

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 1 月 27 日 (27.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/017023 A1

(51) 国际专利分类号:

C09D 185/04 (2006.01) *H01C 1/02* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) *H01C 17/02* (2006.01)

广东省广州市天河区珠江东路6号4501房
(部位: 自编01-03和08-12单元) (仅限办公用途), Guangdong 510623 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/098826

(22) 国际申请日: 2021 年 6 月 8 日 (08.06.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010710018.6 2020年7月22日 (22.07.2020) CN

(71) 申请人: 长鑫存储技术有限公司 (CHANGXIN MEMORY TECHNOLOGIES, INC.) [CN/CN]; 中国安徽省合肥市经济技术开发区空港工业园兴业大道388号, Anhui 230000 (CN)。

(72) 发明人: 沈宏坤 (SHEN, Hongkun); 中国安徽省合肥市经济技术开发区空港工业园兴业大道388号, Anhui 230000 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: LEAD-FREE GLASS PASTE, CHIP RESISTOR, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 无铅玻璃浆料、贴片电阻及其制备方法

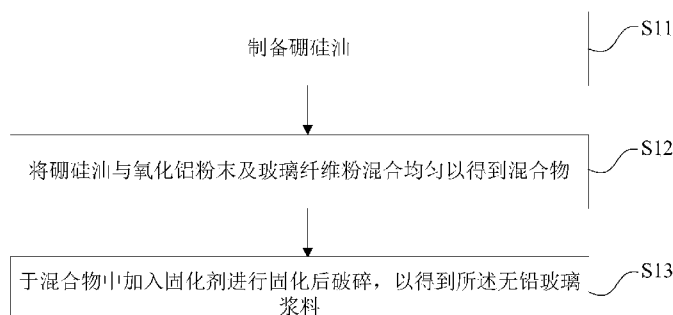


图 1

- S11 Prepare boron silicone oil
S12 Mix the boron silicone oil with alumina powder and glass fiber powder well to obtain a mixture
S13 Add a curing agent to the mixture for curing and then crushing to obtain the lead-free glass paste

(57) Abstract: Provided are a lead-free glass paste, a chip resistor, and a preparation method therefor. The lead-free glass paste comprises, in parts by mass, the following components: 6-7 parts of boron silicone oil, 12-21 parts of alumina powder, 2-3 parts of glass fiber powder, and 0.1-0.5 part of a curing agent.

(57) 摘要: 提供一种无铅玻璃浆料、贴片电阻及其制备方法。该无铅玻璃浆料, 按质量份计, 包括如下组分: 硼硅油6~7份, 氧化铝粉末12~21份, 玻璃纤维粉2~3份及固化剂0.1~0.5份。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

无铅玻璃浆料、贴片电阻及其制备方法

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2020 年 7 月 22 日提交中国专利局、申请号为 202010710018.6、申请名称为“无铅玻璃浆料、贴片电阻及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请属于封装材料技术领域，具体涉及一种无铅玻璃浆料、贴片电阻及其制备方法。

技术背景

现有的贴片电阻中一般使用玻璃浆料制备保护层，而现有的玻璃浆料中会含有大量的氧化铅，虽然采用该玻璃浆料制备的贴片电阻的铅含量属于法规豁免范围，但含铅的玻璃浆料中的铅会造成环境污染，故行业、客户及法规都在致力于贴片电阻的无铅化。

现有技术中一般通过替换氧化铅来降低玻璃浆料中的含铅量或实现玻璃浆料无铅化，然而现有的无铅玻璃浆料均存在耐高温能力较差的问题，而贴片电阻在工作时会产生大量的热量，现有的无铅玻璃浆料无法满足贴片电阻的需求。

发明内容

根据本申请的各种实施例，提供一种无铅玻璃浆料、贴片电阻及其制备方法。

本申请提供一种无铅玻璃浆料，按质量份计，包括如下组分：硼硅油 6~7 份，氧化铝粉末 12~21 份，玻璃纤维粉 2~3 份及固化剂 0.1~0.5 份。

上述实施例中的无铅玻璃浆料为无铅玻璃浆料，既符合环保要求，又具

有较好的热稳定性，耐热温度可以达到 640℃ 以上。

在其中一个实施例中，按质量份计，所述硼硅油包括如下组分：含苯基硅物质 100~115 份、含硼单体 13~28 份、硅烷 50~75 份及二羟基吡啶 60~80 份。

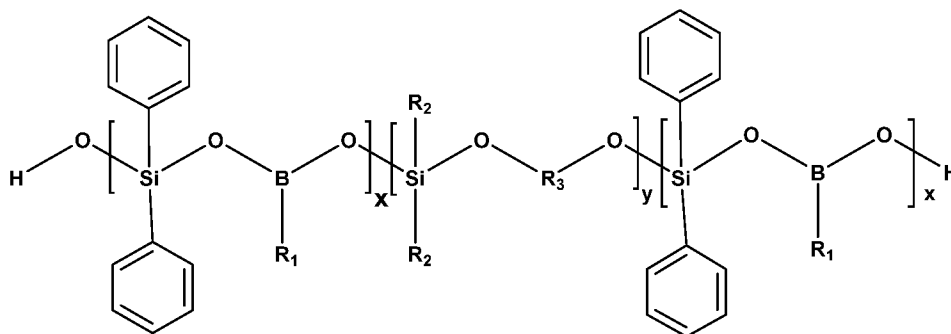
在其中一个示例中，所述含苯基硅物质包括：乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的至少一种；所述硅烷包括：二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷的至少一种；所述二羟基吡啶包括：2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的至少一种；所述含硼单体包括硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的至少一种。

在其中一个实施例中，氧化铝粉末包括纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的至少一种。

在其中一个实施例中，玻璃纤维粉包括无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的至少一种。

在其中一个实施例中，所述固化剂包括 TMO、双 25、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP 中的至少一种。

