

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01C 7/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96190234.5

[45]授权公告日 2000 年 9 月 13 日

[11]授权公告号 CN 1056459C

[22]申请日 1996.3.28 [24]颁证日 2000.5.4

[21]申请号 96190234.5

[30]优先权

[32]1995.3.28 [33]JP [31]70132/1995

[32]1995.3.29 [33]JP [31]71516/1995

[86]国际申请 PCT/JP96/00809 1996.3.28

[87]国际公布 WO96/30915 日 1996.10.3

[85]进入国家阶段日期 1996.11.25

[73]专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72]发明人 服部章良 堀喜博 池田正树 吉田昭彦

进藤泰宏 五十岚幸造

[56]参考文献

JP 平 2-238602A 1990.9.20 H01C7/00

审查员 刘名华

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

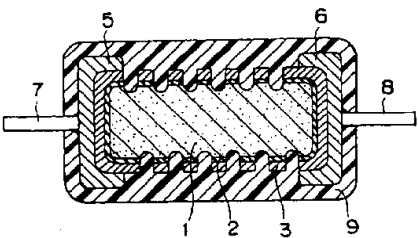
代理人 沈昭坤

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 金属氧化物薄膜电阻器

[57]摘要

本发明的金属氧化物薄膜电阻器,具备:有绝缘性的基体材料、至少由电阻温度系数显示正值的金属氧化物薄膜和/或其电阻温度系数显示负值的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜及/或金属氧化物绝缘薄膜;是一种不受水分的影响,也不受绝缘基体材料中的碱离子的影响,膜本身的电阻值不变,可靠性高的电阻器。



ISSN 1000-8427 4



权 利 要 求 书

1. 一种金属氧化物薄膜电阻器, 具备绝缘性基体材料, 其特征在于, 还具备在所述基体材料上形成的金属氧化物电阻薄膜; 所述金属氧化物电阻薄膜至少由电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜和电阻温度系数显示出负值的金属氧化物薄膜构成, 所述电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜以氧化锡、氧化铟及氧化锌中的至少一种为主要成份。

2. 根据权利要求1所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 所述金属氧化物电阻薄膜由形成于所述基体材料上的具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜和形成于其上的具有正的电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成。

3. 根据权利要求1所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 所述金属氧化物电阻薄膜由形成于所述基体材料上的具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜和形成于前述金属氧化物薄膜上的具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成。

4. 根据权利要求1所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 所述金属氧化物电阻薄膜由在所述基体材料上形成的具有负电阻温度系数的第1金属氧化物薄膜、形成于所述第一金属氧化物薄膜上的具有正电阻温度系数的第2金属氧化物薄膜, 以及形成于所述第2金属氧化物薄膜上的具有负电阻温度系数的第3金属氧化物薄膜构成。

5. 根据权利要求1至4中的任何一项所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 在所述金属氧化物电阻薄膜的上层及/或下层形成金属氧化物绝缘薄膜。

6. 根据权利要求5所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 所述基体材料上的金属氧化物绝缘薄膜的厚度比所述基体材料的表面粗糙度还小。

7. 根据权利要求5所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 所述金属氧化物绝缘薄膜以从二氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆和二氧化硅所组成的群体中选出的至少一种为主要成份。

8. 根据权利要求6所述的金属氧化物薄膜电阻器, 其特征在于, 所述金属氧化物绝缘薄膜以从二氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆和二氧化硅所组成的群体中选出的至少一种为主要成份。

说明书

金属氧化物薄膜电阻器

技术领域

本发明涉及成品电阻值高达 $100\text{K } \Omega$ 以上、电阻温度系数(TCR)小, 而且具有高可靠性的金属氧化物薄膜电阻器。

背景技术

金属氧化物薄膜电阻器, 通常如图 8 所示, 由富铝红柱石(mullite)和氧化铝等的棒状绝缘性基体材料 1、形成于其表面的氧化锡或锑添加氧化锡(ATO)的金属氧化物薄膜 10、压入所述基体材料两端的金属制的帽形端盖 5 和 6、焊接在所述端盖上的引线 7 和 8、以及形成于电阻表面的保护膜 9 构成。

但是, 在考虑可以用作金属氧化物薄膜的材料时, 氧化锡在单相的情况下, 比电阻大, 电阻温度系数也是绝对值很大的负值, 因而使用条件受到很大限制、不实用。由于这样的理由, 通常使用比电阻小, TCR 也是正值或接近于 0 的 ATO 作为金属氧化物薄膜。这些材料载流子浓度高, 在温度上升时, 晶格振动引起的载流子的散射效应比热激发能量引起的载流子浓度的增加要大, 因此, 具有正的 TCR, 显示出金属性质的导电性。这样, 通常情况下比电阻小的物质, 载流子浓度高, 具有正的或接近 0 的 TCR, 比电阻大的物质, 载流子浓度低, TCR 为负值且绝对值大。

