



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I485122 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：098105396

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 20 日

(51)Int. Cl. : C04B35/468 (2006.01)

C04B35/626 (2006.01)

H01L37/00 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/19 日本

2008-071353

(71)申請人：日立金屬股份有限公司 (日本) HITACHI METALS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：島田武司 SHIMADA, TAKESHI (JP)；猪野健太郎 INO, KENTARO (JP)；木田年
紀 KIDA, TOSHIKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 487742

WO 2006118274A1

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 19 頁

(54)名稱

半導體瓷器組成物之製造方法及半導體瓷器組成物用加熱器

(57)摘要

本發明之目的在於提高 $\text{BaTiO}_3 - (\text{Bi}_{1/2} \text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系材料之躍遷特性。

本發明係一種以 Bi-Na 取代 BaTiO_3 之 Ba 之一部分的半導體瓷器組成物之製造方法，包括準備 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉 (Q 係半導體化元素) 之步驟、準備 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉之步驟、將上述 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉及上述 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉混合之步驟、將混合之煅燒粉成形而燒結之步驟、將所得之燒結體於 600°C 以下進行熱處理之步驟；另外包括使用以上述步驟製作之元件的 PTC 加熱器。

發明專利說明書



(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：098105396

※申請日：98/02/20

※IPC 分類：C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 31/00 (2006.01)

半導體瓷器組成物之製造方法及半導體瓷器組成物用加熱器

二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提高 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系材料之躍遷特性。

本發明係一種以 Bi-Na 取代 BaTiO_3 之 Ba 之一部分的半導體瓷器組成物之製造方法，包括準備 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉 (Q 係半導體化元素) 之步驟、準備 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉之步驟、將上述 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉及上述 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉混合之步驟、將混合之煅燒粉成形而燒結之步驟、將所得之燒結體於 600°C 以下進行熱處理之步驟；另外包括使用以上述步驟製作之元件的 PTC 加熱器。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2(b)) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種具有正之電阻溫度係數(PTC)之半導體瓷器組成物之製造方法及使用該半導體瓷器組成物之加熱器。

【先前技術】

作為顯示正之電阻溫度特性之材料已知有 BaTiO_3 系半導體瓷器組成物。若於 BaTiO_3 系半導體瓷器組成物中添加 SrTiO_3 或 PbTiO_3 ，則可使居里溫度偏移，但可向正方向偏移之添加材料僅有 PbTiO_3 。然而， PbTiO_3 含有引起環境污染之元素，因此作為添加材料，較理想係不使用 PbTiO_3 之材料。因此，提出一種以 Bi-Na 取代 BaTiO_3 之 Ba 之一部分而成的半導體瓷器組成物(參照專利文獻 1)。

於 BaTiO_3 系材料中，若於還原環境中進行燒結等，以使室溫比電阻變得較小之方式進行處理，則存在電阻溫度係數(躍遷特性)降低之問題。若躍遷特性降低，則存在於目標溫度下無法開關之問題。因此，為了改善躍遷特性，提出於超過 1100°C 之高溫下進行熱處理的方法(專利文獻 2)。

[專利文獻 1]W02006-106910 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開昭 56-169301 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

近年來，亦存在 PTC 材料之耐熱特性提高之現象，於高溫環境下使用之情況變多，但為了使其可於更高之溫度環境下使用，故期望進一步改善躍遷特性。並不包含 Pb 之以 Bi-Na 取代 Ba 之一部分而成的 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系材料，其本身雖具有充分之躍遷特性，但自上述要求考慮則需要使躍遷特性提高。為了提高躍遷特性，雖然考慮了如上所述之熱處理，但可確認即使直接應用對包含 Pb 之 BaTiO_3 系材料所進行的熱處理，亦不能改善躍遷特性。

本發明係鑒於上述事實而成者，其目的在於提高 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系材料等以 Bi-Na 取代 BaTiO_3 之 Ba 之一部分而成的半導體瓷器組成物之躍遷特性。

(解決問題之手段)

本發明者等人對 $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系材料進行熱處理，確認元件於處理溫度為 1280°C 時成為絕緣體等，由於高溫熱處理而損及 PTC 特性。作為其原因，認為係由於原子價控制而生成之 3 價之 Ti 氧化為 4 價，載子減少所致。