在其中一个实施例中，无铅玻璃浆料的化学结构式为：



其中， $x:y=1.1\sim1.9:0.3\sim0.7$ ； R_1 为苯基、羟基或乙醇基； R_2 为甲基、乙基或苯基； R_3 为二羟基吡啶。

本申请的还提供一种如上述任意实施例中所述的无铅玻璃浆料的制备方法，包括：

制备硼硅油；

将所述硼硅油与氧化铝粉末及玻璃纤维粉混合均匀以得到混合物；及
于所述混合物中加入固化剂进行固化后破碎，以得到所述无铅玻璃浆料。
上述实施例中制备的无铅玻璃浆料为无铅玻璃浆料，既符合环保要求，
又具有较好的热稳定性，耐热温度可以达到 640℃ 以上。

在其中一个实施例中，制备硼硅油包括：

称取含苯基硅物质及含硼单体，将称取的所述含苯基硅物质及所述含硼
单体加入第一溶剂中搅拌均匀反应后去除所述第一溶剂，以得到第一产物；

称取硅烷及二羟基吡啶，将称取的所述硅烷及所述二羟基吡啶加入第二
溶剂中搅拌均匀反应后去除所述第二溶剂，以得到第二产物；及

称取第一产物及第二产物，将称取的所述第一产物及所述第二产物加入
第三溶剂中，搅拌均匀反应后得到所述硼硅油。

在其中一个实施例中，，称取的所述含苯基硅物质的质量为 100g~115g，
称取的所述含硼单体的质量为 13g~28g，所述第一溶剂的体积为
150ml~250ml，所述第一溶剂包括二氯乙烷溶剂；称取的所述硅烷的质量为
50g~75g，称取的所述二羟基吡啶的质量为 60g~80g，所述第二溶剂的体积为
350ml~450ml，所述第二溶剂包括乙酸丙酯溶剂；称取的所述第一产物的质量
份为 1 份~1.1 份，称取的所述第二产物的质量份为 0.95 份~1 份，所述第三溶
剂的体积为 95ml~150ml，所述第三溶剂包括丙酮。

在其中一个实施例中，得到所述第一产物的过程中的反应温度为 50℃
~75℃，反应时间为 2.5h~3.5h；得到所述第二产物的过程中的反应温度为 60℃
~90℃，反应时间为 1.5h~2.5h；得到所述硼硅油的过程中的反应温度为 35℃
~45℃，反应时间为 5.5h~6.5h。

在其中一个实施例中，所述固化反应的温度为 26℃~45℃，固化反应的
时间为 5h~7h。

本申请的还提供一种贴片电阻，包括：

基板；

底部电极，位于所述基板的下表面；

上部电极，一端与所述底部电极相接触，另一端自所述基板的侧壁延伸至所述基板的上表面；

阻隔层，位于所述上部电极远离所述基板的表面；

外部电极，位于所述阻隔层远离所述上部电极的表面；

电阻层，位于所述基板的上表面，且位于所述上部电极的一侧；

第一保护层，位于所述电阻层的上表面；所述第一保护层由如上市任意实施例所述的无铅玻璃浆料制备而成；及

第二保护层，位于所述第一保护层的上表面。

上述实施例中的贴片电阻中采用上述任意实施例中的无铅玻璃浆料制备第一保护层，既符合环保要求，又具有较好的热稳定性，耐温温度可以达到 640℃ 以上。

本申请的还提供一种贴片电阻的制备方法，包括：

提供基板；

于所述基板的下表面形成底部电极；

形成上部电极、阻隔层及外部电极；其中，所述上部电极一端与所述底部电极相接触，另一端经由所述基板的侧壁延伸至所述基板的上表面；所述阻隔层位于所述上部电极远离所述基板的表面；所述外部电极位于所述阻隔层远离所述上部电极的表面；

于所述基板的上表面形成电阻层，所述电阻层位于所述上部电极的一侧；

采用如上述任一实施例所述的无铅玻璃浆料的制备方法制备无铅玻璃浆料；

将所述无铅玻璃浆料涂覆于所述电阻层的上表面以形成第一保护层；及

于所述第一保护层的上表面形成第二保护层。

上述实施例中的贴片电阻的制备方法中采用上述任意实施例中的无铅玻璃浆料的制备方法制备的无铅玻璃浆料制备第一保护层，既符合环保要求，又具有较好的热稳定性，耐温温度可以达到 640℃ 以上。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他实施例的附图。

图 1 为本申请一实施例中提供的无铅玻璃浆料的制备方法的流程图。

图 2 为本申请一实施例中提供的无铅玻璃浆料的制备方法中制备硼硅油的流程图。

图 3 为本申请另一个实施例中提供的贴片电阻的截面结构示意图。

图 4 为本申请又一个实施例中提供的贴片电阻的制备方法的流程图。

附图标记说明：1、基板；2、底部电极；3、上部电极；4、隔离层；5、外部电极；6、电阻层；7、第一保护层；8、第二保护层。

具体实施方式

为了便于理解本申请，下面将参照相关附图对本申请进行更全面的描述。附图中给出了本申请的实施例。但是，本申请可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请。本文所使用的术语“及 / 或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

在使用本文中描述的“包括”、“具有”、和“包含”的情况下，除非使用了明确的限定用语，例如“仅”、“由……组成”等，否则还可以添加另一部件。除非相反地提及，否则单数形式的术语可以包括复数形式，并不能理解为其数量为一个。

本申请提供一种无铅玻璃浆料，按质量份计，包括如下组分：硼硅油 6~7 份，氧化铝粉末 12~21 份，玻璃纤维粉 2~3 份及固化剂 0.1~0.5 份。

上述实施例中的无铅玻璃浆料为无铅玻璃浆料，符合环保要求，且该无铅玻璃浆料具有较好的热稳定性，耐热温度可以达到 640℃ 以上。

在一个示例中，无铅玻璃浆料按质量份计，可以包括如下组分：硼硅油 6.2~6.8 份，具体的，硼硅油可以为 6.2 份、6.5 份或 6.8 份；氧化铝粉末 15~18 份，具体的，氧化铝粉末可以为 15 份、16 份、17 份或 18 份；玻璃纤维粉 2.2~2.8 份，具体的，玻璃纤维粉可以为 2.2 份、2.5 份或 2.8 份；及固化剂 0.2~0.4 份，具体的，固化剂可以为 0.2 份、0.3 份或 0.4 份。