作为上述的金属氧化物薄膜电阻器的制造方法, 一般是用喷雾法和化学气相淀积法(CVD)等化学制膜方法。在这些方法中, 在加热到 $600 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的炉子中, 将含有氯化锡和三氯化锑的水溶液, 甚至有机溶液的蒸汽喷雾于棒状的富铝红柱石-氧化铝质的基体材料 1, 以此在基体材料的表面上形成 ATO 膜(金属氧化物薄膜 10)。再将金属帽状端盖 5、6 压入基体材料 1 的两端, 然后一边使基体材料 1 旋转, 一边对 ATO 膜用金刚石刻刀或用激光刻槽, 使其形成所要求的电阻值, 在帽形端盖 5、6 上焊接引线 7、8 后, 形成树脂制的保护膜 9, 从而得到金属氧化物薄膜电阻。这样得到的金属氧化物薄膜电阻器的成品电阻值, 如果基体材料的大小一定, 由于 ATO 膜的厚度和刻槽的转数而造成差异, 通常为 $10\text{ } \Omega$ 到 $100\text{K } \Omega$ 。

采用这样的已有的电阻调整手法, 为了得到成品电阻值在 $100\text{ K } \Omega$ 以上的金

属氧化物薄膜电阻器，可考虑减小 ATO 膜厚度或将 ATO 膜的刻槽间隔取得窄的方法。

但是，已有的金属氧化物薄膜电阻器的结构，由于 ATO 膜的比电阻约为 $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，要提高电阻值，必须将膜厚度做得相当薄。这时，由于膜本身的畸变和膜表面的耗尽层在膜的总厚度中所占的比例增加，TCR 容易变成绝对值大的负值。

又，由于 ATO 膜的初始电阻值低，在成品电阻器为 $100\text{K} \Omega$ 以上的情况下，用激光刻槽的转数增多，刻槽很费时间，而且刻槽间隔如取得太狭窄，则物理性的刻槽变得无法进行。

而且，如上所述，一旦膜厚变得太薄，刻槽间隔过窄，导电通路的断面面积减小，同时，与外界的接触面积增加，由于电气应力和湿度等原因，水份和绝缘基体材料中的碱离子的影响使膜本身的电阻值发生变化，因而难于得到可靠性高的金属氧化物薄膜电阻。

因此，本发明的目的在于，提供不受水份的影响和绝缘基体材料中的碱离子的影响，膜本身的电阻值不变化、可靠性高的金属氧化物薄膜电阻器。

发明内容

本发明的第 1 种金属氧化物薄膜电阻，其特征在于，具备：有绝缘性的基体材料、以及形成于所述基体材料上的，至少由电阻温度系数表现为正值的金属氧化物薄膜和其电阻温度系数为表现负值的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜。

作为最佳实施形态，所述金属氧化物电阻薄膜，有如下几种情况：

(1)由绝缘性基体材料上的、具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜和在上述薄膜上的具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成的情况。

(2)由在所述基体材料上的具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜和在所述薄膜上的具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成的情况。

(3)由在所述基体材料上的具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜和所述薄膜上的具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜，以及上述具有正电阻温度系数的所述薄膜上的具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成的情况。

还有，作为最佳实施形态，电阻温度系数显示正值的金属氧化物薄膜有以氧化锡、氧化铟、氧化锌中的任一种为主成份的情况。

本发明的第 2 种金属氧化物薄膜电阻器，其特征在于，具备：有绝缘性的基体材料³、至少由电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜及 / 或其电阻温度

系数显示出负值的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜 1、以及金属氧化物绝缘薄膜 2。

作为最佳的实施形态，所述金属氧化物薄膜电阻器可以举出下述几种情况：

(1)具备在所述基体材料上的金属氧化物绝缘薄膜及所述绝缘薄膜上的金属氧化物电阻薄膜的情况。

(2)具备在所述基体材料上的金属氧化物电阻薄膜及在所述电阻薄膜上的金属氧化物绝缘薄膜的情况。

(3)具备所述基体材料上的金属氧化物绝缘薄膜、所述绝缘薄膜上的金属氧化物电阻薄膜以及所述电阻薄膜上的金属氧化物绝缘薄膜的情况。

而且，作为最佳实施形态，有所述基体材料上的金属氧化物绝缘薄膜的膜厚比所述基体材料的表面粗糙度还小的情况。又有所述金属氧化物电阻薄膜以氧化锡、氧化铟、氧化锌中的任一种为主成份，所述金属氧化物绝缘薄膜从二氧化锡、氧化锌、氧化锑、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆及二氧化硅组成的一组中选择的至少一种为主成份的情况。