又，由於包含 Pb 之 BaTiO_3 材料之躍遷特性依存於晶界之氧量，因此降低於燒結中產生之氧欠缺後，必需於晶界中導入氧。因此，若未於使氧欠缺恢復之 800°C 以上進行熱處理，則不能獲得可實用之躍遷特性。另一方面， $\text{BaTiO}_3-(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 系材料中，不僅是晶界氧量，材料之成分分布亦對躍遷特性造成影響。因此，僅僅並未恢復氧欠

缺而於晶界中導入氧，亦可改善躍遷特性。因此，獲得即使於 600°C 以下進行熱處理亦可改善躍遷特性之知識見解。

基於上述知識見解，本發明係藉由於 600°C 以下對以 Bi-Na 取代 Ba 之一部分的半導體瓷器組成物進行熱處理而提高躍遷特性者。熱處理於大氣中進行即可，較佳為於包含氧之環境中，且於氧環境中之熱處理更速效而較佳。

又，本發明係於以 Bi-Na 取代 Ba 之一部分的半導體瓷器組成物中形成電極後，於大氣中、600°C 以下進行熱處理而使躍遷特性提高者。形成電極之情形時，為避免電極劣化，較佳為於大氣中進行熱處理。

藉由本發明而製造之半導體瓷器組成物，具有以 Bi-Na 取代 BaTiO₃ 之 Ba 之一部分的先前之半導體瓷器組成物中所未見之躍遷特性，因此使用包含本發明製造之半導體瓷器組成物之發熱體的加熱器適合於更高溫環境下使用。

（發明效果）

藉由本發明，可提高以 Bi-Na 取代 Ba 之一部分的半導體瓷器組成物之躍遷特性。

【實施方式】

本發明係將以 Bi-Na 取代 Ba 之一部分而成之 BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 系材料於 600°C 以下進行熱處理者。若超過 600°C，則 BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 材料依序呈現出絕緣特性，於 1280°C 下成為絕緣體。因此，以實用上無問題

之範圍的 600°C 為熱處理溫度之上限。關於處理時間，自即使過長亦可使躍遷特性飽和之方面考慮，較佳為 12 小時左右。再者，即使於室溫附近，若長時間進行熱處理，亦可獲得效果。又，於氮中之熱處理係使躍遷特性降低而欠佳。

於本發明中，準備 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉(Q 係半導體化元素)之步驟係首先將 BaCO_3 、 TiO_2 與半導體化元素之原料粉末、例如 La_2O_3 或 Nb_2O_5 混合而製成原料粉末並進行煅燒。煅燒溫度較佳為 $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之範圍，煅燒時間較佳為 0.5 小時以上。若煅燒溫度未滿 600°C 或煅燒時間未滿 0.5，則幾乎不能形成 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ ，阻害未反應之 BaCO_3 、 BaO 、 TiO_2 與 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 之均一反應，影響 PTC 特性之表現而欠佳。又，若煅燒溫度超過 1000°C ，則調整 Bi 昇華之效果消失，妨礙生成穩定之 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ -($\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 而欠佳。

於本發明中，準備 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉之步驟係首先將成為原料粉末之 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 乾式混合，製作混合原料粉末而進行煅燒。煅燒溫度較佳為 $700^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ 之範圍，煅燒時間較佳為 0.5 小時 $\sim$ 10 小時。若煅燒溫度未滿 700°C 或煅燒時間未滿 0.5 小時，則未反應之 NaO 於環境水分或者濕式混合之情形時，係與該溶劑反應，產生組成偏差或特性不均一，故而欠佳。又，若煅燒溫度超過 950°C 或者煅燒時間超過 10 小時，則 Bi 昇華，引起組成偏差，促進二次相之生成，故欠佳。

於本發明中，將 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉及 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉混合之步驟，係將各煅燒粉以規定量調配後加以混合。混合係使用純水或乙醇之濕式混合或者乾式混合之任一種均可，但若進行乾式混合，則可進一步防止組成偏差而較佳。又，配合煅燒粉之粒度，於混合後進行粉碎或者同時進行混合與粉碎。混合、粉碎後之混合煅燒粉之平均粒度較佳為 $0.6\ \mu\text{m} \sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。

