

305047

公告本

A4
C4

305047

305047

申請日期	84. 11. 30.
案 號	84112796
類 別	1+01C ⁷ / ₂₀ , 1+01L ⁴⁹ / ₂₂

Int. Cl. (以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	無鎘無鉛厚膜糊狀組合物
	英 文	CADMIUM-FREE AND LEAD-FREE THICK FILM PASTE COMPOSITION
二、發明 人	姓 名	傑考伯·何曼達里
	國 籍	以色列
	住、居所	以色列歐莫市郵箱865哈塔馬街6號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代 表 人 姓 名	馬瑞安·迪·麥克奈海

裝

訂

線

305047

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1994.12.20 案號：08/359,768，☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

有關申請案之前後參照

本申請案係關於1994年8月1日申請之"無鎳無鉛厚膜導電體組合物"第08/284,021號申請案(代理人檔案號碼EL-0373)。

發明之領域

本發明係關於厚膜糊狀組合物，特別是使用無鎳無鉛玻璃料作為粘合劑及鈦基化合物作為導電相之組合物。本發明組合物可用於製造厚膜電阻器及熱變電阻器。

發明之背景

厚膜材料為金屬、玻璃及/或陶瓷粉末分散於有機載劑中之混合物。這些材料塗於非導電性基底以形成導電、電阻或絕緣膜。厚膜材料用於廣泛種類之電子及光電成份中。

各組合物之性質視構成組合物之特定成份而定。所有組合物含有三種主要成份。導電相決定電性質，並影響最終薄膜之機械性質。在導電體組合物中，導電相一般為貴金屬或貴金屬之混合物。在電阻器組合物中，導電相一般為金屬氧化物。在介電組合物中，功能相一般為玻璃或陶瓷。

組合物之粘合劑一般為玻璃、結晶氧化物或二者之組合。粘合劑使膜保持在一起，並使膜附著於基底。粘合劑亦影響最終膜之機械性質。

組合物之載劑為聚合物於有機溶劑中之溶液。載劑決定組合物之應用特性。

五、發明說明 (2)

在組合物中，功能相及粘合劑一般為粉末形式，並完全分散於載劑中。

厚膜材料塗於基底。基底用作最終膜之載體，亦可具有電功能，如電容器介電體。基底材料一般不導電。

最普通之基底材料為陶瓷。高純度(一般96%)氧化鋁為最廣泛使用者。對於特殊應用，使用各種鈦酸鹽陶瓷、雲母、氧化鈹及其他基底。使用這些基底一般是因為應用所需之特殊電或機械性質。

在一些基底必需透明之應用(如展示)中，使用玻璃。

厚膜技術以方法定義，如同以材料或用途定義一樣多。基本厚膜加工步驟為絲網印刷(screen printing)、乾燥及加熱。厚膜組合物一般比絲網印刷塗於基底。浸、縛(banding)、刷或噴常用於不規則形狀基底。厚膜(TF)電阻器及熱變電阻器糊料已用於陶瓷電路板之製造。熱變電阻器為熱敏感電阻器，具有大溫度電阻係數。有二種。第一種顯示溫度增加電阻正變化(PTC)，第二種顯示溫度增加電阻負變化(NTC)。NTC熱變電阻器一般由燒結之半導體材料所組成，可用以製造在室溫具有電阻值10至1,000,000歐姆之零件。該熱變電阻器之操作範圍由75 K延長至1275 K。因此，彼等可廣泛用作溫度感測器(sensors)。

然而，熱變電阻器係廣泛用於如電子延時(time delay)用途，低頻振盪器中電容器感應器，脈衝(surge)抑制器，伏特或電流限制器，氣壓感測器，導熱偵測器，液體或

五、發明說明 (3)

氣體流感應器，及固體或液體量指示器。各種組合物已述於文獻中，在空氣(氧化)氣壓中加工處理。這些組合物大多數係以鈦化合物作為導電相，及鉛-鎘玻璃用作粘合劑，需要空氣(氧化)氣壓。

導電相，如 LaB_6 及摻雜之氧化錫，已揭示在惰性及還原氣壓中加工處理。這些組合物含有無鉛及鎘之玻璃。然而，這些組合物不可於空氣中加工處理，因為導電相會於空氣中氧化。在空氣中氧化使得這些導電相成絕緣體(LaB_6)及不適合(摻雜之 SnO_2)用於電阻器，因為電性發生本質(intrinsic)變化。

先前技藝之電阻糊料傾向在低電阻具有高正電阻溫度係數(TCR)；通常在 $\geq 10 \Omega/\square/\text{mil}$ 。為降低這些電阻糊料之TCR，通常於其中加入TCR激發物(drivers)。然而，降低TCR之TCR激發物如氧化鎂、 Nb_2O_5 及 TiO_2 亦可使電阻增加。為補償電阻之增加，通常加入較多導電相。TCR及電阻最佳化之結果，先前技藝之低電阻糊料傾向具有高體積份數之導電相及較少玻璃相。此方法影響低電阻糊料之安定性，較中間範圍 $100 \Omega/\square - 100 \text{ k}\Omega/\square$ 電阻糊料不安定。

TF熱變電阻器組合物，特別是NTC(負電阻溫度係數)型，在低電阻具有較大TCR。此外，很難製造低電阻NTC糊料；J. Hormadaly之美國專利5,122,302揭示NTC型厚膜熱變電阻器糊料，其顯示當R減小時，TCR增加，且僅揭示 $1 \text{ k}\Omega/\square - 1 \text{ M}\Omega/\square$ 範圍。

五、發明說明 (4)

然而，提供極佳濕潤性之低熔點、中度膨脹性及耐久性之無毒性無鉛無鎘玻璃料系統使用於上述組合物中並未揭示於先前技藝中。因此，為減少或去除廣泛種類含玻璃料之產物中鉛及鎘而努力，本發明係關於無鉛無鎘玻璃料，已顯示可用於調配厚膜糊狀組合物。本發明組合物成為目前所用之電阻器及熱變電阻器組合物之無毒性無鎘/無鉛厚膜替代物。

發明之摘要

本發明係關於一種適合在基底上形成電阻器或熱變電阻器圖型之厚膜糊狀組合物，包含固體物重量%(a)5-95重量%鈦之導電材料；(b)95-35重量%玻璃組合物，以莫耳%，5-70% Bi_2O_3 ，18-35% SiO_2 ，0.1-40% CuO ，5-25% ZnO ，0.5-40% CoO ，0.5-40% Fe_2O_3 及0.5-40% MnO ，其中玻璃組合物不含鉛及鎘；(a)及(b)均分散於有機介質中。

先前技藝

就申請人所知，在本案申請時之最相關先前技藝為：J. Hormadaly之美國專利4,707,346及4,613,539及P. Donohue之美國專利4,966,926揭示導電相如 LaB_6 ，及基於燒綠石(pyrochlore)相之鉭及/或鈮摻雜之氧化錫導電材料之組合物，例如 $\text{Sn}_{2-x}\text{Ta}_{2-y-z}\text{Nb}_y\text{Sn}_z\text{O}_{7-x-z/2}$ （其中 $x=0-0.55$ ； $y=0-2$ ； $z=0-0.5$ ）。這些材料可用於廣泛種類之電子及光電成份中以製備厚膜電阻器組合物。這些材料含有無Cd及Pb之玻璃，係在惰性或還原氣壓中加工處

五、發明說明 (5)

理。彼等不可於空氣中加工處理，因為導電相會氧化。在空氣中氧化使這些導電相成為絕緣體(LaB_6)及不適合(摻雜之 SnO_2)電阻器使用，因為電性質發生本質變化。

圖式之簡單說明

圖式包含9個圖，為樣品之低TCR及間隙(gap)或電阻性質對[實例11玻璃/(實例11玻璃+實例2玻璃)]比例之圖形關連。

圖1-在實例11-實例2- $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ ，導電濃度常數30重量%系統中，電阻為玻璃比例[實例11/(實例11+實例2)]之函數。

圖2-在實例11-實例2- $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ ，恒定導電濃度(30重量%)系統中，HTCR，CTCR及GAP (HTCR-CTCR)為玻璃比例[實例11/(實例11+實例2)]之函數。

圖3-在實例11-實例2- $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ ，恒定導電濃度(20重量%)系統中，電阻為玻璃比例[實例11/(實例11+實例2)]之函數。

圖4-在實例2-實例11- $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ ，恒定導電濃度(20重量%)系統中，HTCR，CTCR及GAP為玻璃比例[實例11/(實例11+實例2)]之函數。

圖5-在實例2-實例11- RuO_2 ，恒定導電濃度(20重量%)系統中，電阻為玻璃比例[實例11/(實例11+實例2)]之函數。

圖6-在實例2-實例11- RuO_2 ，固定導電濃度(20重量%)系統中，HTCR，CTCR及GAP為玻璃比例[實例11/(實例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