附图概述

图 1 是表示本发明一实施例中的金属氧化物薄膜电阻器的概略结构的纵剖面图。

图 2 是表示本发明另一实施例中的金属氧化物薄膜电阻器的概略结构的纵剖面图。

图 3 是表示本发明又一实施例中的金属氧化物薄膜电阻器的概略结构的纵剖面图。

图 4 是表示本发明又一实施例中的金属氧化物薄膜电阻器的概略结构的纵剖面图。

图 5 是表示本发明又一实施例中的金属氧化物薄膜电阻器的大概结构的纵剖面图。

图 6 是表示本发明又一实施例中的金属氧化物薄膜电阻器的大概结构的纵剖面图。

图 7 是表示本发明一实施例中的金属氧化物薄膜的制造装置的概略结构的纵剖面图。

图 8 是表示已有的金属氧化物薄膜电阻器的概略结构的纵剖面图。

本发明的最佳实施方式

在本说明书中，金属氧化薄膜分为金属氧化物电阻薄膜和金属氧化物绝缘

薄膜两大类，所谓金属氧化物电阻薄膜，意味着显示出金属性的或半导体性的有较好的导电性的薄膜；所谓金属氧化物绝缘薄膜意味着与上述金属氧化物电阻薄膜相比，导电性明显低的薄膜。例如，氧化锌、氧化锡和氧化钛等，由于氧的空缺量和添加元素的影响，可能或成为显示出半导体导电性能的金属氧化物电阻薄膜、或成为压电体等的金属氧化物绝缘薄膜。

本发明的第 1 种金属氧化物薄膜电阻器，其特征在于，具备：绝缘性基体材料、以及在所述基体材料上形成的、至少由电阻温度系数表现为正值的金属氧化物薄膜和其温度系数表现为负值的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜。

第 1 种最佳实施形态是使用绝缘性基体材料，并且使用具有正的电阻温度系数的金属氧化物薄膜作为电阻体的主要部分，在所述基体材料和所述薄膜之间形成具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜，以此可以抑制碱离子的扩散，而碱离子的扩散是为提高电阻而把薄膜做得薄而引起的可靠性下降的重要原因。

第二种最佳实施形态是在绝缘性基材和作为电阻体的主要部分的，上述基体材料上的具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜上，形成具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜，以此可以抑制由水份引起的具有正电阻温度系数的所述薄膜的变质，而这种变质是为了提高电阻而将薄膜做得薄而引起的可靠性下降的又一重要原因。

第 3 种最佳实施形态是使用绝缘性基体材料并使用具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜作为电阻体的主要部分，在所述基体材料和所述薄膜之间，形成具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜，再在所述具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜上形成具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜，以此可以抑制碱离子的扩散，而碱离子的扩散是为提高电阻而把薄膜做得薄而引起的可靠性下降的重要原因。而且可以抑制由水分引起的具有正电阻温度系数的所述薄膜的变质。

上述电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜是以氧化锡、氧化铟、氧化锌中的任一种为主成分，在这些金属氧化物中添加锑、锡、铟、铝、钛、锆、硅等元素，以此可以做成具有正的 TCR、电导性能好，载流子浓度高的金属氧化物电阻薄膜材料。

本发明的第 2 种金属氧化物薄膜电阻器，其特征在于，具备：有绝缘性的基体材料，至少由电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜及/或其电阻温度系数显示负值的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜、以及金属氧化物

绝缘薄膜。

作为第 1 最佳实施形态，使用绝缘性基体材料、并且电阻体使用具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜及/或具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜，在所述基体材料与所述电阻薄膜之间，形成金属氧化物绝缘薄膜，以此可以抑制碱离子扩散，而碱离子的扩散是为提高电阻而把薄膜做得薄而引起的可靠性下降的重要原因。

作为第 2 最佳实施形态，使用绝缘性基体材料，并且电阻体使用在所述基体材料上的，具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜及/或具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜，在金属氧化物电阻薄膜上形成金属氧化物绝缘薄膜，以此可以抑制由水份引起的所述电阻薄膜变质，而这种变质是为了提高电阻而将薄膜做得薄而引起的可靠性下降的又一重要原因。