於上述步驟中，若添加 3.0 mol% 以下之 Si 氧化物、4.0 mol% 以下之 Ca 碳酸鹽或 Ca 氧化物，Si 氧化物可抑制結晶粒之異常成長且使電阻率之控制變容易，Ca 碳酸鹽或 Ca 氧化物可提高於低溫下之燒結性而較佳。任一者若超過上述限量而添加，則組成物變得無法半導體化而欠佳。添加較佳係於各步驟中之混合前進行。

於本發明中，將混合有 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉及 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉之煅燒粉成形而進行燒結之步驟，係首先將混合煅燒粉藉由所期望之成形手段進行成形。於成形前亦可視需要藉由造粒裝置對粉碎粉進行造粒。成形後之成形體密度較佳為 $2 \sim 3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。燒結係於大氣中或者還原環境中或者低氧濃度之惰性氣體環境中，於燒結溫度為 $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 、燒結時間為 2 小時 $\sim$ 6 小時下進行。再者，於成形前進行造粒之情形時，較佳係於燒結前，於 $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 下進行脫黏合劑處理。

於本發明中，於半導體瓷器組成物中形成電極之步驟，係將燒結體加工為板狀而製作試片之後，於表面上形成歐姆電極。作為歐姆電極，可選擇 Ti、Cr、Ni、Al、Fe、Cu、Ag-Zn 等。歐姆電極之形成係除了燒附於試片上之外，亦可為濺鍍或蒸鍍。為了保護歐姆電極，較佳係以保護層電極、例如 Ag 或 Al、Au、Pt 覆蓋該電極。

(實施例 1)

作為主材料，準備 La_2O_3 之原料粉末作為 BaCO_3 、 TiO_2 半導體化元素，以成為 $(\text{Ba}_{0.994}\text{La}_{0.006})\text{TiO}_3$ 之方式進行調配，進而視需要添加 CaCO_3 、 SiO_2 作為燒結助劑，於乙醇中加以混合。將所得之混合原料粉末於 900°C 下，於大氣中煅燒 4 小時，準備 $(\text{BaLa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉。

準備 Na_2CO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 之原料粉末，以成為 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 之方式進行調配，進而視需要添加燒結助劑，於大氣中或乙醇中加以混合。將所得之混合原料粉末於 800°C 下，於大氣中煅燒 4 小時，準備 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉。

將上述 $(\text{BaLa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉與 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉以成為 $[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.1}(\text{Ba}_{0.994}\text{La}_{0.006})_{0.9}]\text{TiO}_3$ 之方式進行調配，以純水為媒體，藉由坩堝研磨機進行混合、粉碎以使混合煅燒粉成為 $1.0\ \mu\text{m}\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 之後，使其乾燥。於該混合煅燒粉之粉碎粉中添加、混合 PVA 之後，藉由造粒裝置進行造粒。將所得之造粒粉以單軸壓製裝置進行成形，將上述成形體於

700°C 下進行脫黏合劑之後，於氮中，於燒結溫度為 1340°C 下燒結 4 小時，獲得燒結體。再者，若 (BaLa)TiO₃ 煅燒溫度為 900°C 以下，則可使 BaCO₃、TiO₂ 殘存於煅燒粉中，或者，若於 (BaLa)TiO₃ 煅燒溫度為 1000°C 以上 1200°C 以下之煅燒粉中後添加 BaCO₃、TiO₂，則可使特性穩定。

將所得之燒結體加工為 10mm × 10mm × 1mm 之板狀而製成試片，將以 Ag-Zn 構成之歐姆電極、及於其上以 Ag 為主成分之保護層電極同時燒附製成試驗元件之後，以電阻測定器，測定試片於室溫～270°C 之範圍內比電阻值之溫度變化，並作為 PTC 特定而測定室溫比電阻、居里溫度、電阻溫度係數 $((\ln R_1 - \ln R_c) \times 100 / (T_1 - T_c))$ 、 R_1 ：最大電阻比、 R_c ： T_c 中之比電阻、 T_1 ：顯示 R_1 之溫度、 T_c ：居里溫度)。測定後，除去電極，於室溫～800°C 下進行熱處理。熱處理後，於材料上再次形成電極，評價上述 PTC 特性。

表 1 係於氧環境中，於 20°C～600°C 下進行熱處理時之 PTC 特性；表 2 係於大氣中，於 20°C～800°C 下進行熱處理時之 PTC 特性。若著眼於電阻溫度係數，則可確認於氧環境中及大氣中進行熱處理之樣品，任一者均顯示出較熱處理前之電阻溫度係數更高之值。

