

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7622737号
(P7622737)

(45)発行日 令和7年1月28日(2025.1.28)

(24)登録日 令和7年1月20日(2025.1.20)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 C 7/00 (2006.01) H 0 1 C 7/00 3 2 4

請求項の数 4 (全13頁)

(21)出願番号	特願2022-518160(P2022-518160)	(73)特許権者	000183303 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目1番3号
(86)(22)出願日	令和3年4月30日(2021.4.30)	(74)代理人	110001405 弁理士法人篠原国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/017299	(74)代理人	100065824 弁理士 篠原 泰司
(87)国際公開番号	WO2021/221173	(74)代理人	100104983 弁理士 藤中 雅之
(87)国際公開日	令和3年11月4日(2021.11.4)	(74)代理人	100166394 弁理士 鈴木 和弘
審査請求日	令和5年12月8日(2023.12.8)	(72)発明者	安藤 真規 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内
(31)優先権主張番号	特願2020-81114(P2020-81114)	審査官	小南 奈都子
(32)優先日	令和2年5月1日(2020.5.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 厚膜抵抗ペースト、厚膜抵抗抗体、及び電子部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末と有機ビヒクルを含有してなり、
前記ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末が、ルテニウム酸鉛を10質量%以上70質量%以下含有し、

かつ、ガラス組成がガラス成分100質量%に対して、酸化ケイ素を33質量%以上60質量%以下、酸化鉛を30質量%以上90質量%以下、酸化ホウ素を5質量%以上50質量%以下含有し、

かつ、酸化ケイ素と酸化鉛と酸化ホウ素の合計含有量がガラス成分100質量%に対して50質量%以上であること、

を特徴とする厚膜抵抗ペースト。

【請求項2】

前記ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末の平均粒子径が5µm以下であること、を特徴とする請求項1に記載の厚膜抵抗ペースト。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の厚膜抵抗ペーストの焼成体からなる厚膜抵抗抗体。

【請求項4】

請求項3に記載の厚膜抵抗抗体を備えた電気・電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、厚膜抵抗ペーストに関し、更に詳しくは、導電物としてルテニウム酸鉛を含有するガラス粉末を含有し、特に耐サージ性に優れた厚膜抵抗体を形成することのできる厚膜抵抗ペースト、その厚膜抵抗ペーストを用いた厚膜抵抗体、及びその厚膜抵抗体を備えた電子部品に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

厚膜抵抗ペーストは、一般に、導電粉末と、ガラス粉末と、それらを印刷に適したペースト状にするための有機ビヒクルとで構成される。この厚膜抵抗ペーストを任意のパターンで印刷し、通常 800 ~ 1000 の高温でガラスを焼結させることで、例えば、厚膜チップ抵抗器等の電子部品を構成する厚膜抵抗体として使用されている。導電粉末としては、ガラス粉末との混合比率を調整することで緩やかに抵抗値を変化させることができるため、酸化ルテニウム粉末やルテニウム酸鉛粉末が広く用いられている。

10

【 0 0 0 3 】

例えば、特許文献 1 には、無機材粒子にムライトを、ガラス粒子にホウケイ酸鉛ガラスを、導電粒子に二酸化ルテニウムを用いた混合物に、バインダとしてエチルセルロースを、溶剤としてトルエンおよびアルコールを用いたビヒクルを添加して得た抵抗ペーストを用いて形成した厚膜抵抗体の技術が記載されている。

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2 には、無機材粒子にジルコンを、ガラス粒子にホウケイ酸鉛ガラスを、導電粒子に二酸化ルテニウムを用いた混合物に、バインダとしてエチルセルロースを、溶剤としてテルピネオールとブチルカルビトールアセテートを用いたビヒクルを添加して得た抵抗ペースト、及びその抵抗ペーストを用いて形成した厚膜抵抗体の技術が記載されている。