在其中一个示例中，按质量份计，硼硅油可以包括如下组分：含苯基硅物质 100~115 份、含硼单体 13~28 份、硅烷 50~75 份及二羟基吡啶 60~80 份；具体的，硼硅油中，含硅物质可以为 100 份、105 份、110 份或 115 份，含硼单体可以为 13 份、15 份、20 份、25 份或 28 份，硅烷可以为 50 份、55 份、60 份、65 份、70 份或 75 份，二羟基吡啶可以为 60 份、65 份、70 份、75 份或 80 份。

在其中一个示例中，含苯基硅物质包括：乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的至少一种，即含苯基硅物质可以包括乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的任意一种，也可以为乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，硅烷包括：二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷的至少一种，即硅烷可以为二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷中的任意一种，也可以为二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷中的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，二羟基吡啶包括：2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的至少一种，即二羟基吡啶可以为 2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的任意一种，也可以为 2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基

吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的任意两种或两种以上的组合。

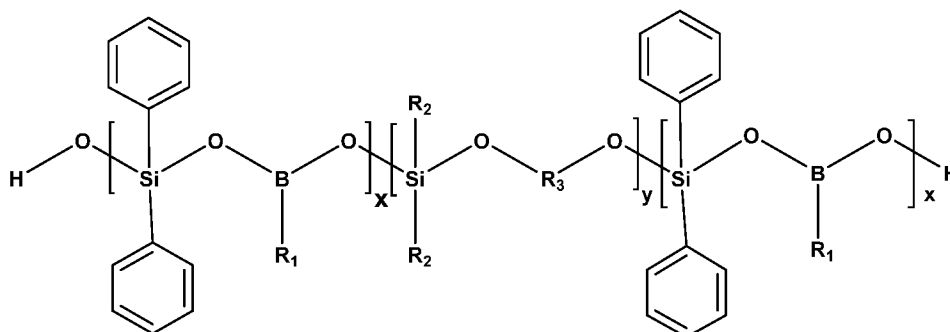
在一个示例中，含硼单体包括硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的至少一种，即含硼单体可以为硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的任意一种，也可以为硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的任意两种或两种以上的组合。

在其中一个示例中，氧化铝粉末包括纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的至少一种；即氧化铝粉末可以为纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的任意一种，也可以为纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的中的任意两种或两种以上的组合。

在其中一个示例中，玻璃纤维粉包括无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的至少一种；即玻璃纤维粉可以为无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的任意一种，也可以为无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的任意两种或两种以上的组合。

在其中一个示例中，固化剂包括 TMO（四甲氧基硅烷）、双 25（2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷）、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP（过氧化二异丙苯）中的至少一种；即固化剂可以为 TMO、双 25、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP 中的任意一种，也可以为 TMO、双 25、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP 中的任意两种或两种以上的组合。

在其中一个示例中，无铅玻璃浆料的化学结构式可以为：



其中, $x:y=1.1\sim 1.9: 0.3\sim 0.7$; R_1 为苯基、羟基或乙醇基; R_2 为甲基、乙基或苯基; R_3 为二羟基吡啶。

在另一个实施例中, 请参阅图 1, 本申请还提供一种如上述任意方案中所述的无铅玻璃浆料的制备方法, 包括:

S11: 制备硼硅油;

S12: 将硼硅油与氧化铝粉末及玻璃纤维粉混合均匀以得到混合物; 及

S13: 于混合物中加入固化剂进行固化后破碎, 以得到所述无铅玻璃浆料。

在一个示例中, 如图 2 所示, 步骤 S11 可以包括如下步骤:

S111: 称取含苯基硅物质及含硼单体, 将称取的含硅物质及含硼单体加入第一溶剂中搅拌均匀反应后去除第一溶剂, 以得到第一产物;

S112: 称取硅烷及二羟基吡啶, 将称取的硅烷及二羟基吡啶加入第二溶剂中搅拌均匀反应后去除所述第二溶剂, 以得到第二产物; 及

S113: 称取第一产物及第二产物, 将称取的第一产物及第二产物加入第三溶剂中, 搅拌均匀反应后得到硼硅油。

具体的, 步骤 S111 中, 称取的含苯基硅物质的质量可以为 100g~115g, 譬如, 可以为 100g、105g、110g 或 115g 等等; 称取的含硼单体的质量可以为 13g~28g, 譬如, 13g、15g、20g、25g 或 28g 等等; 第一溶剂可以包括二氯乙烷溶剂, 第一溶剂的体积可以为 150ml~200ml, 譬如, 150ml、160ml、170ml、180ml、190ml 或 200ml。

在一个示例中, 步骤 S112 中, 称取的硅烷的质量可以为 50g~75g, 譬如, 可以为 50g、55g、60g、65g、70g 或 75g 等等; 称取的二羟基吡啶的质量可以为 60g~80g, 譬如, 可以为 60g、65g、70g、75g、80g 等等; 第二溶剂可以包括乙酸丙酯溶剂, 第二溶剂的体积可以为 350ml~450ml, 譬如, 可以为 350ml、400ml 或 450ml 等等。

在一个示例中, 步骤 S113 中, 称取的第一产物的质量份可以为 1 份~1.1 份, 譬如, 可以为 1 份、1.01 份、1.05 份或 1.1 份等等; 称取的第二产物的质量份可以为 0.95 份~1 份, 譬如, 可以为 0.95 份或 1 份等等; 第三溶剂可

以包括丙酮，第三溶剂的体积可以为 95ml~150ml，譬如，可以为 95ml、100ml、110ml、120ml、130ml、140ml 或 150ml 等等。