11+實例2)]之函數。

圖7-在實例3-實例11-Bi₂Ru₂O₇，恒定導電濃度(30重量%)系統中，電阻為玻璃比例[實例11/(實例11+實例3)]之函數。

圖8-在實例3-實例11-Bi₂Ru₂O₇，恒定導電濃度(30重量%)系統中，HTCR，CTCR及GAP為玻璃比例[實例11/(實例11+實例3)]之函數。

圖9-HTCR為燃燒(firings)次數[實例11/(實例3+實例11)]之函數。

發明之詳細說明

本發明之目的為：

- 提供無鎢及鉛之電阻糊料；
- 提供一種降低低電阻組合物之TCR之方法，不使用習知之TCR激發物(drivers)；
- 提供低電阻NTC熱變電阻器；
- 以降低電阻及不使用TCR激發器提升現有技術。

A. 無機粘合劑

玻璃料為結合燒結之活性相(如金屬、電阻器及介電體)粉末所需，因此玻璃料在燃燒(firing)期間之軟化點及粘度以及對於金屬粉末及基底之濕潤特性為重要特徵。玻璃料之粒子大小並無嚴格苛求，可用於本發明之玻璃料典型具有平均粒子大小約0.5至4.5微米，較佳約1至約3微米。粘合劑之量典型為導電體組合物(排除有機介質)之約1至95重量%，較佳約5至85重量%，更佳約10至70重量

五、發明說明 (7)

%。固體表面以液體濕潤係以液體-固體界面間形成之接觸角及在接觸點對液體表面之正切線之一般意義定義。接觸角愈小，則濕潤愈佳，完全濕潤固體之一定表面積所需之玻璃愈小。較佳燃燒溫度為在 600° 至 1000°C 之間。

玻璃料為組合物之重要成份，有助於厚膜導電體及基底間之應力達最小。此最小化作用依其熱膨脹性、彈性及相對厚度之各別模數而定。

先前技藝用於電阻器及熱變電阻器組合物之玻璃係基於錫或鉛玻璃料。由該組合物去除鉛及錫以符合目前毒性及環境之要求，限制發現適合低軟化及流動性質而亦符合濕潤性、熱膨脹及性能要件之玻璃之選擇。本發明係關於一系列基於 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 、 ZnO 、 CoO 、 Fe_2O_3 及 MnO 成份之玻璃之非可預期之優越性能。

在組成上，上述玻璃可與第二種玻璃摻合。在本發明中用作第二種玻璃之玻璃為硼矽酸鹽玻璃，其含有莫耳%，65-85%形成玻璃之氧化物及35-15%修飾玻璃之氧化物。

主要之形成玻璃之氧化物為 B_2O_3 ，使用濃度為玻璃之25-55%，及 SiO_2 ，使用濃度為玻璃之40-10%。玻璃應含有至少25% B_2O_3 以使玻璃之粘度在燃燒期間不會過高。然而，若 B_2O_3 含量大於約55%，玻璃之耐久性可能降低至不可接受之程度。

玻璃亦可含有條件(conditional)玻璃形成之氧化物達30%濃度。條件玻璃形成之氧化物包括 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 及其混合物。雖然這些條件玻璃形成之氧化物不被

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

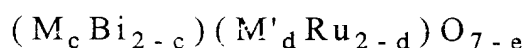
認為本發明所有用途必要者，但是玻璃較佳含有至少約10%，更佳為15%，該次要之形成玻璃之氧化物。特別是， Bi_2O_3 可以降低玻璃之粘度，增加玻璃之燃燒範圍。另一方面， Al_2O_3 不僅可增加形成玻璃之範圍，而且可增加耐久性。

本發明之選擇性第二種玻璃中所用之主要玻璃修飾物為鹼土金屬氧化物，使用量可多達玻璃之35%。鹼土金屬氧化物可各自或混合使用。然而，較佳使用不大於10% MgO ，以免玻璃在厚膜加工處理條件下容易結晶。多達80%之主要鹼土金屬氧化物玻璃修飾物可以次要或代用之玻璃修飾物如 ZnO 、 Cu_xO (Cu_2O 或 CuO) 或 ZrO_2 取代。然而，玻璃粘合劑應含有不大於15%任一種代用玻璃形成物，以免玻璃之粘度在燃燒溫度變得太高。

本發明不限於上述說明。其可進一步擴大至單一無錫無鉛玻璃具有二或多種表I實例1-10之玻璃與該表實例11混合所獲得之範圍，以獲得所揭示之組成範圍。此外，本發明之組成範圍亦可由混合二或多種適合玻璃，或由製造一種玻璃，或由混合玻璃與適合結晶相而獲得。

B. 電功能材料

本發明係關於電阻器組合物，其中主要導電相以氧化釕為基本。在以氧化釕為基本之電阻器技藝之目前狀況，已知包括 RuO_2 及下式之釕化合物：



式中：

五、發明說明(9)

M為至少一種選自釷、鈾及原子數57-71之稀土金屬；

M'為至少一種選自鉑、鈹、鉻、銻及銻；

c為在0至2範圍內之數；

d為在0至約0.5範圍內之數，當M'為銻或多於一個之鉑及鈹時，d為在0至1範圍內之數；及

e為在0至1範圍內之數。

這些化合物及其製備揭示於Bouchard之美國專利3,583,931及德國專利申請案OS 1,816,105，併入本文中供參考。

上述含鈳材料之粒子大小並不嚴格苛求，由其在本發明中技術功效之觀點來看。然而，其大小當然應適合所使用之方式(通常為絲網印刷)及加熱條件。因此，金屬材料粒子應不大於10微米，較佳應小於約5微米。在實際上，金屬之可得粒子大小係低至0.1微米。鈳成份較佳具有平均表面積至少5平方米/克，更佳為至少8平方米/克。

較佳之鈳化合物包括 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 及 RuO_2 。本發明中特佳為使用鈳之氧化物如 RuO_2 ，及類似燒綠石之Ru之多元(polynary)氧化物如鈳酸鉍及鈳酸鉍鈳。

鈳酸鉍材料一般以組合物固體之大於15重量%濃度使用。濃度30至60%，特別是30至50%較佳。

鈳酸鉍較佳具有大表面積，因為該材料在功能較有效。表面積較佳為至少0.5平方米/克。本發明中所用之 Co_2RuO_4 材料典型具有表面積約0.8平方米/克。

鈳酸鉍之製造極簡單，由(1)形成 Co_3O_4 及 RuO_2 之水分

五、發明說明 (10)

散液，(2)乾燥該分散液，及然後(3)乾燥之分散液在空氣中於至少約850°C之溫度燃燒以形成鈮酸鈷。

一般較佳為使用約化學計算量之 Co_3O_4 及 RuO_2 。然而，稍過量之 RuO_2 對於鈮酸鈷材料之功效並不全然有害。應注意，當反應於礬土管中進行時，可能形成少量 CoAl_2O_4 。然而，此可輕易由使用鉑或其他較惰性材料所製造之反應管而避免。

就本發明之鈮酸鹽成份而言，鈮酸鈷之粒子大小並不嚴格苛求，但大小應適合組合物所使用之方式。

此外， RuO_2 之前驅物，即在加熱時會形成 RuO_2 之鈮化合物，適合用於本發明中，如這些材料任一混合物一般。適合之非燒綠石 RuO_2 前驅物之實例為鈮金屬，樹脂酸鈮， BaRuO_3 ， Ba_2RuO_4 ， CaRuO_3 ， Co_2RuO_4 ， LaRuO_3 及 Li_2RuO_3 。

組合物可含有5-75重量%之鈮基成份，較佳含有10-60%。

C. 有機介質

無機粒子與實質惰性液體介質(載劑)以機械混合(例如於輥式研磨機上)以形成具有適合絲網印刷粘性及流變性之糊狀組合物。後者係以習知方式於習知之介電基底上印成"厚膜"。

可使用任何惰性液體作為載劑。各種有機液體，含或不含增稠劑及/或安定劑及/或其他普通添加劑，可用作載劑。可用之有機液體之實例為脂族醇，該醇之酯例如醋酸酯

五、發明說明 (11)

及丙酸酯，萜烯如松油、萜品醇(terpineol)等，樹脂如低醇之聚甲基丙烯酸酯之溶液，乙基纖維素於溶劑如松油中之溶液，及乙二醇單醋酸酯之單丁基醚。較佳之載劑係基於乙基纖維素及 β -萜品醇。載劑可含有揮發性液體，以促進施於基底後迅速凝結(setting)。

分散液中載劑對固體之比例可有相當大變化，依分散液施用之方式及所用載劑之種類而定。一般為獲得良好覆蓋，分散液含有60-90%固體及40-10%載劑。當然，本發明組合物可以加入不會影響有利特性之其他材料而修飾。該調配係在此技藝之技術內。

糊料方便於三輥磨機上製備。糊料之粘度典型在下列範圍內，在Brookfield HBT粘度計上以低、中及高剪切速率測量：

剪切速率(秒 ⁻¹)	粘度(Pa-s)
0.2	100-5000
	300-2000 較佳
	600-1500 最佳
4	40-400
	100-250 較佳
	140-200 最佳
384	7-40
	10-25 較佳
	12-18 最佳

五、發明說明 (12)