20

【 0 0 0 5 】

近年、厚膜チップ抵抗器等の電子部品の小型化が進み、厚膜抵抗体には電気的特性の向上が求められており、とりわけ、耐サージ性等の耐電圧性に優れた厚膜抵抗体が求められている。厚膜抵抗体に瞬間的な高電圧（サージ電圧）が印加された場合、通常、負の抵抗値変化を示すが、この抵抗値変化量は小さいほうが望ましい。このような負の抵抗値変化は、電圧印加時の発熱の影響と考えられている。従来の厚膜抵抗ペーストでは、焼結時にガラス粉末同士が結合されるが、ガラス粉末の軟化は表層のみに留まる。このため、厚膜抵抗ペーストを焼結後の厚膜抵抗体において、ガラス粒子径に相当する誘電体層が存在する。導電粉末は、この誘電体層の周囲に分布し、厚膜抵抗体に導電性を持たせている。このような構造に、サージ電圧を印加すると、導電部に電流が流れ、その周辺が局所的に加熱され、抵抗値変化が生じると考えられる。

30

【 0 0 0 6 】

厚膜抵抗体の耐サージ性を向上させる方法としては、厚膜抵抗ペーストに含有するルテニウム酸鉛を増量することが挙げられる。厚膜抵抗ペーストに含有するルテニウム酸鉛を増量すると、厚膜抵抗ペーストを焼結後の厚膜抵抗体において、導電経路の太い、強固な導電部が形成され、サージ電圧印加時の発熱が抑えられ、抵抗値変化の影響を緩和できると考えられる。

40

しかしながら、ルテニウム酸鉛の増量は抵抗温度係数(TCR)の上昇をもたらす。TCRは単位温度当たりの抵抗値変化率を示したもので、厚膜抵抗体の重要な特性の一つである。ルテニウム酸鉛を増量することで、TCRが高くなると、サージ電圧印加時の発熱による抵抗値変化が抑えられても、導電部そのものの抵抗値変化を生じてしまう。

このため、ルテニウム酸鉛を増量するに際し、TCRを0に近づけることが求められる。このTCRは、主に金属酸化物からなる添加剤を厚膜抵抗体に加えることで、調整が可能であり、金属酸化物としてはマンガン酸化物、ニオブ酸化物、チタン酸化物等が挙げられる。しかしながら、添加剤による調整幅にも限界があるため、ルテニウム酸鉛の増量にも限界がある。

50

【 0 0 0 7 】

厚膜抵抗体の耐サージ性を向上させるための他の方法として、厚膜抵抗体中の導電物の分布をより均一にする試みがなされている。導電物の分布が均一になれば、サージ電圧印加時に抵抗体に一樣に電流が流れることにより、局所的に発生する発熱の影響を緩和することができる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 文献 】特開平 4 - 3 2 0 0 0 3 号公報

【 文献 】特開平 6 - 1 6 3 2 0 2 号公報

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、近年のより小型化の進む電子部品用の厚膜抵抗体には、より高い耐サージ性が求められている。

本発明の目的は、より小型化の進む電子部品に対し、抵抗変化率のより小さい耐サージ性の優れた抵抗体用の厚膜抵抗ペースト、その厚膜抵抗ペーストを用いた厚膜抵抗体、及びその厚膜抵抗体を備えた電子部品を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

20

本発明者は、種々の研究を行った結果、特定の組成で構成されたルテニウム酸鉛含有ガラスを用いた厚膜抵抗ペーストにより形成された厚膜抵抗体が、従来よりも耐サージ性に優れていることを見出し、本発明を導出するに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明による厚膜抵抗ペーストは、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末と有機ビヒクルを含有してなり、前記ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末が、ルテニウム酸鉛を 1 0 質量%以上 7 0 質量%以下含有し、かつ、ガラス組成がガラス成分 1 0 0 質量%に対して、酸化ケイ素を 3 3 質量%以上 6 0 質量%以下、酸化鉛を 3 0 質量%以上 9 0 質量%以下、酸化ホウ素を 5 質量%以上 5 0 質量%以下含有し、かつ、酸化ケイ素と酸化鉛と酸化ホウ素の合計含有量がガラス成分 1 0 0 質量%に対して 5 0 質量%以上であることを特徴とする。

30

【 0 0 1 2 】

また、本発明の厚膜抵抗ペーストにおいては、前記ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末の平均粒子径が 5 μ m 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、本発明による厚膜抵抗体は、上記本発明のいずれかの厚膜抵抗ペーストの焼成体からなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