在一个示例中，步骤 S111 中，反应后在低压（低于常压）条件下去除第一溶剂；步骤 S111 中的反应温度可以为 50℃~75℃，反应时间可以为 2.5h~3.5h；具体的，该步骤中的反应温度可以为 50℃、60℃、70℃或 75℃等等；反应时间可以为 2.5h、3h 或 3.5h 等等。

在一个示例中，步骤 S112 中，在低压条件下去除第二溶剂；步骤 S112 中的反应温度可以为 60℃~90℃，反应时间可以为 1.5h~2.5h；具体的，该步骤的反应温度可以为 60℃、70℃、80℃或 90℃等等，反应时间可以为 1.5h、2h 或 2.5h 等等。

在一个示例中，步骤 S113 中，反应温度可以为 35℃~45℃，反应时间可以为 5.5h~6.5h；具体的，反应温度可以为 35℃、40℃或 45℃等等，反应时间可以为 5.5h、6h 或 6.5h 等等。

在其中一个示例中，含苯基硅物质包括：乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的至少一种，即含苯基硅物质可以包括乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的任意一种，也可以为乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，硅烷包括：二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷的至少一种，即硅烷可以为二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷中的任意一种，也可以为二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷中的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，二羟基吡啶包括：2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的至少一种，即二羟基吡啶可以为 2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的任意一种，也可以为 2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，含硼单体包括硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼

烷的至少一种，即含硼单体可以为硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的任意一种，也可以为硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，步骤 S12 中，按质量份计，称取 6~7 份步骤 S1 制备得到的硼硅油，称取 12~21 份的氧化铝粉末，并称取 2~3 份的玻璃纤维粉，将称取的硼硅油、氧化铝粉末即玻璃纤维粉混合均匀；具体的，称取的硼硅油的质量份可以为 6 份、6.5 份或 7 份，称取的氧化铝粉末的质量份可以为 12 份、15 份或 21 份等等，称取的剥离纤维粉的质量份可以为 2 份、2.5 份或 3 份等等。

在其中一个示例中，氧化铝粉末包括纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的至少一种；即氧化铝粉末可以为纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的任意一种，也可以为纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的中的任意两种或两种以上的组合。

在其中一个示例中，玻璃纤维粉包括无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的至少一种；即玻璃纤维粉可以为无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的任意一种，也可以为无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的任意两种或两种以上的组合。

在一个示例中，步骤 S13 中，将步骤 S2 得到的混合物中加入固化剂，加入的固化剂的质量份可以为 0.1 份~0.5 份，搅拌均匀，低压脱除气泡，并于预设温度下固化反应一定时间得到反应产物；具体的，加入的固化剂的质量份可以为 0.1 份、0.2 份、0.3 份、0.4 份或 0.5 份。

具体的，固化反应的温度可以为 26℃~45℃，譬如，26℃、30℃、35℃、40℃、或 45℃等等；固化反应的时间可以为 5h~7h，譬如，5h、6h 或 7h。

在一个示例中，步骤 S13 中可以采用任意一种破碎工艺将得到的反应产物进行破碎以得到无铅玻璃浆料。

在其中一个示例中，固化剂包括 TMO、双 25、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP 中的至少一种；即固化剂可以为 TMO、双 25、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP 中的任意一种，也可以为 TMO、双 25、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及 DCP 中的任意两种或两种以上的组合。

上述实施例中制备得到的无铅玻璃浆料为无铅玻璃浆料，符合环保要求，且该无铅玻璃浆料具有较好的热稳定性，耐热温度可以达到 640℃ 以上。

下面以具体实施例来对本申请中的无铅玻璃浆料的制备方法进一步的进行描述说明。

实施例 1

步骤 1：在烧杯中加入二氯苯硼烷 26g，溶于 200mL 的二氯乙烷，溶解后加入 500mL 的四口烧瓶中，再加入 100g 二乙氧基二苯基硅烷，通氮气，在氮气气氛下升温至 55℃，机械搅拌，转速为 500r/min，搅拌反应 3h 后减压至真空泵表压为-0.05MPa 去除溶剂，得到第一产物 A；称取 70g 二氯二甲基硅烷，溶于 400mL 的乙酸丙酯，溶解后加入 1000mL 的四口烧瓶中，再加入 75g 的 2, 6 二羟基吡啶，通氮气，在氮气气氛下升温至 66℃，机械搅拌，转速为 500r/min，搅拌反应 2h 后减压至真空泵表压为-0.05MPa 去除溶剂，得到第二产物 B；取 1.01 份的第一产物 A，1 份的第二产物 B，溶于 100mL 的丙酮中，溶解后加入 250mL 的四口烧瓶中，40℃ 下反应 6h，得到特殊的硼硅油；

步骤 2：称取 6.2 份的硼硅油，加入 16 份的 α 型纳米氧化铝粉末，加入无碱玻璃纤维粉，混合得到混合物；

步骤 3：于混合物中加入固化剂双 25，搅拌均匀，低压脱除气泡，35℃ 下反应 6h 得到产物，利用破碎机破碎产物得到玻璃浆。本实施例 1 中所制备的玻璃浆耐热达到 689℃。

在又一个实施例中，请参阅图 3，本申请还提供一种贴片电阻，包括：基板 1；底部电极 2，底部电极 2 位于基板 1 的下表面；上部电极 3，上部电极 3 一端与底部电极 2 相接触，另一端自基板 1 的侧壁延伸至基板 1 的上表面；阻隔层 4，阻隔层 4 位于上部电极 3 远离基板 1 的表面；外部电极 5，外

部电极 5 位于阻隔层 4 远离上部电极 3 的表面；电阻层 6，电阻层 6 位于基板 1 的上表面，且电阻层 6 位于上部电极 3 的一侧；第一保护层 7，第一保护层 7 位于电阻层 6 的上表面；第一保护层 7 可以由如上述任一实施例中的无铅玻璃浆料制备而成，无铅玻璃浆料的具体组分及特征请参阅上述实施例，此处不再累述；第二保护层 8，第二保护层 8 位于第一保护层 7 的上表面。

