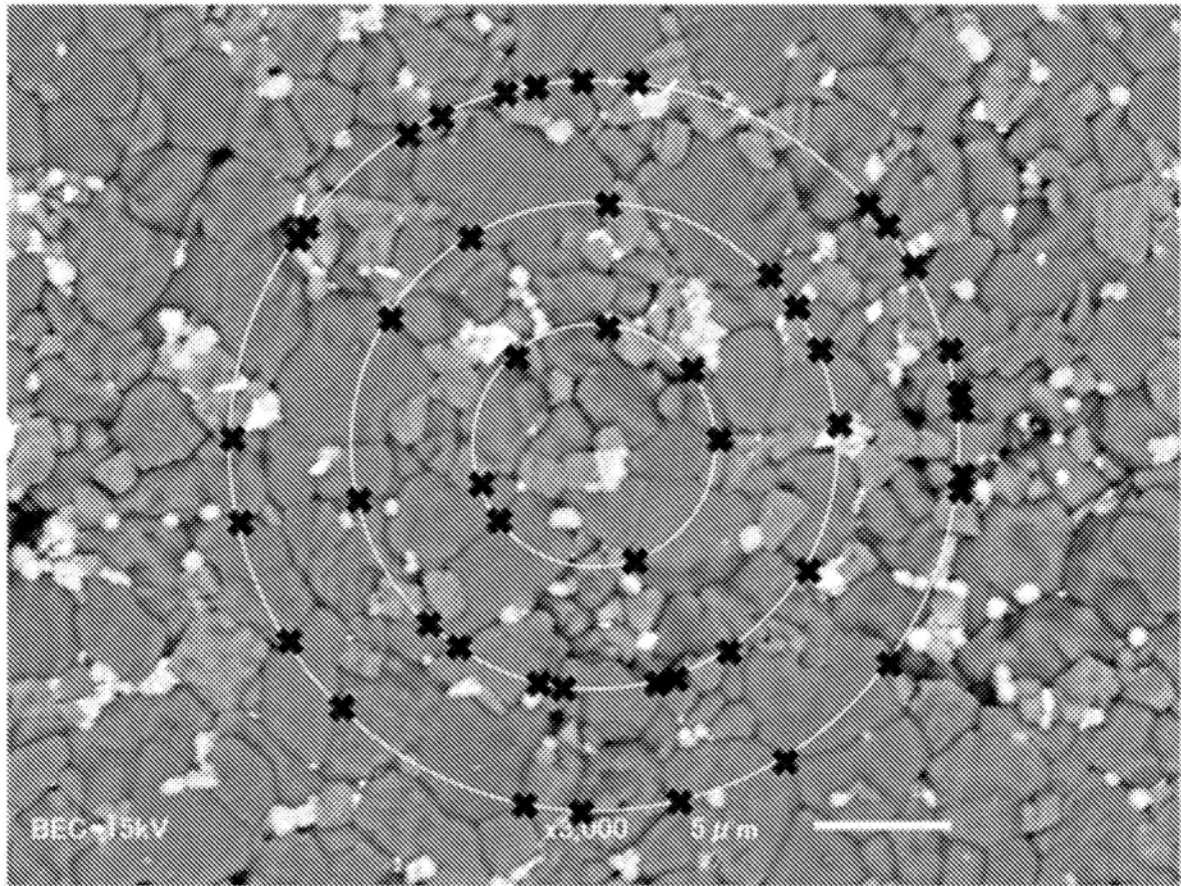


图5

1.氧化锌元件,其包含烧成体,所述烧成体包含氧化锌、氧化铋和锡酸锌(Zn_2SnO_4),在所述烧成体的任意的截面中,基于氧化锌粒子的截面积的分布的标准偏差(σ)除以所述氧化锌粒子的平均粒径(D)所得的值(σ/D)为0.4以下。

2.根据权利要求1所述的氧化锌元件,其中,在将所述烧成体中的金属元素整体设为100摩尔%时,所述烧成体中的锡酸锌的量为0.1~5摩尔%。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化锌元件, 其中, 所述烧成体还包含氧化锡。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氧化锌元件, 其中, 所述烧成体不含氧化铈。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的氧化锌元件, 其中, 所述烧成体还包含选自氧化钴、氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化银、氧化硅和氧化硼中的至少一种的氧化化合物。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的氧化锌元件, 其中, 所述烧成体还包含选自钇、钽、铪、铈、钆、镧、铈、铈和铈中的至少一种的稀土元素的氧化物。

7.氧化锌元件的制造方法,其包括:将包含氧化锌、氧化铋和氧化锡、不含氧化锑的原料氧化物烧成,在烧成的氧化锌的晶界使锡酸锌(Zn_9SnO_{11})偏析。

8. 根据权利要求7所述的制造方法, 其中, 所述原料氧化物还包含选自氧化钴、氧化镍、氧化锰、氧化铬、氧化银、氧化硅和氧化硼中的至少一种的氧化化合物。

9. 根据权利要求7或8所述的制造方法, 其中, 所述原料氧化物还包含选自钇、镧、铈、铕、铈、钆、铈、铈和铈中的至少一种的稀土元素的氧化物。