また、本発明による電気・電子部品は、上記本発明の厚膜抵抗体を備えてなることを特徴とする。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、従来よりも耐サージ性に優れた厚膜抵抗ペースト、その厚膜抵抗ペーストを用いた厚膜抵抗体、及びその厚膜抵抗体を備えた電気・電子部品を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されるものではなく、本発明の範囲内で、下記実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

50

本実施形態の厚膜抵抗ペーストは、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末と有機ビヒクルを含有してなる。以下、各成分について詳細に説明する。

【0017】

(導電物)

本発明の厚膜抵抗ペーストにおける導電物にはルテニウム酸鉛を用いる。一般的な厚膜抵抗ペーストは、導電物と、ガラスとを、それぞれ粉末状で含有した構造であるが、本発明の厚膜抵抗ペーストにおいては、導電物であるルテニウム酸鉛粉末を単独では用いず、導電物であるルテニウム酸鉛粉末を原料の一部として用いて作製されたルテニウム酸鉛含有ガラスを粉砕して得られる、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を含有した構造となっている。

10

ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を形成するのに用いるルテニウム酸鉛の粒径は、特に限定されないが、比表面積 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となる粒径にするのが望ましい。比表面積 $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、ルテニウム酸鉛の粒径が大きすぎて、厚膜抵抗体内の導電域の均一性を低下させ、耐サージ性を悪化させる虞がある。

【0018】

(ガラス成分)

本発明の厚膜抵抗ペースト中のルテニウム酸鉛含有ガラスに用いるガラス成分は、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化鉛 (PbO)、および酸化ホウ素 (B_2O_3) を含有する。その他、酸化マグネシウム (MgO)、酸化カルシウム (CaO)、酸化バリウム (BaO)、酸化ストロンチウム (SrO)、酸化カドミウム (CdO)、酸化錫 (SnO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) 等を含有させてもよい。また、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を含有させてもよい。

20

【0019】

(酸化ケイ素： SiO_2)

SiO_2 は、本発明のガラス成分の骨格となる成分であり、配合量はルテニウム酸鉛含有ガラスに含まれるガラス成分 100 質量% に対し、3 質量% 以上 60 質量% 以下である。60 質量% よりも多いと形成するガラスの軟化点が高くなりすぎてしまう。また、3 質量% よりも少ないと化学的に安定したガラスが得られない。

【0020】

(酸化鉛： PbO)

PbO は、軟化点を低下させる働きその他、ルテニウム酸鉛を化学的に安定とし、分解を抑制する働きを持つ。配合量はルテニウム酸鉛含有ガラスに含まれるガラス成分 100 質量% に対し、30 質量% 以上 90 質量% 以下である。30 質量% 未満だと、形成するガラスの軟化点が高くなりすぎてしまう。また、90 質量% よりも多いと化学的に安定したガラス状態を得ることが難しくなる。

30

【0021】

(酸化ホウ素： B_2O_3)

B_2O_3 は、 SiO_2 とともに本発明のガラス成分の骨格となる成分であり、形成するガラスの軟化点を低下させる効果がある。配合量はルテニウム酸鉛含有ガラスに含まれるガラス成分 100 質量% に対し、5 質量% 以上 50 質量% 以下である。5 質量% 未満では形成するガラスの靱性が低下し、クラックが入りやすくなり、レーザートリミング性が悪化する。また、50 質量% よりも多いとガラス成分の分相を起こしやすく、耐水性も低下する。

40

【0022】

(必須ガラス成分の合計含有量)

SiO_2 、 PbO 、および B_2O_3 の合計含有量は、ルテニウム酸鉛含有ガラスに含まれるガラス成分 100 質量% に対し、50 質量% 以上である。50 質量% 未満では、ガラスを安定して形成することが困難であり、本発明の厚膜抵抗体の電気特性において、耐サージ性を満足させることが困難になる。

【0023】

50

(その他のガラス成分)

上記必須ガラス成分の他、各種特性を向上させるために、ルテニウム酸鉛含有ガラスの特性を悪化させない範囲で、酸化物をガラス成分として更に含有させることができる。具体的には、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 CdO 、 SnO 、 ZnO 、 Bi_2O_3 等を含有させることができる。これらのガラス成分の配合量は、ルテニウム酸鉛含有ガラスに含まれるガラス成分100質量%に対し、それぞれ20質量%以下である。