所用載劑之量係以最終所欲之調配物粘度而決定。

測試程序

電阻之冷及熱溫度係數(TCR)係如下計算：

$$\text{熱 TCR} = \frac{R_{125^{\circ}\text{C}} - R_{25^{\circ}\text{C}}}{R_{25^{\circ}\text{C}}} \times (10,000 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C})$$

$$\text{冷 TCR} = \frac{R_{-55^{\circ}\text{C}} - R_{25^{\circ}\text{C}}}{R_{25^{\circ}\text{C}}} \times (-12,500) \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$$

$R_{25^{\circ}\text{C}}$ 及熱及冷TCR之值平均， $R_{25^{\circ}\text{C}}$ 值正規化(normalized)至25微米乾印刷厚度，電阻率(resistivity)係以在25微米乾印刷厚度每平方之歐姆報告。多測試值之正規化係以下列關係計算：

$$\text{正規化電阻} = \frac{\text{平均測量之電阻} \times \text{平均乾印刷厚度(微米)}}{25 \text{ 微米}}$$

變異係數(CV)為所測試電阻器之平均及各自電阻之函數，以 R_{av} 關係表示，其中

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - R_{av})^2}{n - 1}}$$

R_i = 所測得之各樣品之電阻

五、發明說明 (13)

R_{av} = 所計算之所有樣品之平均電阻 ($\sum_i R_i / n$)

n = 樣品之數目

$CV = (\sigma / R) \times 100\%$

電阻之測量及計算

測試基底置於控溫室中末端柱上，並電連於數位歐姆計。室中溫度調節至 25°C ，使之平衡，然後測量並記錄各基底之電阻。

然後室內溫度提升至 125°C ，使之平衡，然後再測量及記錄基底之電阻。

然後室內溫度冷卻至 -55°C ，使之平衡，測量及記錄冷電阻。

玻璃製備

玻璃料之製備為眾所周知，例如包括玻璃成份之氧化物形式熔化在一起及熔融組合物倒入水中以形成玻璃料。當然，該批成份可為任何在玻璃料製造條件下會產生所欲氧化物之化合物。例如，氧化硼可得自硼酸；二氧化矽可得自燧石；氧化鋇可得自碳酸鋇；等。玻璃較佳於球磨機中與水研磨，以減小玻璃料之粒子大小及獲得實質上均勻大小之玻璃料。玻璃係以習知玻璃製造技術製備，由混合所欲比例之所欲成份及加熱混合物以形成熔解物。如此技藝中眾所周知者，加熱達最高溫度歷一段時間，以使熔解物完全變為液體及均勻。在本發明中，各成份預先混合，於聚乙烯瓶中以塑膠球搖動，然後於鉑坩堝中在所欲溫度熔解。熔解物在尖峰溫度 $1100^{\circ}\text{C} - 1400^{\circ}\text{C}$ 加熱 $1 - 1\frac{1}{2}$ 小時。然

五、發明說明 (14)

後溶解物倒入冷水中。在淬火期間水之最大溫度由增加水體積至溶解比例而保持盡可能低。粗玻璃料由水中分離後於空氣中乾燥或用甲醇沖洗以置換水而去除殘餘水。然後粗玻璃料於礮土容器中使用礮土球而球磨3-15小時。礮土所拾取之材料(若有)不在可測得之限度內，如以X光繞射分析測量。在研磨之玻璃料漿液由研磨機中卸出後，過量溶劑以傾析移除，玻璃料粉末在室溫以空氣乾燥。然後已乾燥之粉末經325網目篩篩選以移除較大粒子。

玻璃料之二種主要性質為在厚膜組合物製備之加熱-冷卻循環(燃燒循環)期間，幫助無機結晶粒子材料之液相燒結，及以反玻璃化作用形成非結晶(不定形)或結晶材料。此反玻璃化方法可產生具有組成相同於前驅物非結晶(玻璃狀)材料組成之單一結晶相，或具有組成不同於前驅物玻璃材料組成之多結晶相。

組合物製備

在本發明組合物之製備中，粒狀無機固體與有機載劑混合，以適當裝置(如三輥研磨機)分散以形成懸浮液，產生粘度於剪切速率 4秒^{-1} 下在約100-150帕斯卡(pascal)-秒範圍內之組合物。

在下列實例中，調配係以下列方式進行：實例中所用之有機物包括二乙二醇二丁基醚、萘品醇、乙基纖維素及大豆卵磷脂之混合物。糊料之成份，去除相當於約5重量%之約5%有機成份，於容器中一起稱重。然後各成份劇烈混合以形成均勻摻合物；然後摻合物通過分散裝置(如三

五、發明說明 (15)

輥研磨機)以使粒子達到良好分散。使用Hegman規(gauge)以測定糊料中粒子之分散狀況。此裝置包括一溝槽於一銅塊中，在一端為25微米深，在另一端傾斜達0"深度。使用一刀片沿溝槽之長度拉下糊料。刮痕(scratches)出現於溝槽中，若凝結物之直徑大於溝槽深度。滿意分散典型會產生第四刮點10-18。溝槽之一半未覆蓋完全分散糊料之點典型在3至8之間。第四刮測量>10微米顯示為不良分散之懸浮液。

然後加入剩餘之5%有機成份，在完全調配時，調節樹脂含量以使粘度於剪切速率 4秒^{-1} 下在140至200 Pa.s之間。然後組合物塗於基底(如礬土陶瓷)，一般以絲網印刷法，達濕厚度為約30-80微米，較佳35-70微米，最佳40-50微米。本發明組合物可使用自動印刷機或手動印刷機，以習知方式印刷於基底上，較佳使用自動篩板(screen stencil)技術，使用200-325網目篩。然後所印圖型在燃燒前在低於 200°C ，約 150°C ，乾燥約5-15分鐘。燒結無機粘合劑及金屬之細分粒子之燃燒較佳於充分通氣之帶式運輸機熔爐中進行，溫度圖形為有機物質在約 300°C - 600°C 燒光，最大溫度約 700°C - 1000°C 之期間持續約5-15分鐘，接著為經控制之冷卻循環以防止過度燒結、中間溫度之不欲化學反應或太迅速冷卻可能發生之基底破碎。整個燃燒程序較佳延長約1小時，以20-25分鐘達燃燒溫度，在燃燒溫度約10分鐘，及冷卻約20-25分鐘。在一些情況，可使用總循環時間短至30分鐘。

五、發明說明 (16)

實例實例 1-11

以上述方法製備玻璃，研磨，以X光繞射(XRD)及差示熱分析(DTA)表現特徵。由DTA及膨脹計測量所獲得之玻璃轉化溫度(T_g)係在 300° - 550°C 範圍內，較佳 350 - 500°C 。根據本發明之10種玻璃示於表I。實例11為商業上可得之產品，由E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, DE所製造。

各組合物(莫耳%)，連同商業上可得之無鎢及鉛之玻璃(實例11)，示於表I。所有實驗之玻璃含有30.0莫耳% SiO_2 ，其他70莫耳%僅為 Bi_2O_3 (表I中實例2)或為過渡金屬氧化物及 Bi_2O_3 之組合。 Bi_2O_3 - SiO_2 系統為過渡金屬氧化物之極有效溶劑；在30莫耳%之固定 SiO_2 濃度，這些玻璃可溶解大量過渡金屬氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

表 I
玻璃組合物(莫耳%)

實例號碼	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BaO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	17.22
MgO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.00
ZnO	10.0	--	--	20.0	--	--	--	--	--	--	6.70
CuO	20.0	--	40.0	--	--	--	--	--	--	--	0.50
CoO	5.0	--	--	--	20.0	40.0	--	--	--	--	--
MnO	--	--	--	--	--	--	20.0	40.0	--	--	--
Fe ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	20.0	40.0	--
Al ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4.30
B ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	42.35
Bi ₂ O ₃	35.0	70.0	30.0	50.0	50.0	30.0	50.0	30.0	50.0	30.0	5.00
SiO ₂	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	17.40
ZrO ₂	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

五、發明說明 (18)

實例 12-16

下列樣品例示新穎鉍酸鹽玻璃對於TF電阻器之可利用性。進一步增進性質及電阻器範圍擴大可以加入填料及TCR激發物而達成。

表II組合物(重量%)

實例號碼	12	13	14	15	16
(Bi ₁ Gd) Ru ₂ O ₇	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
實例11玻璃	-	40.0	10.0	20.0	30.0
實例2玻璃	40.0	-	30.0	20.0	10.0
有機物加入達100% →					
R(Ω/□/mil)	265.3	1318.2	868.4	585.7	2441.1
CV(%)	4.34	9.00	5.12	8.17	7.14
HTCR (ppm/°c)	-1128	287.7	-814.2	-403.5	-364.2
CTCR (ppm/°c)	-2199	198.3	-1483.0	-747.3	-646.9