[表 1]

No.	溫度 (°C)	時間 (hr)	氧環境中熱處理			熱處理前(比較例)		
			電阻溫度係數 (%/K)	室溫比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	居里溫度 (°C)	電阻溫度係數 (%/K)	室溫比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	居里溫度 (°C)
01	20	12	8.9	56.9	163.3	8.8	49.1	163.3
02		24	9.1	56.4	163.7	9.2	50.2	163.2
03		48	9.4	58.6	162.8	9.0	49.0	163.1
04		72	9.5	60.9	163.4	9.1	50.9	163.3
05	200	1	9.2	53.5	163.4	8.2	58.1	155.6
06		3	8.9	54.9	163.3	8.6	58.8	164.4
07		6	9.4	55.6	163.6	9.0	60.0	163.4
08		9	9.3	64.3	162.0	9.0	57.6	163.8
09	300	1	10.0	63.1	166.4	9.1	59.7	160.8
010		3	10.6	75.2	166.5	9.4	68.0	165.7
011		6	10.9	87.4	164.1	9.3	68.9	165.7
012		9	10.7	78.9	164.2	8.4	67.5	165.9
013	400	1	9.1	71.7	161.3	9.1	59.7	160.8
014		3	9.4	57.1	161.6	9.4	68.0	165.7
015		6	12.2	108.1	164.4	9.3	68.9	165.7
016		9	11.9	96.7	162.2	8.4	67.5	165.9
017	600	3	12.2	106.6	161.4	9.1	59.7	160.8
018		6	12.6	124.4	163.9	9.4	68.0	165.7
019		9	12.4	120.4	164.2	9.3	68.9	165.7
020		12	11.4	94.1	164.2	8.4	67.5	165.9

[表 2]

No.	溫度(°C)	時間 (hr)	大氣中熱處理			熱處理前(比較例)		
			電阻溫度係數 (%/K)	室溫比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	居里溫度 (°C)	電阻溫度係數 (%/K)	室溫比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	居里溫度 (°C)
A1	20	24	9.0	54.3	163.5	8.9	49.0	163.3
A2		120	9.1	56.4	163.8	9.2	50.2	163.2
A3		240	9.4	58.7	162.8	9.0	49.0	163.3
A4		480	9.7	61.1	163.5	9.0	51.0	163.4
A5	200	1	8.9	55.9	163.8	7.8	45.2	166.9
A6		3	9.1	58.1	163.2	7.8	45.7	166.2
A7		6	9.4	58.9	163.2	7.9	49.0	165.8
A8		9	9.0	61.2	163.7	8.1	43.8	166.2
A9	300	1	9.0	68.3	163.4	7.9	43.5	166.1
A10		3	9.0	65.7	163.5	7.6	45.3	166.6
A11		6	9.0	54.5	164.2	7.8	41.9	167.3
A12		9	9.1	54.1	163.8	7.7	41.5	167.1
A13	400	1	9.2	56.2	163.7	8.0	43.3	166.8
A14		3	9.1	58.2	163.9	8.1	41.9	166.9
A15		6	9.2	60.6	163.5	8.2	44.3	166.4
A16		9	9.3	63.2	163.2	7.4	41.3	167.7
A17	600	3	9.6	101.1	162.6	8.5	82.4	165.4
A18		6	9.9	107.2	161.7	8.7	84.3	165.2
A19		9	9.0	96.7	163.8	8.5	88.0	165.7
A20		12	9.1	99.5	163.7	8.4	88.0	165.9
A21	800	3	3.6	27800.7	200.2	8.6	90.5	165.9
A22		6	2.8	25787.4	224.1	8.4	89.7	165.9
A23		9	-0.1	253807.6	245.1	8.8	115.4	163.7
A24		12	0.0	127963.6	245.3	8.9	110.5	165.2

(實施例 2)

以與實施例 1 相同之方式測定 PTC 特性。測定後，並不除去電極而直接於該狀態下，於室溫 $\sim 800^{\circ}\text{C}$ 下進行熱處理，於形成電極之狀態下，於氧環境中進行熱處理，則電極劣化，且即使於氮中進行處理亦無效果，因此於大氣中進行熱處理。熱處理後，評價上述 PTC 特性。