【0024】

(ルテニウム酸鉛含有ガラス)

本発明の厚膜抵抗ペーストに用いるルテニウム酸鉛含有ガラスにおいて、導電物であるルテニウム酸鉛とガラス成分の配合割合は、ルテニウム酸鉛含有ガラス組成100質量%に対し、ルテニウム酸鉛を10質量%以上70質量%以下、ガラス成分を30質量%以上90質量%以下とする。ルテニウム酸鉛が10質量%未満では製造されたルテニウム酸鉛含有ガラス粉末の抵抗値が高くなりすぎ、ほとんど導電性を示さない。また、70質量%より多いと、ガラス成分がルテニウム酸鉛粉末を覆いきれず、ルテニウム酸鉛含有ガラスが脆くなってしまう。ルテニウム酸鉛とガラス成分の配合割合を調整することで、厚膜抵抗体の抵抗値を目的の抵抗値近傍に調整することが可能である。

ルテニウム酸鉛含有ガラスは、平均粒径が $5\mu m$ 以下になるように粉碎する。平均粒径が $5\mu m$ より大きいと、厚膜抵抗体の均一性が低下し、耐サージ性の改善効果が得られない虞があるので好ましくない。粉碎方法はボールミル、遊星ミル、ビーズミルなどを用いることができる。

なお、本発明において、平均粒径とはメディアン径を意味し、ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液2g/Lに測定する粉末を超音波分散し、純水溶媒を用いた粒度分布計(HPA9320-100X、マイクロトラックベル社製)を用いて測定された数値である。

【0025】

(その他添加剤)

本発明の厚膜抵抗ペーストには、厚膜抵抗体の抵抗値、TCR、その他特性を調整、改善する目的で導電物を含まないホウケイ酸ガラス、および、一般的に使用される添加剤をさらに含有させてもよい。また、分散性を向上させるために添加剤として分散剤を含有させてもよい。主な添加剤としては、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化チタン(TiO_2)、酸化銅(CuO)、酸化マンガン(MnO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)等が挙げられる。添加剤の含有量は、目的とする改善特性に応じて調整できるが、無機物の総量100質量%中に10質量%以下であるのが好ましい。

【0026】

(有機ビヒクル)

本発明の厚膜抵抗ペーストに使用する有機ビヒクルは特に制限がなく、一般的な抵抗ペーストに用いられている、ターピネオール等の溶剤にエチルセルロース、ロジン等の樹脂を溶解したものを使用することができる。有機ビヒクルの配合量は、印刷方法等によって適宜調整すればよいが、一般的には抵抗ペーストの総量100質量%に対して、20質量%以上50質量%以下である。

【0027】

(厚膜抵抗ペーストの製造方法)

ルテニウム酸鉛含有ガラス、および有機ビヒクルを、必要に応じてさらにホウケイ酸鉛ガラス粉末や添加剤等を添加して混合し、厚膜抵抗ペーストを製造する方法は、特に限定されず、一般的な3本ロールミルやビーズミル等を使用することができる。

【0028】

(厚膜抵抗体の製造方法)

得られた厚膜抵抗ペーストをセラミック基板上に印刷し、有機溶剤を乾燥処理により除去した後、例えば800~900の温度で焼成することにより、厚膜抵抗体を得ることができる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0029】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0030】

(実施例1 面積抵抗値10k 抵抗体の評価)

ガラス材料を63質量%、ルテニウム酸鉛を37質量%の割合で混合、溶融した後、冷却してルテニウム酸鉛含有ガラスを作製した。作製したルテニウム酸鉛含有ガラスのガラス組成は、ガラス成分100質量%に対して、 SiO_2 が33質量%、 PbO が46質量%、 Al_2O_3 が5質量%、 B_2O_3 が7質量%、 ZnO が3質量%、 CaO が6質量%である。