* 實例 14、15 及 16 係由摻合適量實例 12 及 13 而製備。(實例 12 及 13 係以輥式研磨製備)。

實例 12-16 之性質示於表 II 及圖 1 及 2。表 II 顯示實例 2 玻璃(70 m/o Bi₂O₃ ; 30 m/o SiO₂)造成極負 TCR 及相當低之電阻。與實例 11 摻合，則使電阻及 HTCR 增加及間隙 (HTCR-CTCR) 減小。圖 2 顯示當 $\frac{\text{實例 11}}{\text{實例 11} + \text{實例 2}}$ 比例於 0.9-1.0 範圍內時，在此比例範圍之電阻(圖 1)為 1.5 kΩ / □/mil，可獲得具低 TCR 及間隙之組合物。

五、發明說明 (19)

表III組合物(重量%)

實例號碼	17	18	19	20	21
(Bi ₁ Gd) Ru ₂ O ₇	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
實例11玻璃	-	50.0	12.5	25.0	37.5
實例2玻璃	50.0	-	37.5	25.0	12.5
有機物加入達100% →					
R(krΩ/□/mil)	0.744	30.809	11.786	15.485	太高 > 80 MΩ
CV (%)	4.05	27.4	10.6	25.0	
HTCR (ppm/°C)	-1025	414.8	-945.8	-559.7	
CTCR (ppm/°C)	-1944	299.2	-1728.0	-1017.0	

* 實例 19、20 及 21 係由摻合適量實例 17 及 18 而製備。(實例 17 及 18 係以輥式研磨製備)。

實例 17-21

(Bi₁Gd) Ru₂O₇ 為 20 重量%之實例 17-21 之數據示於表 III 及圖 3 及 4 中。

重要主題為鉍酸鹽玻璃造成低 TCR，添加實例 11 玻璃造成 TCR 及 R 增加。同時，添加實例 11 玻璃造成間隙 (HTCR-CTCR) 減小。低 TCR、低間隙及較高電阻(圖 3 及 4) 可能在 $\frac{\text{實例 11}}{\text{實例 11} + \text{實例 2 玻璃}}$ 比例於 0.9-1.0 範圍內。

使用其他導電體如 RuO₂ 與相同鉍酸鹽玻璃所獲得之電性質示於表 IV 及圖 5 及 6。

五、發明說明 (20)

實例 22-26

表IV組合物(重量%)

實例號碼	22	23	24	25	26
RuO ₂	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
實例11玻璃	-	50.0	12.5	25.0	37.5
實例2玻璃	50.0	-	37.5	25.0	12.5
有機物加入達100% _____>					
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	32.46	41.84	25.71	31.679	35.10
CV(%)	6.47	7.52	4.38	3.04	3.78
HTCR (ppm/°C)	-844.9	647.9	370.2	719.9	654.4
CTCR (ppm/°C)	-1022.0	656.5	263.6	718.5	652.2

* 實例 24、25 及 26 係由摻合適量實例 22 及 23 而製備。(實例 22 及 23 係以輥式研磨製備)。

表 IV 及圖 5 及 6 例示下列：RuO₂/鉍酸鹽玻璃(22)具低電阻，同時極低 TCR。這些是獨特性質，一般 TCR 隨電阻減小而增加。此獨特性質可用以擴大現有產物；由這些新穎鉍酸鹽玻璃加入現有低電阻組合物中，可預期低 TCR 及現有之 TCR 激發物(Nb₂O₅，MnO_x)可去除，進而降低電阻及可能增加安定性。此系統中低 TCR 及間隙之組合物係在(圖 6) 實例 11 實例 11+實例 2 玻璃 比例於 1.6-2.4 範圍內。以實例

11 玻璃濃度使 HTCR 增加，可在高 R 使用；一般 TCR 以 R 降低，HTCR 增加則可加入 TCR 激發物(在高 R)，其會降低 TCR 及改良在高 R 之處理及噪音(RuO₂之電阻器之一般

五、發明說明 (21)

問題)。

實例 27-31

表 V 及圖 7 及 8 例示使用另一種導電體 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (鈮酸鈹) 及含銅鈹酸鹽玻璃，實例 3 玻璃具有 $30 \text{ Bi}_2\text{O}_3 \quad 40 \text{ CuO}_x \quad 30 \text{ SiO}_2$ 。

表 V 組合物 (重量%)

實例號碼	27	28	29	30	31
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
實例 11 玻璃	-	40.0	10.0	20.0	30.0
實例 3 玻璃	40.0	-	30.0	20.0	10.0
有機物加入達 100% >					
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	226.1	12165.0	1991.9	1080.1	1184.0
CV (%)	9.32	14.0	12.7	8.49	6.15
HTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-239.9	-371.7	-274.4	-97.7	-137.1
CTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-520.9	-760.1	-498.7	-272.9	-350.6

* 實例 29、30 及 31 係由摻合適量實例 27 及 28 而製備。(實例 27 及 28 係以輥式研磨製備)。

實例 27 至 31 中所用之 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 為相當低表面積之鈮酸鈹。然而，其亦例示無 Cd 及 Pb 系統之性質。表 V 及圖 7 及 8 例示鈹酸鹽玻璃 (實例 3) 甚至具有高濃度 CuO 者仍造成低 TCR。此系統中之間隙太大，使得組合物無用。然而，一些具有較高表面積之鈮酸鈹之玻璃 (實例 3) 可能有不同性能。

五、發明說明 (22)

實例 32-34

下列三個實例 (32-34) 係設計以測試 Co_2RuO_4 (熱變電阻器材料) 之原位形成。二種含 Co 之鉍酸鹽玻璃 (實例 5 及 6) 與 RuO_2 合併。目的係製造低電阻 NTC 熱變電阻器，為此技藝中之一項挑戰。一般當電阻減小時，NTC 熱變電阻器之 TCR 增加，故低電阻 NTC 熱變電阻器具有極負 TCR 極為有用。

用以測試 Co_2RuO_4 之原位形成之組合物示於表 VI。

表 VI 組合物 (重量%)

實例號碼	32	33	34
RuO_2	20.0	20.0	20.0
實例 5 玻璃	50.0	-	
實例 6 玻璃	-	50.0	
實例 2 玻璃			50.0
有機物加入達 100% >			
<u>第一次燃燒</u>			
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	11.118	-12.984	32.46
CV (%)	10.6	7.40	6.47
HTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-599.0	-392.3	-844.9
CTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-1019.0	-678.1	-1022.0
<u>第二次燃燒</u>			
R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	25.569	26.924	42.417
CV (%)	11.8	9.26	7.81
HTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-832.8	-530.4	-607.6
CTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-1333.0	-877.0	-1137.0

五、發明說明 (23)

第三次燃燒

R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	40.508	49.757	54.617
CV (%)	10.2	11.5	11.6
HTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-962.4	-706.5	-650.0
CTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-1469.0	-1091.0	-1265.0

第四次燃燒

R ($\Omega/\square/\text{mil}$)	51.757	90.803	63.352
CV (%)	8.71	16.0	12.5
HTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-1008.0	-918.3	-670.0
CTCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	-1474.0	-1299.0	-1322

表 VI 數據顯示含 Co 玻璃/RuO₂ 組合物造成低電阻及極負 TCR。TCR 以再燃燒降低，電阻則增加。

此外，實例 32 及 33 顯示 TCR 之異常現象為燃燒次數之函數。這些實例與實例 34 (含有相同濃度之 RuO₂，但含簡單矽酸鈹玻璃 70 Bi₂O₃，30 SiO₂) 比較，實例 32、33 及 34 之比較電性質對燃燒次數之函數示於表 VI，對應之 HTCR 示於圖 9。二種含鈷玻璃 (實例 32 及 33) 具有低電阻及負 TCR，對於本發明玻璃為獨特者。在第一次燃燒後，實例 34 之 HTCR 小於實例 32 及 33 之 HTCR。當燃燒次數增加時，實例 32 及 33 顯示 HTCR 單調 (monotonic) 降低，而實例 34 顯示在第二次燃燒後 HTCR 增加，第三及第四燃燒時 HTCR 極小變化。

無任何理論或解釋之限制，咸信含鈷玻璃之獨特性能可有效地用於低電阻 NTC 熱變電阻器。可推測 Co₂RuO₄ 在實例 32 及 33 中係在位形成。

五、發明說明 (24)

實例 35-47

一系列12種厚膜組合物係由實例4、5及9之玻璃混合物與 $(\text{Bi}_1\text{Gd})\text{Ru}_2\text{O}_7$ 及 Co_2RuO_4 混合及有機物加入達95重量%而製備。數據示於表VII。表VII例示下列系統之各種組合之R及TCR：

RuO_2 - Co_2RuO_4 -鉍酸鹽玻璃

實例35作為參考，為簡單系統 RuO_2 -實例5玻璃(鈷玻璃)。

這些實例證明低電阻具小負TCR。實例36、37及46顯示簡單系統 Co_2RuO_4 -玻璃5之R及TCR。

這些實例亦證明極負TCR。實例36、44及45例示在 Co_2RuO_4 -Bi-玻璃系統，固定濃度 Co_2RuO_4 ，玻璃組合物之功效。

鉍玻璃(實例44)之TCR大於含Co及Fe玻璃之組合物(實例36及45)之TCR。實例36、44及45顯示在降低TCR中，Co及Fe玻璃優於鉍玻璃。實例46及47例示極負TCR在 $v\Omega$ 範圍，這些負TCR對於本發明之 Co_2RuO_4 -鉍酸鈷及鐵玻璃為獨特者。實例38至43關於 RuO_2 - Co_2RuO_4 -玻璃5之系統。電阻可由使用 RuO_2 對 Co_2RuO_4 之不同比例而改變，而TCR仍然低，適合低電阻NTC熱變電阻器。