上述实施例中的贴片电阻中采用上述任意实施例中的无铅玻璃浆料制备第一保护层 7，既符合环保要求，又具有较好的热稳定性，耐温温度可以达到 640℃ 以上。

在一个示例中，基板 1 可以包括但不限于氧化铝基板；底部电极 2 可以包括但不限于银电极；上部电极 3 可以包括但不限于银电极、钯电极或银及钯混合电极；阻隔层 4 可以包括但不限于镍层；外部电极 5 可以包括但不限于锡电极；电阻层 6 可以包括但不限于氧化钨层；第二保护层 8 可以包括但不限于环氧树脂层。

在一个示例中，上部电极 3、隔离层 4 及外部电极 5 延伸至基板 1 上表面的一段可以与电阻层 6、第一保护层 7 及第二保护层 8 形成的叠层结构的侧壁相接触。

在又一实施例中，请结合图 3 参阅图 4，本申请还提供一种贴片电极的制备方法，包括：

S21：提供基板；

S22：于基板的下表面形成底部电极；

S23：形成上部电极、阻隔层及外部电极；其中，上部电极一端与底部电极相接触，另一端经由基板的侧壁延伸至基板的上表面；阻隔层位于上部电极远离基板的表面；外部电极位于阻隔层远离上部电极的表面；

S24：于基板的上表面形成电阻层，电阻层位于上部电极的一侧；

S25：采用如上述任一实施例中所所述的无铅玻璃浆料的制备方法制备无铅玻璃浆料；

S26：将无铅玻璃浆料涂覆于电阻层的上表面以形成第一保护层；

S27：于第一保护层的上表面形成第二保护层。

上述实施例中的贴片电阻的制备方法中采用上述任意实施例中的无铅玻璃浆料的制备方法制备的无铅玻璃浆料制备第一保护层，既符合环保要求，又具有较好的热稳定性，耐温温度可以达到 640℃ 以上。

在一个示例中，步骤 S21 中提供的基板 1 可以包括但不仅限于氧化铝基板。

在一个示例中，步骤 S22 中，可以采用但不仅限于沉积工艺或电镀工艺形成底部电极 2，底部电极 2 可以包括但不仅限于银电极。

在一个示例中，步骤 S23 可以包括如下步骤：

S231：于所述基板 1 的上表面、侧壁及底部电极 2 的表面形成上部电极材料层；具体的，可以采用但不仅限于沉积工艺或电镀工艺形成上部电极材料层；

S232：于所述上部电极材料层的表面形成阻隔材料层，具体的，可以采用但不仅限于沉积工艺或电镀工艺形成阻隔材料层；

S233：于所述阻隔材料层的表面形成外部电极材料层；具体的，可以采用但不仅限于沉积工艺或电镀工艺形成外部电极材料层；

S234：对上部电极材料层、阻隔材料层及外部电极材料层进行刻蚀以形成上部电极、阻隔层及外部电极。

在一个示例中，上部电极 3 可以包括但不仅限于银电极、钯电极或银及钯混合电极；阻隔层 4 可以包括但不仅限于镍层；外部电极 5 可以包括但不仅限于锡电极。

在一个示例中，步骤 S24 中，可以采用但不仅限于沉积工艺形成电阻层 6，电阻层 6 的一端可以与上部电极、阻隔层及外部电极延伸至基板 1 上表面的一端相接触。电阻层 6 可以包括但不仅限于氧化钨层。

在一个示例中，可以采用但不仅限于旋涂工艺形成第二保护层 8；第二保护层 8 可以包括但不仅限于环氧树脂层。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未

对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

1、一种无铅玻璃浆料，按质量份计，包括如下组分：硼硅油 6~7 份，氧化铝粉末 12~21 份，玻璃纤维粉 2~3 份及固化剂 0.1~0.5 份。

2、根据权利要求 1 所述的无铅玻璃浆料，其中，按质量份计，所述硼硅油包括如下组分：含苯基硅物质 100~115 份、含硼单体 13~28 份、硅烷 50~75 份及二羟基吡啶 60~80 份。

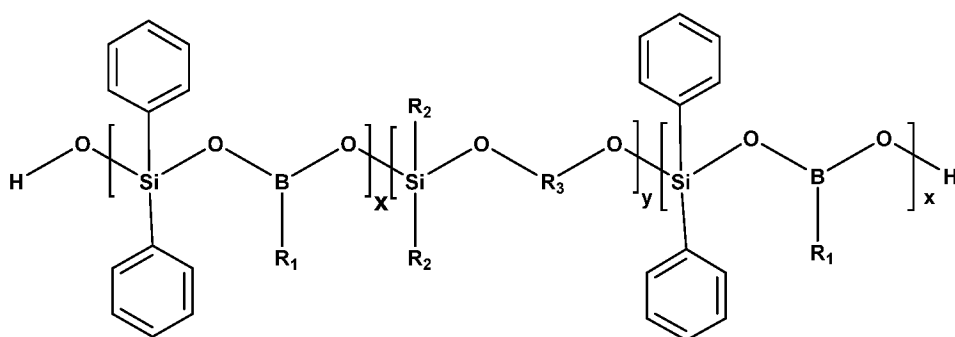
3、根据权利要求 2 所述的无铅玻璃浆料，其中，所述含苯基硅物质包括：乙氧基二苯基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷及二苯基硅二醇中的至少一种；所述硅烷包括：二氯二甲基硅烷、二氯二乙基硅烷及二氯二苯基硅烷的至少一种；所述二羟基吡啶包括：2,4-二羟基吡啶、2,6-二羟基吡啶及 3,5-二羟基吡啶中的至少一种；所述含硼单体包括硼酸、苯硼酸、硼酸三异丙酯及二氯苯硼烷的至少一种。