得られたルテニウム酸鉛含有ガラスをボールミルで平均粒径が約 $1\mu\text{m}$ となるように粉碎した。ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を59質量%、添加剤として Nb_2O_5 を1質量%含有し、残部が有機ビヒクルからなる厚膜抵抗体組成物を、3本ロールミルにて各種無機材料が有機ビヒクル中に分散するように混練し、実施例1の厚膜抵抗ペーストを作製した。なお、有機ビヒクルには、ターピネオール100質量部に対してエチルセルロースを20質量部溶解したものをを用いた。実施例1の厚膜抵抗ペーストの組成及び厚膜抵抗ペーストの製造に用いたルテニウム酸鉛含有ガラスの組成を表1に示す。

【0031】

<評価試験>

(評価用試料の作製)

予め、アルミナ基板上に形成された1.0mm間隔の5対の電極間に、作製した厚膜抵抗ペーストを幅1.0mmで印刷し、ピーク温度 150°C ×5分のベルト炉で乾燥処理した。その後、ピーク温度 850°C ×9分のベルト炉で焼成した。同様の処理をした試料をアルミナ基板単位で5枚作製し、評価用試料の厚膜抵抗体(合計25個)を得た。

【0032】

(膜厚測定)

膜厚は、触針式の表面粗さ計を用いて、評価用試料の中からアルミナ基板単位で任意の1枚を選択し、5個の厚膜抵抗体の膜厚をそれぞれ測定し、その5点の平均値を実測膜厚とした。

【0033】

(換算面積抵抗値)

5枚のアルミナ基板上に形成された、それぞれ5個の評価用試料(合計25個)の25の抵抗値を回路計(2001MULTIMETER、KEITHLEY社製)を用いて計測し、その平均値を実測抵抗値とした。次式(1)を用いて、膜厚を $7\mu\text{m}$ としたときの換算面積抵抗値を算出した。算出した換算面積抵抗値を表3に示す。

$$\text{換算面積抵抗値}(k) = \text{実測抵抗値}(k) \times (\text{実測膜厚}(\mu\text{m}) / 7(\mu\text{m})) \cdot \cdot (1)$$

【0034】

(高温抵抗温度係数：高温TCR)

1枚のアルミナ基板上に形成された、評価用試料の厚膜抵抗体5個について、恒温槽にて 25°C 、および 125°C で30分間保持したときのそれぞれの抵抗値を測定した。測定したそれぞれの抵抗値を R_{25} 、 R_{125} とし、次式(2)を用いて高温TCRを算出した。算出した5点の高温TCRの平均値を表3に示す。

$$\text{高温TCR}(ppm/^\circ\text{C}) = [(R_{125} - R_{25}) / R_{25}] / (100) \times 10^6 \cdot \cdot (2)$$

【0035】

(トリミング性の評価)

SiO_2 を30質量%、 PbO を55質量%、 Al_2O_3 を5質量%、 B_2O_3 を10質量%含有してなるガラス材料を、実施例1で用いたのと同じ組成の有機ビヒクル中に分散

10

20

30

40

50

させるように3本ロールミルにより混練し、ガラスペーストを作製した。評価試料の厚膜抵抗体を覆うように、ガラスペーストを塗布し、ピーク温度150 × 5分のベルト炉で乾燥処理した。その後、ピーク温度600 × 5分のベルト炉で焼成した。ガラスペーストを被覆した厚膜抵抗体の抵抗値を初期抵抗値 $R_s(t)$ とし、 $R_s(t)$ に対して1.5倍の抵抗値となるようにレーザートリミング装置(SL432R、オムロンレーザーフロント社製)にてレーザートリミングした。レーザートリミング条件は、ストレートカット、カットスピード100mm/sec、レーザー強度2W、Qレート6kHzである。トリミング後の抵抗値 $R_e(t)$ とし、次式(3)を用いてトリミング前後の抵抗値ずれの割合を算出した。

$$\text{抵抗値ずれ}(\%) = (R_e(t) - 1.5 \times R_s(t)) / R_s(t) \times 100 \dots (3)$$

10

5個の厚膜抵抗体のうち1個でも抵抗値ずれが1%以上の場合はトリミング性の評価を「×」、全ての抵抗値ずれが1%未満の場合は評価を「○」とした。評価結果を表3に示す。

【0036】

(耐サージ性の評価：抵抗値変化率)