五、發明說明 (25)

表VII組合物(重量%)

實例號碼	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
RuO ₂	20.0	-	-	5.0	10.0	10.0	15.0	5.0	10.0	15.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co ₂ RuO ₄	-	40.0	20.0	30.0	20.0	20.0	10.0	15.0	10.0	10.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
實例5玻璃	50.0	30.0	50.0	35.0	40.0	40.0	45.0	50.0	50.0	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0	-	-
實例4玻璃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實例9玻璃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	20.0

有機物加入達100%

電阻 (Ω/□/ml)	11.12	207.79	10,665	56.16	58.17	43.69	127.55	52.0	34.87	31.15	339.29	1986.0	1246.6
C.V. (%)	10.6	5.07	20.5	5.46	6.90	4.46	4.83	3.55	3.38	7.74	7.37	7.54	5.85
HTCR (ppm/°C)	-599	-4618	-1772	-2373	-2014	-1408	-1207	-1121	-1190	-1175	-4742	-8137	-7110
CTCR (ppm/°C)	-1019	-4273	-2712	-2180	-2186	-1902	-1962	-1867	-1858	-1495	-4448	-78,440	-19,850

四、中文發明摘要(發明之名稱： 無鎘無鉛厚膜糊狀組合物)

本發明係關於一種適合於基底上形成電阻器或熱變電阻器圖型之無鉛無鎘厚膜糊狀組合物。

英文發明摘要(發明之名稱： CADMIUM-FREE AND LEAD-FREE THICK)
FILM PASTE COMPOSITION

The invention is directed to a lead-free and cadmium-free thick film paste composition suitable for forming resistor or thermistor patterns on a substrate.

六、申請專利範圍

1. 一種適合在基底上形成電阻器或熱變電阻器圖型之厚膜糊狀組合物，包含固體物重量%(a)5-65重量%鈮之導電材料；(b)95-35重量%玻璃組合物，以莫耳%，5-70% Bi_2O_3 ，18-35% SiO_2 ，0.1-40% CuO ，5-25% ZnO ，0.5-40% CoO ，0.5-40% Fe_2O_3 及0.5-40% MnO ，其中玻璃組合物不含鉛及鎘；(a)及(b)均分散於有機介質中。
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中鈮之導電材料選自 RuO_2 、對應於式 $(\text{M}_c\text{Bi}_{2-c})(\text{M}'_d\text{Ru}_{2-d})\text{O}_{7-e}$ 之化合物及其混合物
式中：
M為至少一種選自釷、鈾及原子數57-71之稀土金屬；
M'為至少一種選自鉑、鈹、鉻、銦及銻；
c為在0至2範圍內之數；
d為在0至約0.5範圍內之數，但當M'為銦或多於一個之鉑及鈹時，d為在0至1範圍內之數；及
e為在0至1範圍內之數。
3. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其另含第二種玻璃組合物，包含莫耳%(1)65-85%形成玻璃之氧化物，含有25-55% B_2O_3 ，40-10% SiO_2 ，及30-0%其他形成玻璃之氧化物選自 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 ZrO_2 及其混合物，及(2)35-15%修飾玻璃之氧化物，實質上含有3-35%鹼土金屬氧化物，其中不大於約10%為 MgO ，及0-28%替代氧化物選自 CuO 、 Cu_2O 、 ZnO 及其混合物，其中無一者超過10%，全部不超過修飾玻璃之氧化物之80%，其中第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

二種玻璃組合物不含鉛及鎘。

4. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其中玻璃組合物包含莫耳 % 0.5-2% MgO ，0-20% BaO ，0-6% Al_2O_3 ，0-45% B_2O_3 ，0-5% ZrO_2 ，18-35% SiO_2 ，5-70% Bi_2O_3 ，0-25% ZnO ，0.2-40% CuO ，0.1-40% CoO ，0.5-40% Fe_2O_3 ，及0.5-40% MnO ，其中玻璃組合物不含鉛及鎘。
5. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其中導電材料為 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 。
6. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其中導電材料為 $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ 。
7. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其中導電材料為 $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.1}$ 。
8. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其中導電材料為 RuO_2 。
9. 根據申請專利範圍第1項之厚膜糊狀組合物，其中導電材料為 Co_2RuO_4 。
10. 一種電阻器，包含一薄層根據申請專利範圍第1項之組合物於陶瓷基底上，已經燃燒以揮發有機介質及進行玻璃之液相燒結。
11. 一種形成電阻器之方法，包括(a)形成根據申請專利範圍第1項之分散液之圖型薄層，(b)乾燥該層，及(c)燃燒該乾燥層，以使有機介質揮發及進行玻璃之液相燒結。

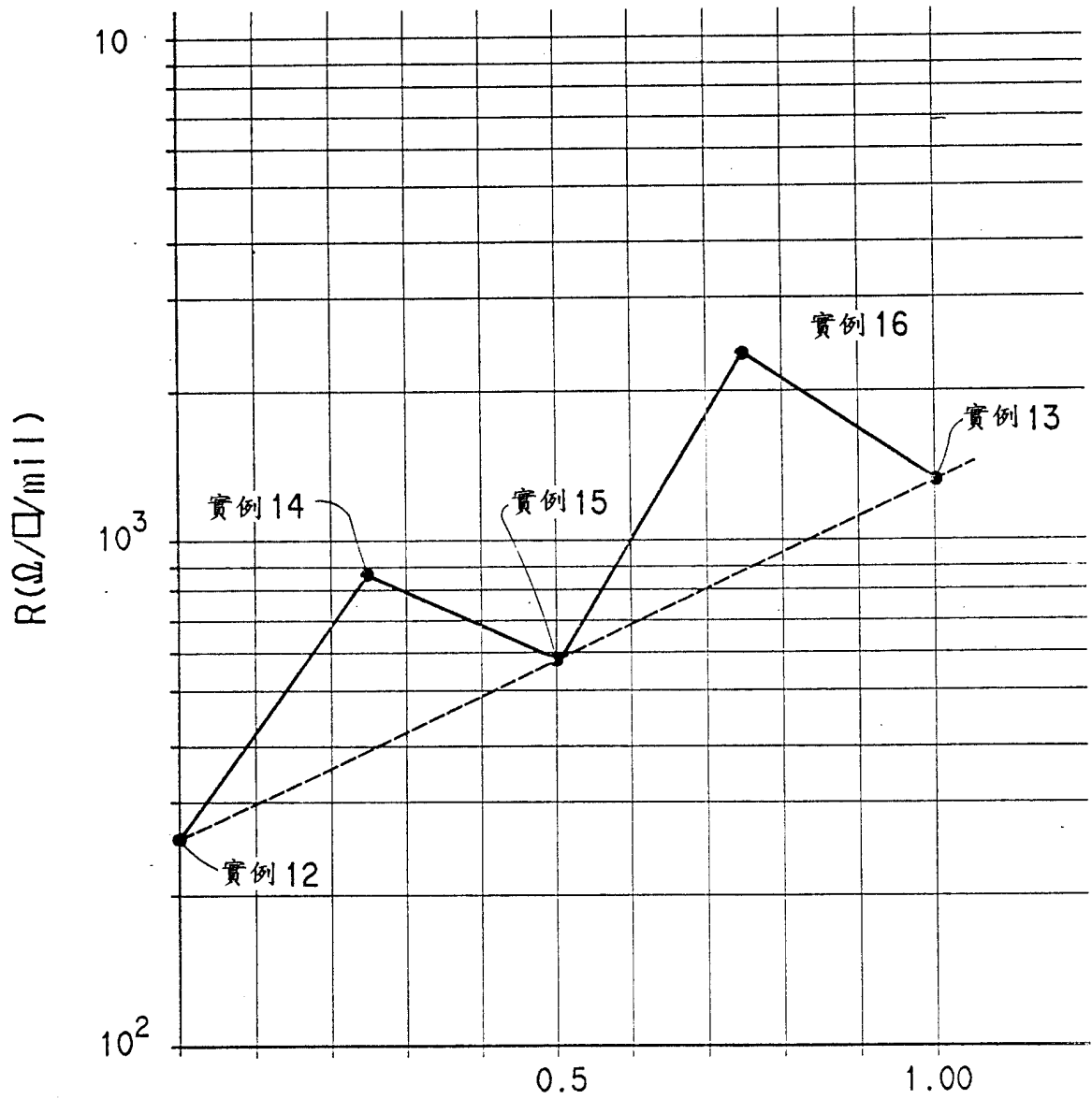
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