作为第 3 最佳实施形态，使用绝缘性基体材料，并且电阻体使用具有正电阻温度系数的金属氧化物薄膜及/或具有负电阻温度系数的金属氧化物薄膜构成的金属氧化物电阻薄膜，在所述基体材料与所述电阻薄膜之间及所述电阻薄膜上形成金属氧化物绝缘薄膜，以此可以抑制碱离子扩散，而碱离子的扩散是为提高电阻而把薄膜做得薄而引起的可靠性下降的重要原因，而且，可以抑制水份引起的所述电阻薄膜的变质。

将上述金属氧化物绝缘薄膜的厚度做得比基体材料表面的粗糙度(Ra)小，即做得很薄，可使金属氧化物电阻薄膜与帽状端盖成为可能接触，可以不要为了使两者电气导通而采用特别手段。

上述电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜和/或电阻温度系数为负值的金属氧化物薄膜以氧化锡、氧化铟、氧化锌中的任一种为主成分，在这些金属氧化物中添加锑、锡、铟、铝、钛、锆、硅等元素，可以做成具有正或负的 TCR，有较高导电性的金属氧化物电阻薄膜材料。

而且，所述金属氧化物绝缘薄膜以从二氧化锡、氧化锌、氧化锑、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆及二氧化硅构成的一组中选出至少一种为主成分、以此可以抑制碱离子的扩散，而碱离子的扩散是为提高电阻而把薄膜做得薄而引起的可靠性下降的重要原因，而且不仅可以抑制水份引起的所述电阻薄膜的变质，氧化锡、氧化铟、氧化锌等为主要成分的金属氧化物电阻薄膜与金属氧化物绝缘薄膜的接触界面上有一点儿相互扩散，所述电阻薄膜与所述绝缘薄膜在电学上、化学上、物理上结合密切，可以抑制以往为追求高电阻而引起的可靠性下降，得到具有高电阻、高可靠性的金属氧化物薄膜电阻器。

实施例 1

图 7 表示向加热的绝缘性基体材料的表面供给由金属氧化物构成的、形成绝缘薄膜或电阻薄膜用的组成物的蒸汽或雾，以形成金属氧化物薄膜的装置。

装有要形成金属氧化物的基体材料的石英制的反应管 11 用填料 13 固定于同是石英制的炉芯管 12 内，插入电炉 14 内的炉芯管 12 由未图示出的驱动装置驱动，能在电炉 14 内以适当的转速旋转。

装有用来形成金属氧化物薄膜的组成物 15 的原料供应器 16 由管道 18 与供给载体气体的气体供给器 17 连结，同时，由管道 19 连结于反应管 11。而反应管 11 的另一端上由管道 20 连结着排气装置 21。

为了用这一装置在基体材料的表面形成金属氧化物薄膜，首先把基体材料放入反应管 11 中，如图所示放置好，用电炉 14 对基体材料加热，保持温度在所述金属氧化物薄膜形成用的组成物热分解的温度以上，同时使反应管 11 转动。在这种状态下，从供应器 17 通过管道 18 向原料供应器 16 送入载体气体，通过管道 19 向反应管 11 供给形成金属氧化物薄膜用的组成物的蒸气或雾。供给反应管 11 的所述蒸气或雾接触基体材料后分解，在基体材料表面形成金属氧化物薄膜。而未分解的形成金属氧化物薄膜用的组成物用排气装置 21 吸出、冷却回收。作为气体供给器 17 供给的载体气体，可以使用空气、氧气或氮气，以及氩气等惰性气体。

可以用控制载体气体流量的方法来控制所述蒸气或雾的供给量。用对原料供给器 16 加热或对原料供给器施加超声波的办法，可以控制所述蒸气或雾的供给量。

使反应管 11 旋转是为了在基体材料上均匀形成金属氧化物薄膜，也可以使其机械振动的方法代替使反应管 11 旋转。而且并不特别需要使炉芯管 12 旋转，在本实施例中为了使反应管 11 的旋转稳定，将其固定于炉芯管 12 上。

图 1 为本发明一实施例的金属氧化物薄膜电阻。下面用该图对本实施例的结构加以说明。

如该图所示，本实施例的金属氧化物薄膜电阻器由：绝缘性基体材料 1、形成于所述基体材料 1 上的具有负 TCR 的金属氧化物薄膜 2、在所述薄膜 2 上形成的具有正 TCR 的金属氧化物薄膜 3、被压入所述基体材料两端的金属帽状端盖 5 及 6、焊接在所述端盖上的引线 7 及 8、以及形成于电阻器表面的保护膜 9 构成。