4、根据权利要求 1 所述的无铅玻璃浆料，其中，所述氧化铝粉末包括纳米级氧化铝粉末、气相氧化铝粉末及 α 型纳米级氧化铝粉末中的至少一种。

5、根据权利要求 1 所述的无铅玻璃浆料，其中，所述玻璃纤维粉包括无碱玻璃纤维粉、耐碱玻璃纤维粉、高碱玻璃纤维粉及中碱玻璃纤维粉中的至少一种。

6、根据权利要求 1 所述的无铅玻璃浆料，其中，所述固化剂包括四甲氧基硅烷（TMO）、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己烷（双 25）、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡及过氧化二异丙苯（DCP）中的至少一种。

7、根据权利要求 1 所述的无铅玻璃浆料，其中，所述无铅玻璃浆料的化学结构式为：



其中, $x:y=1.1\sim 1.9:0.3\sim 0.7$; R_1 为苯基、羟基或乙醇基; R_2 为甲基、乙基或苯基; R_3 为二羟基吡啶。

8、一种如权利要求 1 至 7 中任一项所述的无铅玻璃浆料的制备方法, 包括:

制备硼硅油;

将所述硼硅油与氧化铝粉末及玻璃纤维粉混合均匀以得到混合物; 及
于所述混合物中加入固化剂进行固化反应后破碎, 以得到所述无铅玻璃浆料。

9、根据权利要求 8 所述的无铅玻璃浆料的制备方法, 其中, 制备硼硅油包括:

称取含苯基硅物质及含硼单体, 将称取的所述含苯基硅物质及所述含硼单体加入第一溶剂中搅拌均匀反应后去除所述第一溶剂, 以得到第一产物;

称取硅烷及二羟基吡啶, 将称取的所述硅烷及所述二羟基吡啶加入第二溶剂中搅拌均匀反应后去除所述第二溶剂, 以得到第二产物; 及

称取第一产物及第二产物, 将称取的所述第一产物及所述第二产物加入第三溶剂中, 搅拌均匀反应后得到所述硼硅油。

10、根据权利要求 9 所述的无铅玻璃浆料的制备方法, 其中, 称取的所述含苯基硅物质的质量为 $100\text{g}\sim 115\text{g}$, 称取的所述含硼单体的质量为 $13\text{g}\sim 28\text{g}$, 所述第一溶剂的体积为 $150\text{ml}\sim 250\text{ml}$, 所述第一溶剂包括二氯乙烷溶剂; 称取的所述硅烷的质量为 $50\text{g}\sim 75\text{g}$, 称取的所述二羟基吡啶的质量为 $60\text{g}\sim 80\text{g}$, 所述第二溶剂的体积为 $350\text{ml}\sim 450\text{ml}$, 所述第二溶剂包括乙酸丙酯溶剂; 称取的所述第一产物的质量份为 1 份 $\sim$ 1.1 份, 称取的所述第二产物的质量份为 0.95 份 $\sim$ 1 份, 所述第三溶剂的体积为 $95\text{ml}\sim 150\text{ml}$, 所述第三溶剂包括丙酮。

11、根据权利要求 9 所述的无铅玻璃浆料的制备方法, 其中, 得到所述第一产物的过程中的反应温度为 $50^\circ\text{C}\sim 75^\circ\text{C}$, 反应时间为 $2.5\text{h}\sim 3.5\text{h}$; 得到所述第二产物的过程中的反应温度为 $60^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$, 反应时间为 $1.5\text{h}\sim 2.5\text{h}$; 得到

所述硼硅油的过程中的反应温度为 $35^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 $5.5\text{h}\sim 6.5\text{h}$ 。

12、根据权利要求 8 所述的无铅玻璃浆料的制备方法，其中，所述固化反应的温度为 $26^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，固化反应的时间为 $5\text{h}\sim 7\text{h}$ 。

13、一种贴片电阻，包括：

基板；

底部电极，位于所述基板的下表面；

上部电极，一端与所述底部电极相接触，另一端自所述基板的侧壁延伸至所述基板的上表面；

阻隔层，位于所述上部电极远离所述基板的表面；

外部电极，位于所述阻隔层远离所述上部电极的表面；

电阻层，位于所述基板的上表面，且位于所述上部电极的一侧；

第一保护层，位于所述电阻层的上表面；所述第一保护层由如权利要求 1 至 7 中任一项所述的无铅玻璃浆料制备而成；及

第二保护层，位于所述第一保护层的上表面。

14、一种贴片电阻的制备方法，包括：

提供基板；

于所述基板的下表面形成底部电极；

形成上部电极、阻隔层及外部电极；其中，所述上部电极一端与所述底部电极相接触，另一端经由所述基板的侧壁延伸至所述基板的上表面；所述阻隔层位于所述上部电极远离所述基板的表面；所述外部电极位于所述阻隔层远离所述上部电极的表面；