84112796

圖 1



實例 11 / 實例 11 + 實例 2

圖 2

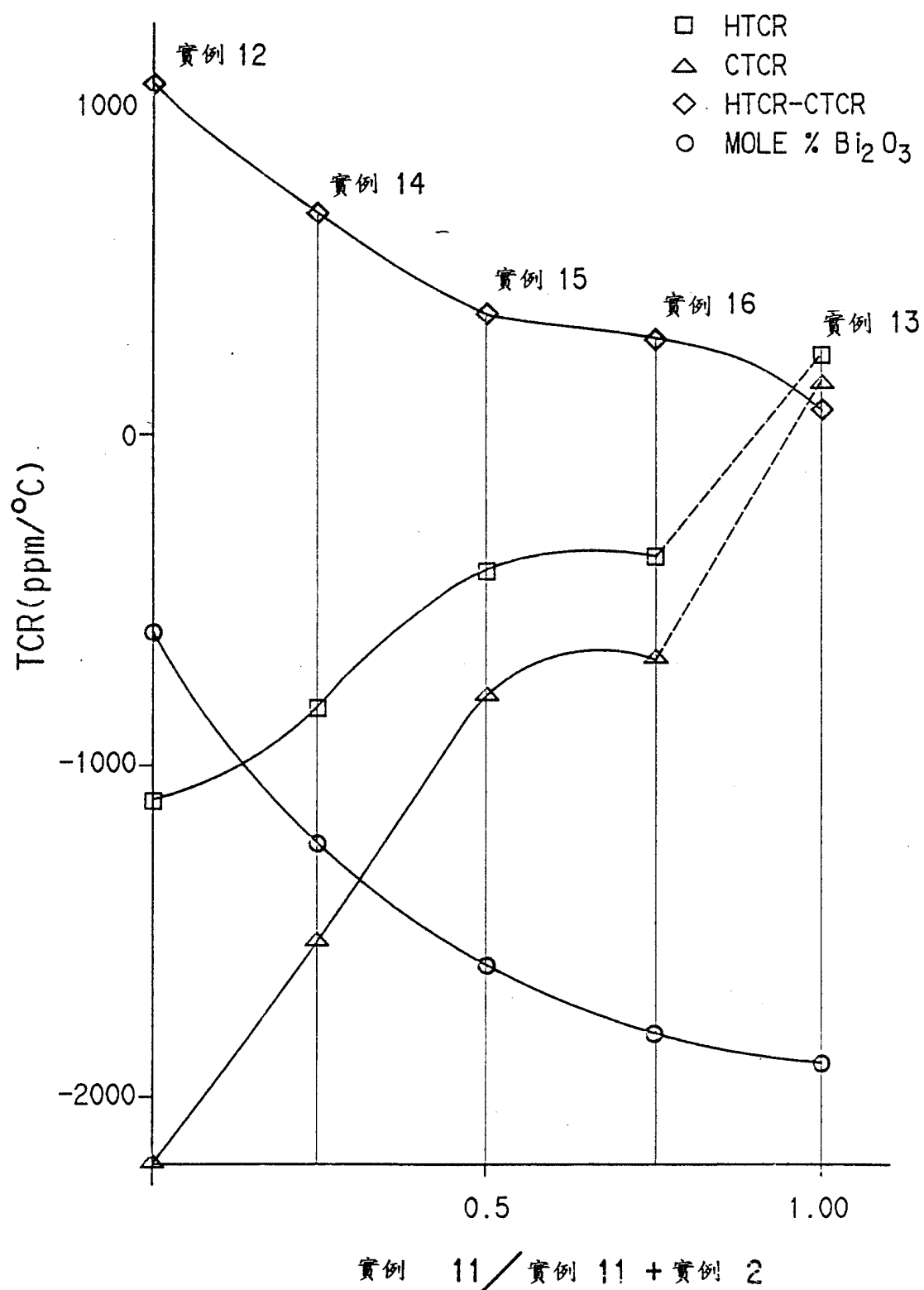


圖 3