[表 3]

No.	溫度 (°C)	時間 (hr)	電極形成後大氣中熱處理			(熱處理前(比較例))		
			電阻溫度係數(%/K)	室溫比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	居里溫度 (°C)	電阻溫度係數(%/K)	室溫比電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	居里溫度(°C)
A1	20	24	9.0	54.3	163.5	8.9	49.0	163.3
A2		120	9.1	56.4	163.8	9.2	50.2	163.2
A3		240	9.4	58.7	162.8	9.0	49.0	163.3
A4		480	9.7	61.1	163.5	9.0	51.0	163.4
A5	200	1	8.9	55.9	163.8	7.8	45.2	166.9
A6		3	9.1	58.1	163.2	7.8	45.7	166.2
A7		6	9.4	58.9	163.2	7.9	49.0	165.8
A8		9	9.0	61.2	163.7	8.1	43.8	166.2
A9	300	1	9.0	68.3	163.4	7.9	43.5	166.1
A10		3	9.0	65.7	163.5	7.6	45.3	166.6
A11		6	9.0	54.5	164.2	7.8	41.9	167.3
A12		9	9.1	54.1	163.8	7.7	41.5	167.1
A13	400	1	9.2	56.2	163.7	8.0	43.3	166.8
A14		3	9.1	58.2	163.9	8.1	41.9	166.9
A15		6	9.2	60.6	163.5	8.2	44.3	166.4
A16		9	9.3	63.2	163.2	7.4	41.3	167.7
A17	600	3	9.6	101.1	162.6	8.5	82.4	165.4
A18		6	9.9	107.2	161.7	8.7	84.3	165.2
A19		9	9.0	96.7	163.8	8.5	88.0	165.7
A20		12	9.1	99.5	163.7	8.4	88.0	165.9
A21	800	3	3.6	27800.7	200.2	8.6	90.5	165.9
A22		6	2.8	25787.4	224.1	8.4	89.7	165.9
A23		9	-0.1	253807.6	245.2	8.8	115.4	163.7
A24		12	0.0	127963.6	245.3	8.8	110.5	165.2

表 3 係表示於大氣中，於 20°C ~ 800°C 下進行熱處理時之 PTC 特性。若著眼於電阻溫度係數，則可確認於大氣中進行熱處理之樣品，於 600°C 之前均顯示出較熱處理前之電阻溫度係數更高之值。然而，可確認於 800°C 時顯示出較熱處理前之電阻溫度係數更低之值。

(實施例 3)

在於 400°C 下進行了熱處理之材料與未進行熱處理之材

料的端面上形成電極，製作加熱器元件。圖 1 係表示加熱器元件之構成，以於具備散熱片 11 之一對罩殼 13(13a、13b)，夾持加熱器元件 15 而構成。經由設置在其中一個罩殼 13a 上之供電端子 17a、設置在另一罩殼 13b 上之供電端子 17b，對加熱器元件 15 施加電壓，藉此可使加熱器元件 15 發熱。將製作之加熱器元件設置於恆溫槽中，升溫至規定溫度之後，對供電元件施加 13 伏特之電壓而觀察相對於溫度之電壓、電流之變化(參照表 4)。

[表 4]

	熱處理			
	無		400°C×3 hr	
溫度(°C)	電壓(V)	電流(mA)	電壓(V)	電流(mA)
230	12.969	0.07413	12.978	0.01544375
240	12.972	0.04078	12.979	0.008322449
250	12.974	0.02263	12.98	0.004516966
260	12.975	0.0119	12.981	0.002333333
270	12.976	0.00627	12.98	0.001198853
280	12.976	0.00432	12.98	0.00081203
290	12.976	0.00332	12.98	0.000638462
300	12.976	0.00281	12.98	0.000542471
310	12.976	0.00241	12.98	0.000472549

圖 2 係表示電壓、電流(縱軸)變化相對於溫度(橫軸)之圖，可知與未熱處理(圖中(a))相比，有熱處理(圖中(b))之特性於高溫側電流值變得極低，高溫時之穩定性得到提高。