トリミング性の評価が「○」であった場合、評価試料の厚膜抵抗体に対し、半導体デバイス静電気試験器(ESS-6008、ノイズ研究所製)を用いて、200pFの電気容量、内部抵抗0 の条件にて電圧を印加する静電気放電試験を実施した。5kVの印加電圧を1秒間隔で5回、評価試料の厚膜抵抗体に印加し、電圧印加前の抵抗値 R_s と電圧印加後の抵抗値 R_e を測定し、その抵抗値変化率を次式(4)を用いて算出した。算出した5点の抵抗変化率の平均値を表3に示す。

20

$$\text{抵抗値変化率}(\%) = (R_e - R_s) / R_s \times 100 \dots (4)$$

【0037】

(実施例2~12)

ガラス材料、ルテニウム酸鉛をそれぞれ表1に示す割合で混合、溶融した後、冷却してルテニウム酸鉛含有ガラスを作製した。作製したそれぞれのルテニウム酸鉛含有ガラスのガラス組成は、ガラス成分100質量%に対する、 SiO_2 、 PbO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 CaO それぞれの含有量が表1に示す割合となっている。

得られたそれぞれのルテニウム酸鉛含有ガラスをボールミルで平均粒径が表1に示す値となるように粉碎した。ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末、添加剤、有機ビヒクルを表1に示す割合で含有してなる厚膜抵抗体組成物を、3本ロールミルにて各種無機材料が有機ビヒクル中に分散するように混練し、実施例2~12の厚膜抵抗ペーストを作製した。有機ビヒクルは、実施例1で用いたのと同じ組成である。

30

また、実施例1と同様の方法で評価用試料の厚膜抵抗体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。各評価結果を表3に示す。

なお、実施例4、7、9、10は参考例である。

【0038】

(比較例1)

ルテニウム酸鉛含有ガラスを用いず、導電物であるルテニウム酸鉛とガラスとを、それぞれ粉末状で添加する従来の製造方法で厚膜抵抗ペーストを作製した。ただし、ルテニウム酸鉛含有ガラスを粉碎して得られる、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を用いず、ルテニウム酸鉛粉末とガラス粉末をそれぞれ添加した場合、厚膜抵抗ペーストに適した抵抗値に調整すると、電気特性(TCR)等に差が生じてしまう。そのため、従来の製造方法で作成する比較例1では、TCR等を調整するため、導電物として、ルテニウム酸鉛粉末の他に酸化ルテニウム粉末も添加し、配合量を調整した。すなわち、酸化ルテニウム粉末を6質量%、ルテニウム酸鉛粉末を17質量%、ガラス粉末を36%、添加剤として Nb_2O_5 を1質量%含有し、残部が有機ビヒクルからなる配合量の厚膜抵抗体組成物とし、3本ロールミルにより各種無機材料が有機ビヒクル中に分散するように混練し、比較例1の厚膜抵抗ペーストを作製した。作製した厚膜抵抗ペースト内のガラス組成は、ガラス成分

40

50

100質量%に対して、 SiO_2 が33質量%、 PbO が47質量%、 Al_2O_3 が5質量%、 B_2O_3 が7質量%、 ZnO が3質量%、 CaO が5質量%である。有機ビヒクルは、実施例1で用いたのと同じ組成である。比較例1の厚膜抵抗ペーストの組成及び厚膜抵抗ペーストの製造に用いたガラスの組成を表2に示す。

また、実施例1と同様の方法で評価用試料の厚膜抵抗体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。各評価結果を表3に示す。

【0039】

(比較例2)

ガラスを77質量%、ルテニウム酸鉛を23質量%の割合で混合、熔融した後、冷却してルテニウム酸鉛含有ガラスを作製した。作製した導電物含有ガラスのガラス組成は、ガラス成分100質量%に対して、 SiO_2 が30質量%、 PbO が65質量%、 Al_2O_3 が2質量%、 B_2O_3 が3質量%である。

得られたルテニウム酸鉛含有ガラスをボールミルで平均粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ となるように粉碎した。ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を73質量%、添加剤として Mn_2O_3 を1質量%含有し、残部が有機ビヒクルからなる厚膜抵抗体組成物を、3本ロールミルにて各種無機材料が有機ビヒクル中に分散するように混練し、比較例2の厚膜抵抗ペーストを作製した。有機ビヒクルは、実施例1で用いたのと同じ組成である。