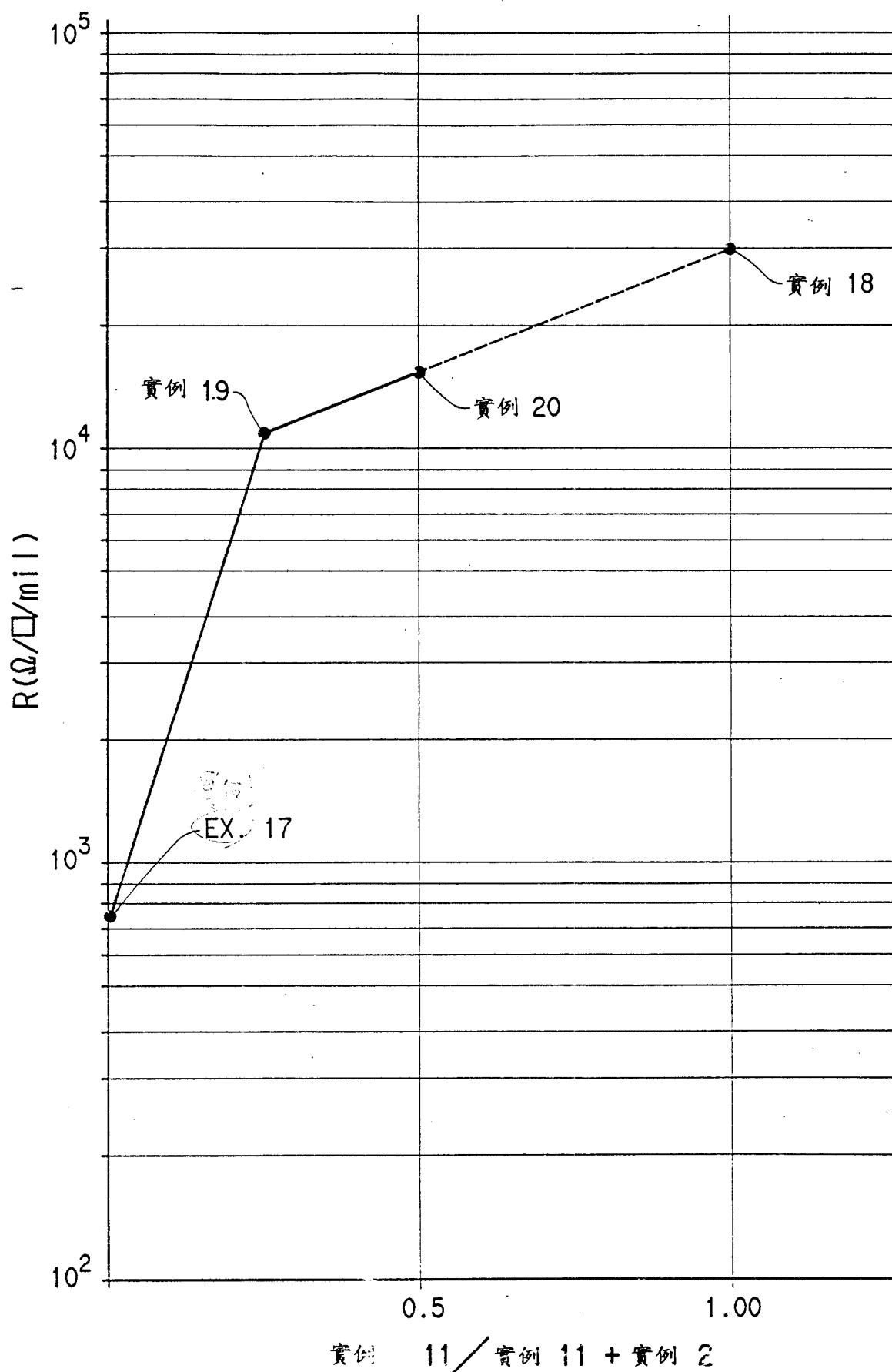


圖 4

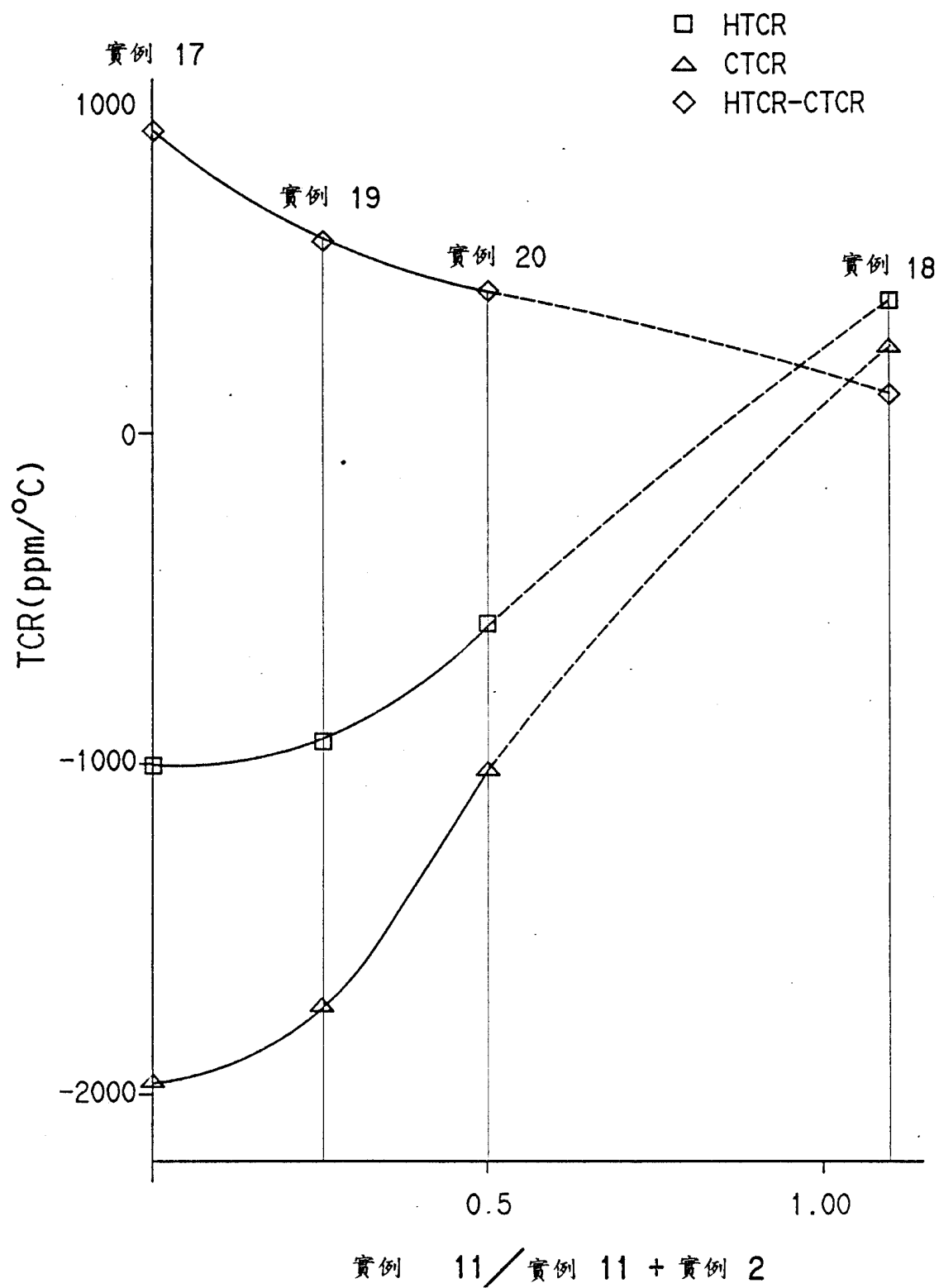
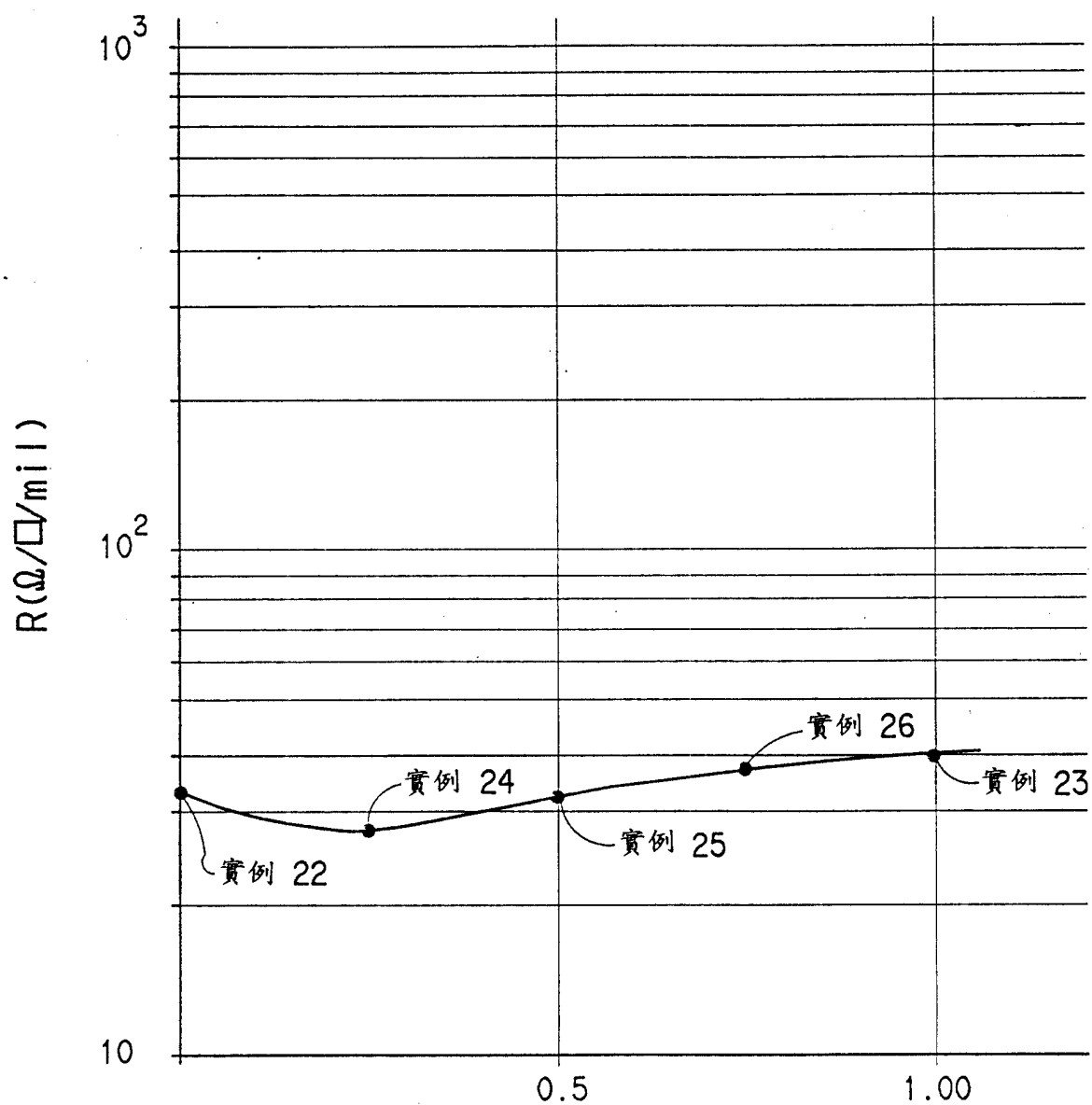