雖已對本發明詳細地且參照特定之實施態樣加以說明，但只要不偏離本發明之精神與範圍，可做出各種變更或修正，

此應為業者所明瞭。

本申請係基於 2008 年 3 月 19 日申請之日本專利申請（日本專利特願 2008-071353）者，其內容引用至此作為參照。

（產業上之可利用性）

如上所述，本發明之半導體瓷器組成物具有以 Bi-Na 取代 BaTiO₃ 之 Ba 之一部分的先前半導體瓷器組成物所未見之躍遷特性。使用包含該半導體瓷器組成物之發熱體的加熱器，係適合於更高溫環境下使用者。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示加熱器元件之構成的概略圖。

圖 2(a)及(b)係表示相對於加熱器元件之溫度的電壓、電流變化之圖表。

【主要元件符號說明】

11	散熱片
13a、13b	罩殼
15	加熱器元件
17a、17b	供電元件

七、申請專利範圍：

1. 一種半導體瓷器組成物之製造方法，其係不含 Pb 且以 Bi-Na 取代 BaTiO_3 之 Ba 之一部分的半導體瓷器組成物之製造方法，其包括：

準備 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉 (Q 係半導體化元素) 之步驟、

準備 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉之步驟、

將上述 $(\text{BaQ})\text{TiO}_3$ 煅燒粉及上述 $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ 煅燒粉混合之步驟、

將混合之煅燒粉成形而燒結之步驟、

將所得之燒結體於包含氧之環境中或大氣中以 200°C 以上、 600°C 以下進行熱處理 1~12 小時之步驟、與

於所得燒結體形成電極之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項之半導體瓷器組成物之製造方法，其中，上述熱處理係在於上述燒結體形成電極後進行。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之半導體瓷器組成物之製造方法，其中，上述燒結係於大氣中或還原環境中或低氧濃度之惰性氣體環境中，以燒結溫度 1200°C ~ 1400°C 進行。

4. 一種加熱器，其具有包含由申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製造方法所得之附有電極之半導體瓷器組成物的發熱體。

八、圖式：

圖 1

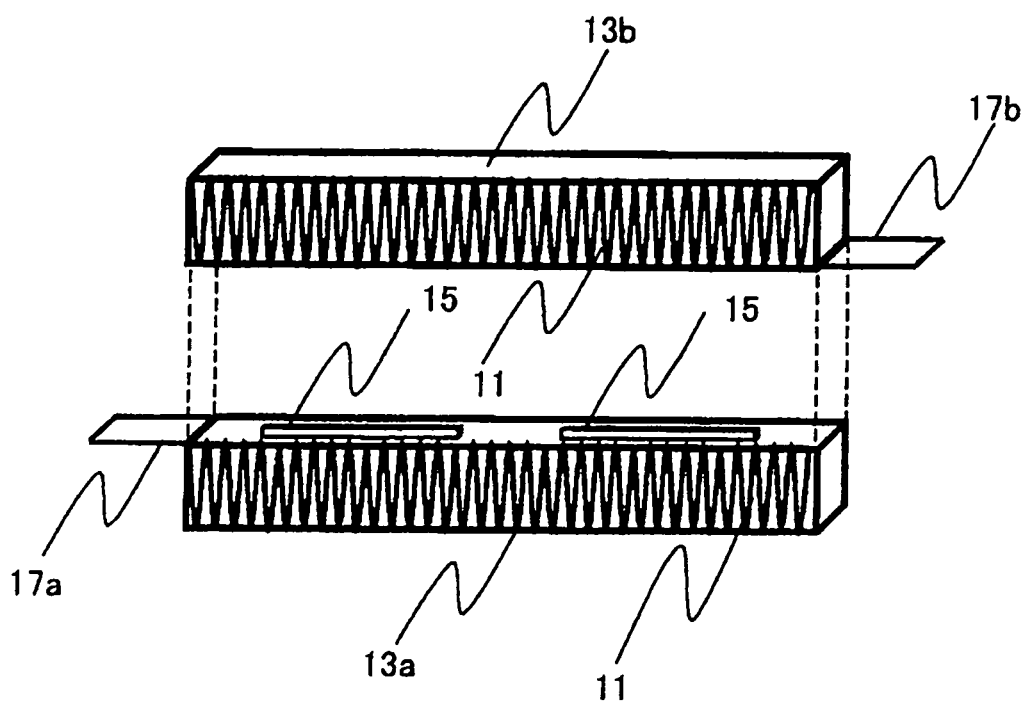


圖 2