また、実施例1と同様の方法で評価用試料の厚膜抵抗体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。各評価結果を表3に示す。

【0040】

(比較例3~10)

ガラス材料、ルテニウム酸鉛をそれぞれ表1に示す割合で混合、熔融した後、冷却してルテニウム酸鉛含有ガラスを作製した。作製したそれぞれのルテニウム酸鉛含有ガラスのガラス組成は、ガラス成分100質量%に対する、 SiO_2 、 PbO 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 CaO それぞれの含有量が表1に示す割合となっている。

得られたそれぞれのルテニウム酸鉛含有ガラスをボールミルで平均粒径が表1に示す値となるように粉碎した。ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末、添加剤、有機ビヒクルを表1に示す割合で含有してなる厚膜抵抗体組成物を、3本ロールミルにて各種無機材料が有機ビヒクル中に分散するように混練し、比較例3~10の厚膜抵抗ペーストを作製した。有機ビヒクルは、実施例1で用いたのと同じ組成である。

また、実施例1と同様の方法で評価用試料の厚膜抵抗体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。各評価結果を表3に示す。

【0041】

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例 及び 比較例	厚膜抵抗ペースト組成				アセチルアセチル含有ペースト組成						アセチルアセチル含有ペースト平均 粒子径 (μm)		
	アセチルアセチル 含有ペースト 含有量 (wt%)	有機ヒキ 含有量 (wt%)	その他の添加剤		必須ペースト成分			その他のペースト成分					
			酸化ニオブ 含有量 (wt%)	酸化モリブデン 含有量 (wt%)	酸化鉛 含有量 (wt%)	酸化銅 含有量 (wt%)	酸化亜鉛 含有量 (wt%)	酸化バリウム 含有量 (wt%)	酸化カルシウム 含有量 (wt%)	合計 含有量 (wt%)			
実施例 1	59	40	1	—	33	46	7	86	5	3	6	1	
実施例 2	59	40	1	—	33	46	7	86	5	3	6	1	
実施例 3	59	40	1	—	33	46	7	86	5	3	6	1	
実施例 4	59	40	1	—	37	66.6	10.1	79.7	7.3	4.3	8.7	1	
実施例 5	59	40	1	—	37	60	30	95	1.8	1.2	2	1	
実施例 6	59	40	1	—	37	42.8	30	91	81.9	6.5	3.8	7.8	1
実施例 7	59	40	1	—	37	4	90	99	0.4	0.2	0.4	1	
実施例 8	59	40	1	—	37	33.7	47	85.7	5.1	3.1	6.1	1	
実施例 9	59	40	1	—	37	17.7	30	50	97.7	0.8	0.5	1	1
実施例 10	59	40	1	—	37	15	30	5	50	17.9	12.1	20	1
実施例 11	59	40	1	—	37	33	46	7	86	5	3	6	5
実施例 12	59	40	1	—	37	33	46	7	86	5	3	6	6
比較例 1	—	40	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	73	26	—	1	23	30	66	3	96	2	—	—	1
比較例 3	59	40	1	—	9	33	46	7	86	5	3	6	1
比較例 4	59	40	1	—	75	33	46	7	86	5	3	6	1
比較例 5	59	40	1	—	37	1	68	10.3	79.3	7.4	4.4	8.9	1
比較例 6	59	40	1	—	37	70	20.6	3.1	93.7	2.3	1.3	2.7	1
比較例 7	59	40	1	—	37	48.9	20	10.4	79.3	7.4	4.4	8.9	1
比較例 8	59	40	1	—	37	3.1	95	0.6	98.7	0.5	0.2	0.6	1
比較例 9	59	40	1	—	37	14.2	19.8	60	94	2.2	1.2	2.6	1
比較例 10	59	40	1	—	37	15.3	21.4	3.3	40	21.4	12.9	25.7	1

※アセチルアセチル含有ペースト粉末、有機ヒキ、酸化ニオブ、酸化モリブデンの含有量は厚膜抵抗ペースト組成100wt%に対するものである。

※アセチルアセチルの含有量はアセチルアセチル含有ペースト組成100wt%に対するものである。

※酸化鉛、酸化銅、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化カルシウムの含有量はアセチルアセチル含有ペースト組成100wt%に対するものである。