圖 5



實例 11 / 實例 11 + 實例 2

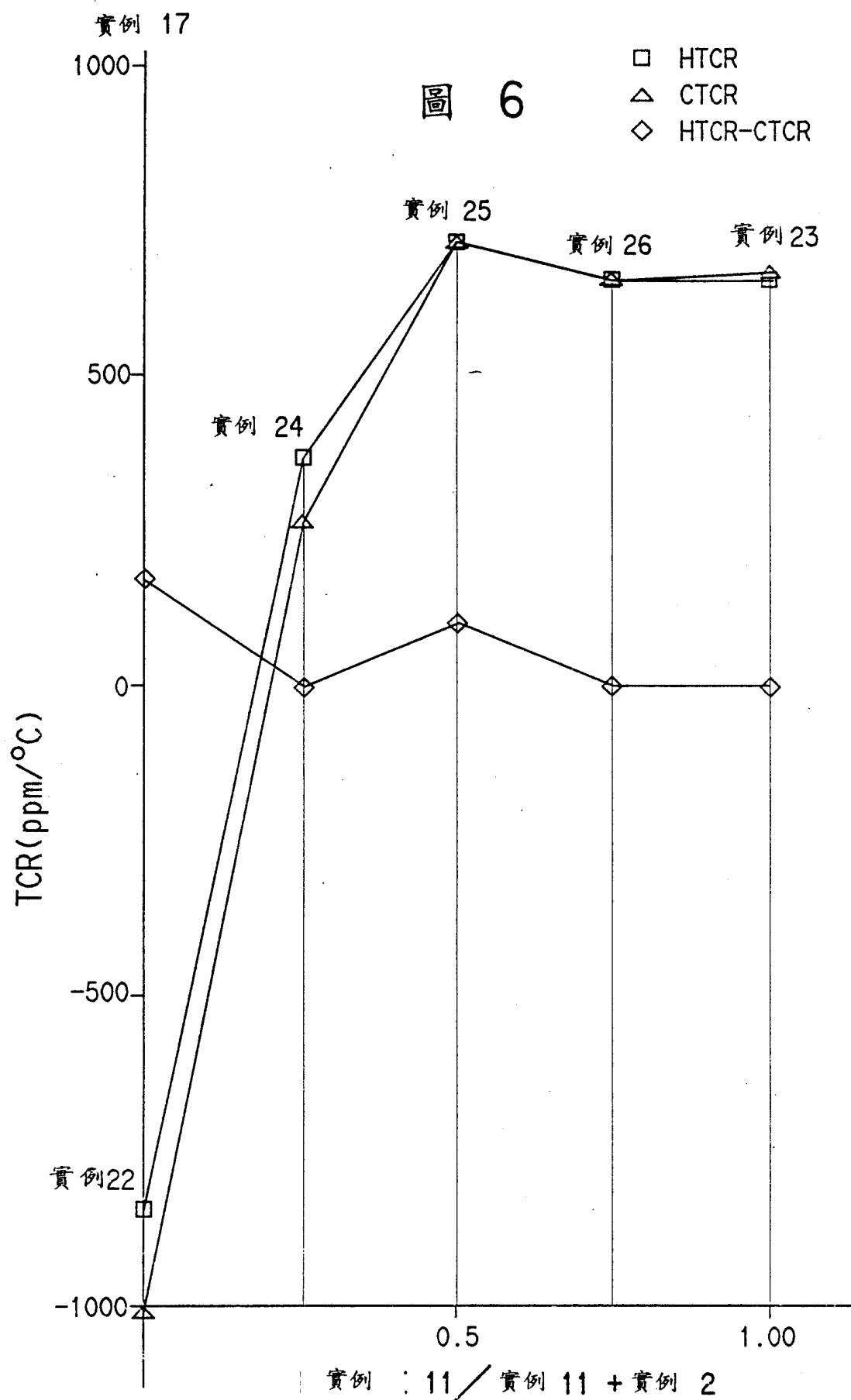
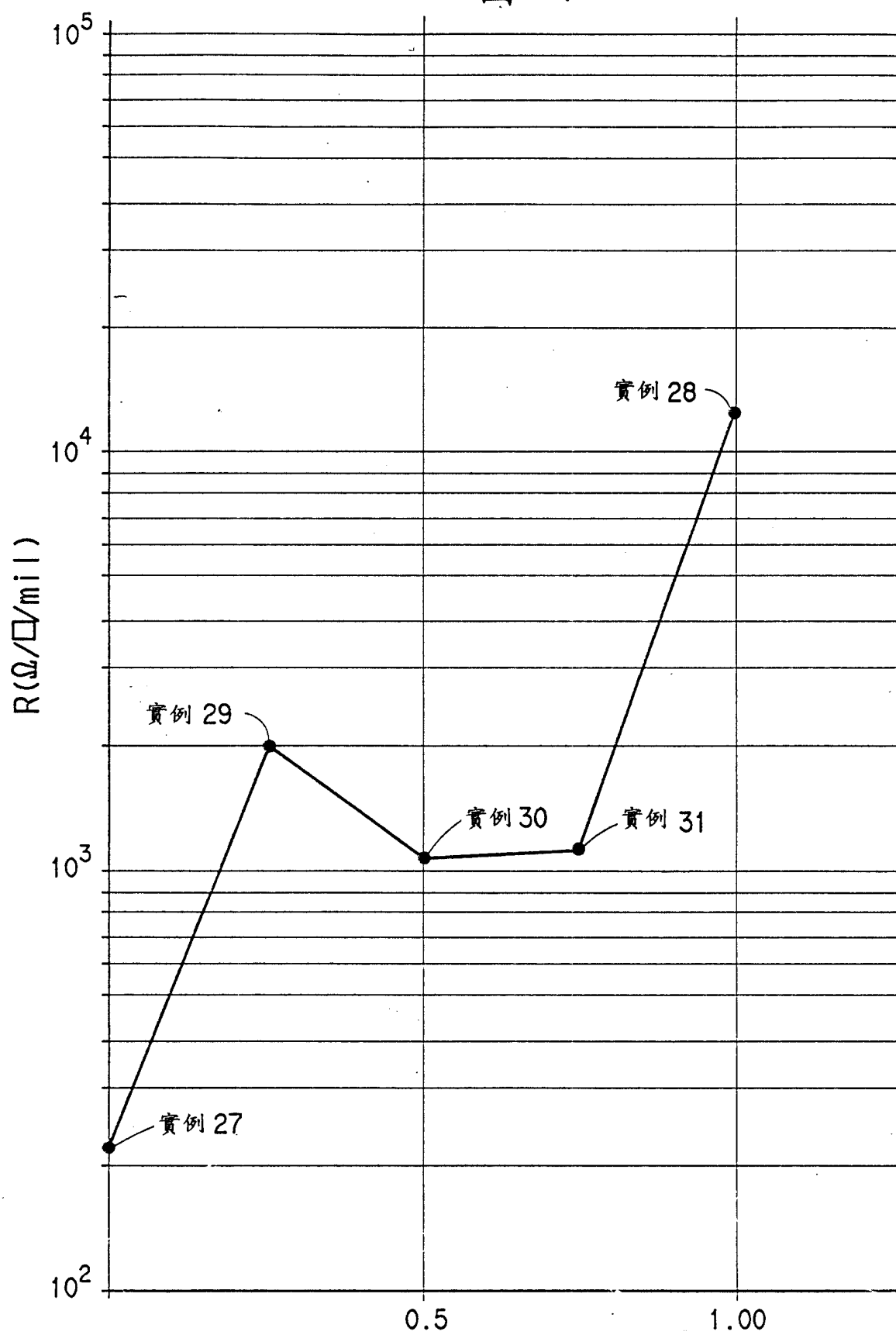
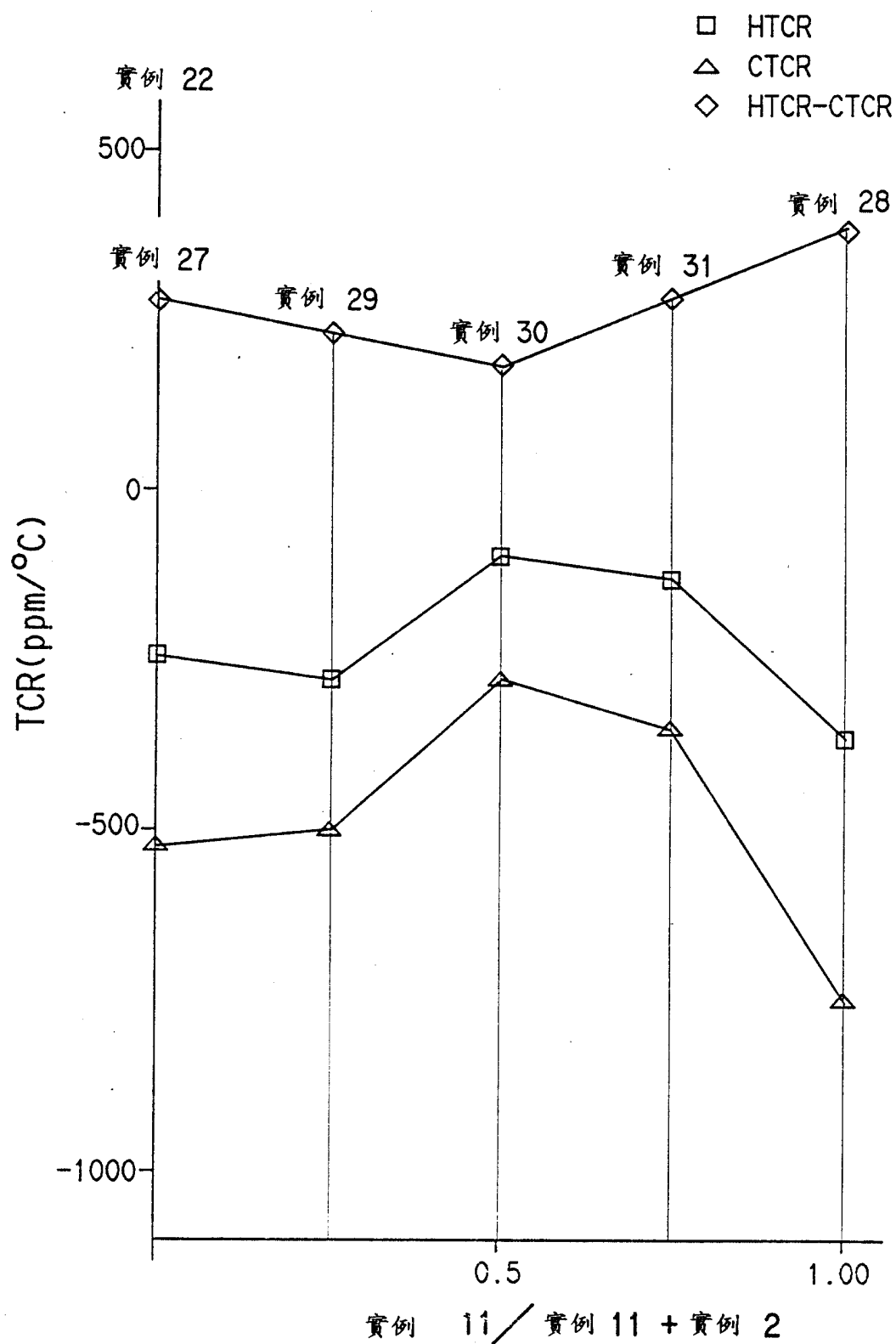


圖 7



實例 11 / 實例 11 + 實例 2

圖 8



305047