于所述基板的上表面形成电阻层，所述电阻层位于所述上部电极的一侧；

采用如权利要求 8 至 12 中任一项所述的无铅玻璃浆料的制备方法制备无铅玻璃浆料；

将所述无铅玻璃浆料涂覆于所述电阻层的上表面以形成第一保护层；及于所述第一保护层的上表面形成第二保护层。

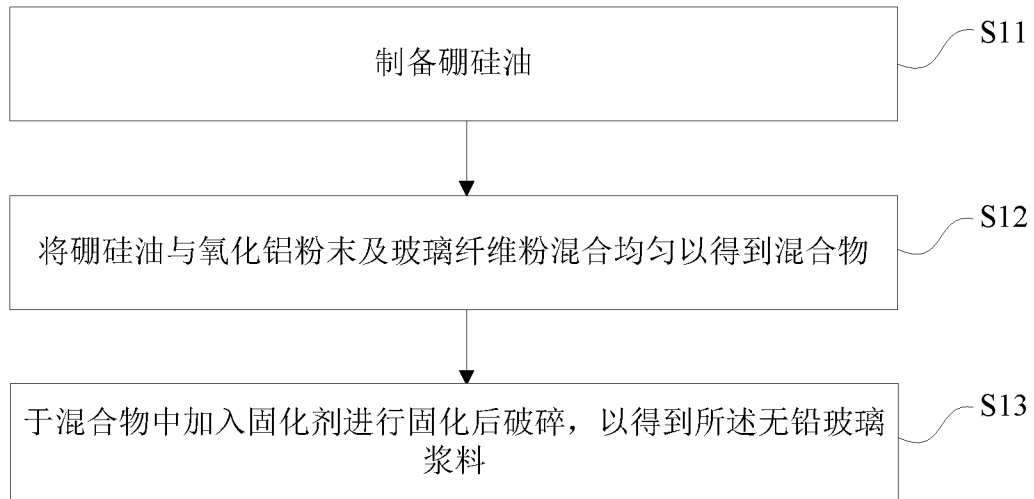


图 1

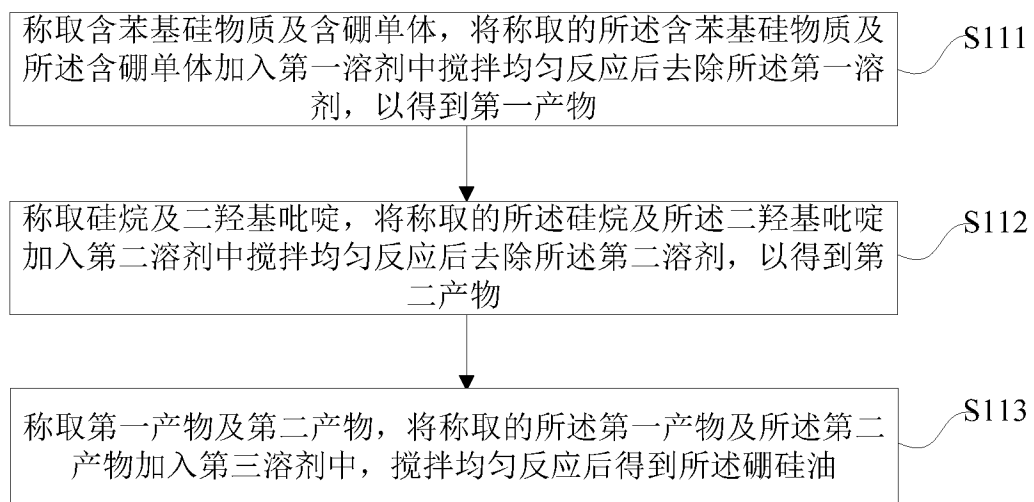


图 2

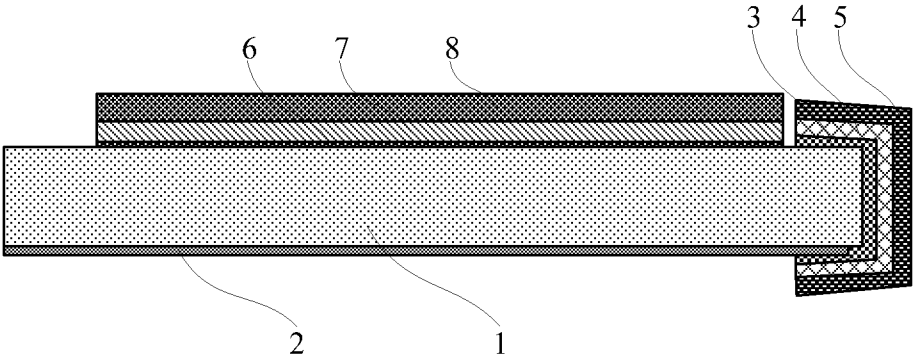


图 3

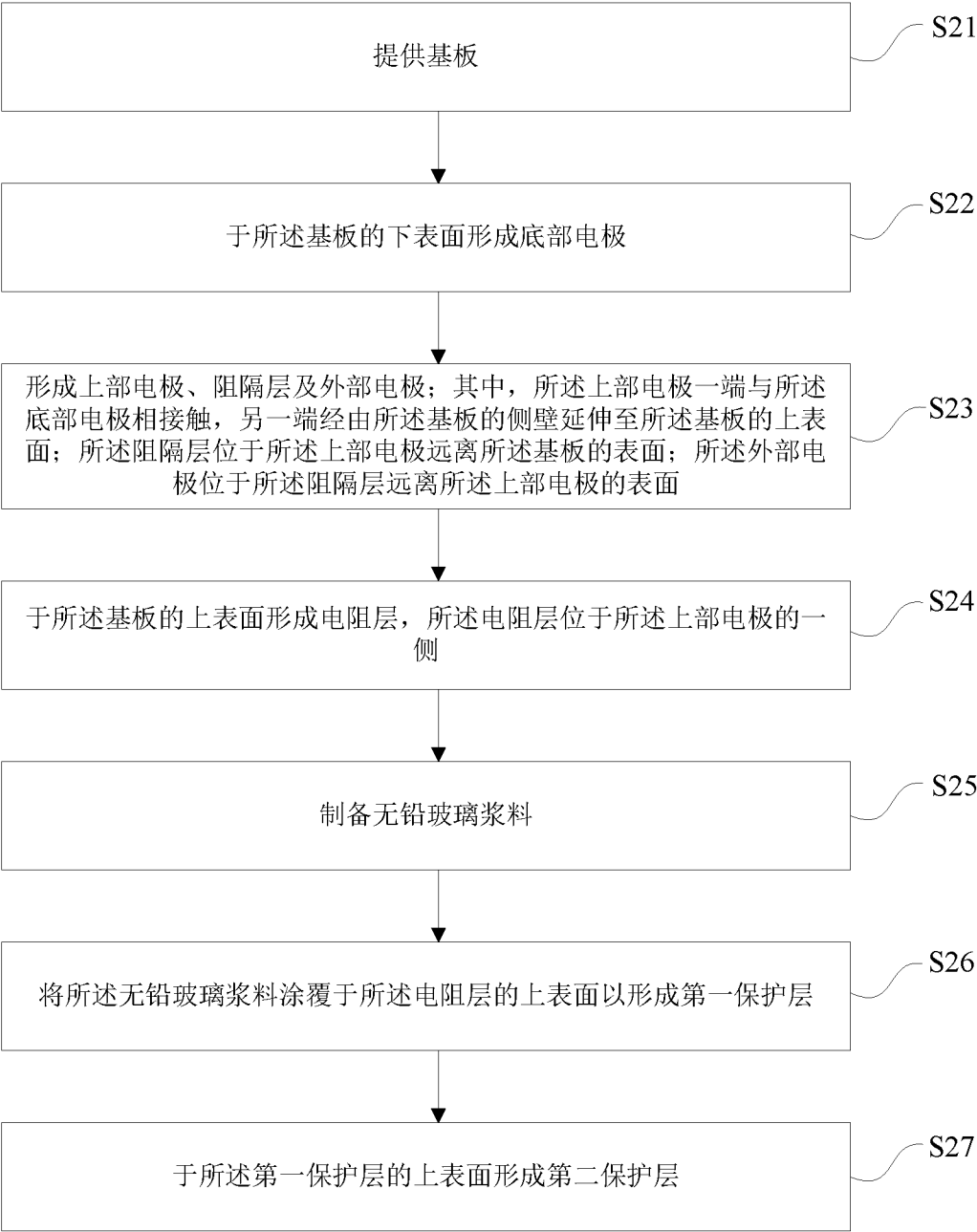


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/098826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 185/04(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; H01C 1/02(2006.01)i; H01C 17/02(2006.01)i

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)

C09D 185/-; C09D 7/-; H01C 1/-; H01C 17/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, WEB OF SCIENCE: 硅油, 硅烷, 苯, 吡啶, 硼, 硼酸, H3BO3, 硼烷, 电阻, 封装, 保护, silane, silicone, benzene, phenyl, pyridine, boron, boric, borane, resistance, package, protect

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	陈任 等 (CHEN, Ren et al.). "陶瓷电阻封装胶用醇溶性有机硅树脂的制备与性能 (Preparation and Properties of Alcohol-Soluble Silicone Resin for Ceramic Resistor Encapsulation Adhesive)" 《中国胶粘剂》 (China Adhesives), Vol. 23, No. 6, 30 June 2014 (2014-06-30), pp. 21-24	1-14
Y	CN 108864428 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 November 2018 (2018-11-23) description, paragraphs [0005]-[0051]	1-14
Y	徐伟强 (XU, Weiqiang). "含苯硼酸, 吡啶硼酸耐热硅油的制备与表征 (Preparation and Characterization of Heat-resistant Silicone Oil Containing Phenylboronic Acid Or Pyridineboronic Acid)" 《中国优秀硕士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技I辑》 (Chinese Master's Theses Full-text Database, Engineering Sciences I), No. 1, 15 January 2020 (2020-01-15), chapters 2 and 3	1-14
A	CN 105504823 A (TIANJIN KAIHUA INSULATING MATERIALS CO., LTD.) 20 April 2016 (2016-04-20) entire document	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 2021

Date of mailing of the international search report

08 September 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/098826

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110467446 A (KUNSHAN ZHONGDI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 November 2019 (2019-11-19) entire document	1-14
A	CN 109734920 A (YANTAI DARBOND TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 May 2019 (2019-05-10) entire document	1-14
A	Hong-ying Zhao et al. "Preparation and Characterization of Polyborosiloxanes and Their Blends with Phenolic Resin as Shapeable Ceramic Precursors" <i>Chinese Journal of Polymer Science</i> , Vol. 32, No. 2, 31 December 2014 (2014-12-31), pp. 187-196	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/098826