【 0 0 4 2 】

【表 2】

比較例	厚膜抵抗ペースト組成				ガラス組成					
	導電物		有機ビヒル含有量 (wt%)	添加剤	酸化ケイ素含有量 (wt%)	酸化鉛含有量 (wt%)	酸化珪素含有量 (wt%)	酸化鉛含有量 (wt%)	酸化亜鉛含有量 (wt%)	酸化カルシウム含有量 (wt%)
	酸化ビニル粉末含有量 (wt%)	酸化鉛粉末含有量 (wt%)								
比較例 1	6	17	40	1	33	47	7	5	3	5

※酸化ビニル粉末、ビニル酸鉛粉末、ガラス粉末、有機ビヒル、酸化ニオブの含有量は厚膜抵抗ペースト組成100wt%に対するものである。

※酸化ケイ素、酸化鉛、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化カルシウムの含有量はガラス成分100wt%に対するものである。

【 0 0 4 3 】

【表 3】

実施例 及び 比較例	換算面積 抵抗値 (k Ω)	高温 TCR (ppm /°C)	トリミ ング性 評価	抵抗値 変化率 (%)
実施例 1	9.9	38	○	0.13
実施例 2	98000	-186	○	-0.9
実施例 3	0.25	248	○	-0.42
実施例 4	2.2	89	○	-0.27
実施例 5	21	21	○	-0.35
実施例 6	13	39	○	0.1
実施例 7	3	69	○	-0.61
実施例 8	14	20	○	-0.11
実施例 9	2.2	99	○	-0.3
実施例 10	16	13	○	-0.33
実施例 11	9.1	36	○	0.5
実施例 12	9	42	○	0.8
比較例 1	9.5	11	○	1.8
比較例 2	10.2	-9	×	—
比較例 3	>100000	—	—	—
比較例 4	0.23	250	○	1.6
比較例 5	2	92	○	2.2
比較例 6	17	25	×	—
比較例 7	9.8	45	○	1.7
比較例 8	2.7	70	×	—
比較例 9	1.8	105	○	2.3
比較例 10	13	15	×	—

【0044】

表 3 に示す通り、本発明のルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を用いて作製した厚膜ペーストにより形成された実施例 1 ~ 12 の厚膜抵抗体は、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を用いず、従来の厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例 1 の厚膜抵抗体と比べて、静電気放電試験前後の抵抗値変化率が非常に低く、耐サージ性（耐高電圧性）に優れていることが認められた。

また、酸化ホウ素の含有量が本発明の請求範囲より少ないガラス成分を用いて作製したルテニウム酸鉛含有ガラスを用いて得た厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例 2、6、8、10 の厚膜抵抗体は、トリミング性が不十分で、製品化には適していないことが認

10

20

30

40

50

められた。

また、ルテニウム酸鉛の含有量が本発明の請求範囲より少ないルテニウム酸鉛含有ガラスを用いて得た厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例 3 の厚膜抵抗体は、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末の抵抗値が高くなりすぎ、ほとんど導電性を示さないことが認められた。

また、ルテニウム酸鉛の含有量が本発明の請求範囲より多いルテニウム酸鉛含有ガラスを用いて得た厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例 4 の厚膜抵抗体は、実施例 1 ~ 12 の厚膜抵抗体に比べて静電気放電試験前後の抵抗値変化率が高く、耐サージ性に劣っていることが認められた。

また、酸化ケイ素、もしくは酸化鉛の含有量、または、これら必須ガラス成分の合計含有量が本発明の請求範囲を外れたガラス成分を用いて得た厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例 5、7 の厚膜抵抗体や、酸化ホウ素含有量が本発明の請求範囲より多いガラス成分を用いて得た厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例 9 の厚膜抵抗体も、実施例 1 ~ 12 の厚膜抵抗体に比べて静電気放電試験前後の抵抗値変化率が高く、耐サージ性に劣っていることが認められた。

【 0 0 4 5 】

以上の試験結果から、本発明の厚膜抵抗ペーストを用いて形成された厚膜抵抗体は、トリミング性及び耐サージ性に優れ、近年の小型化の進む電子部品に好適に用いることができることが認められる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭52-054195(JP,A)
特開昭53-100496(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01C 7/00