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	108864428	A	23 November 2018	CN	108864428	B 06 April 2021
CN	105504823	A	20 April 2016	None		
CN	110467446	A	19 November 2019	None		
CN	109734920	A	10 May 2019	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/098826

A. 主题的分类

C09D 185/04(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; H01C 1/02(2006.01)i; H01C 17/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D 185/-; C09D 7/-; H01C 1/-; H01C 17/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS、CNTXT、VEN、CNKI、WEB OF SCIENCE: 硅油、硅烷、苯、吡啶、硼、硼酸、H3B03、硼烷、电阻、封装、保护、silane、silicone、benzene、phenyl、pyridine、boron、boric、borane、resistance、package、protect

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	陈任等. “陶瓷电阻封装胶用醇溶性有机硅树脂的制备与性能” 《中国胶粘剂》, 第23卷, 第6期, 2014年 6月 30日 (2014 - 06 - 30), 第21-24页	1-14
Y	CN 108864428 A (合肥工业大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 说明书第[0005]-[0051]段	1-14
Y	徐伟强. “含苯硼酸、吡啶硼酸耐热硅油的制备与表征” 《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技 I 辑》, 第1期, 2020年 1月 15日 (2020 - 01 - 15), 第二和第三章	1-14
A	CN 105504823 A (天津凯华绝缘材料股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 全文	1-14
A	CN 110467446 A (昆山市中迪新材料技术有限公司) 2019年 11月 19日 (2019 - 11 - 19) 全文	1-14
A	CN 109734920 A (烟台德邦科技有限公司) 2019年 5月 10日 (2019 - 05 - 10) 全文	1-14

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的 公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体 说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解 发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是 新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并 且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的 发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件
--	---

国际检索实际完成的日期

2021年 8月 26日

国际检索报告邮寄日期

2021年 9月 8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)
中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

徐东勇

电话号码 62084852

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	Hong-ying Zhao等. "Preparation and Characterization of Polyborosiloxanes and Their Blends with Phenolic Resin as Shapeable Ceramic Precursors" 《Chinese Journal of Polymer Science》，第32卷，第2期，2014年 12月 31日 (2014 - 12 - 31)， 第187-196页	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/098826

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108864428	A	2018年 11月 23日	CN 108864428 B	2021年 4月 6日
CN	105504823	A	2016年 4月 20日	无	
CN	110467446	A	2019年 11月 19日	无	
CN	109734920	A	2019年 5月 10日	无	