下面图 1—图 6 和图 8 中相同编号的元素表示是相同的元件。

这里，基体材料 1 至少在其表面具有绝缘性，最好是使用富铝红柱石、氧化铝、堇青石(cordierite)、镁橄榄石(forsterite)、块滑石(steatite)等陶瓷。而所述薄膜 2 是用来抑制碱离子向所述薄膜 3 扩散的，只要具有比所述薄膜 3 为低的导电性，使用 TCR 为负值的金属氧化物薄膜材料即可，最好是以氧化锡、氧化铟、氧化锌为主要成分的材料。而且，所述薄膜 3 只要是具有正 TCR，有高导电性和高载流子浓度的材料即可，最好是以氧化锡、氧化铟、氧化锌为主成分的材料。还有，在这些金属氧化物中添加锑、锡、铟、铝、钛、锆、硅等元素，以成为具有正 TCR，高导电性和高载流子浓度的金属氧化物电阻薄膜材料，对于氧化锡，可举出的添加剂有锑、磷、砷等，对于氧化铟有锡、钛、锆、硅、铈等，对于氧化锌有铝、铟等添加剂可以举出。

形成具有负的 TCR 的金属氧化物薄膜 2 用的组成物和形成具有正的 TCR 的金属氧化物薄膜 3 用的组成物按下述方法合成。

在 200 毫升的三角烧瓶中，称出 5 克氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和按式 $M/(\text{Sn}+M)$ 配制为 10mol% 的四乙氧基硅($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$)，加入 75 毫升的甲醇使其溶解，合成所述薄膜(2)形成用的组成物。又在 200 毫升的三角烧瓶中称出 5 克氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和按式 $M/(\text{Sn}+M)$ 配制为 3mol% 的三氯化锑(SbCl_3)，加入 68 毫升甲醇和 8 毫升浓盐酸使其溶解，合成所述薄膜(3)形成用的组成物。

使用图 7 的所述薄膜制造装置，将含 92%氧化铝的圆柱状基体材料 1(外形为直径 $\Phi 2$ 毫米 $\times$ 长 10 毫米，表面粗糙度 $Ra 0.3$ 微米)放入反应管中，将形成所述薄膜(2)用的组成物放入原料供应器 16。用空气作为载体气体，气体流量为 1 升/分，基体材料 1 的加热温度为 800℃。基体材料 1 的加热温度只要在基体材料 1 的变形温度或所述薄膜 2 的熔点以下即可，加热温度高则得到的所述薄膜 2 的膜质良好，最好在 400—900℃ 范围内。

基体材料 1 在反应管 11 中保持 800℃、3 分钟，而后在 20 分钟里把 3 克用于形成所述薄膜(2)的组成物送到反应管 11 中，在形成所述薄膜 2 后，再在 800℃ 保温 10 分钟。这样形成的所述薄膜 2 的膜厚度通常为数十到数千毫微米，而本实施例中约为 250 毫微米。

同样，使用所述薄膜制造装置，将形成有所述绝缘薄膜 2 的基体材料 1 放入反应管中，将形成所述薄膜(3)用的组成物放入原料供应器 16。载体气体使用空气，气体流量为 1 升/分，基体材料 1 的加热温度为 800℃。而且，基体材料 1 的加热温度只要在基体材料变形温度或所述薄膜 2 和所述薄膜 3 的熔点以下即可，加热温度高则得到的所述薄膜 3 的膜质好，温度最好在 400—900℃。

在 800 °C 将反应管 11 中的基体材料 1 保温 30 分钟，在 5 分钟内将 1 克的形成所述薄膜(3)用的组成物送到反应管 11 中，在形成所述电阻薄膜 3 后，再在 800 °C 保温 10 分钟。这样形成的所述电阻薄膜 3 的膜厚通常为数十至数千毫微米，在本实施例约为 150 毫微米。

在形成上述薄膜 2 和上述薄膜 3 的基体材料 1 的两端压入镀锡的不锈钢帽状端盖 5、6，在用钻石刻刀进行 8 转的刻槽后，在上述帽状端盖 5、6 上焊接涂锡的铜制引线 7、8。帽状端盖 5、6 只要是与所述电阻薄膜 3 成电阻连接即可，引线 7、8 也是成电阻连接地接在前述帽状端盖 5、6 上即可。

最后，在前述薄膜 3 的表面涂布热固性的树脂糊，而后烘干，在 150 °C 下加热处理 10 分钟，形成绝缘性保护层 9，制成本发明的金属氧化物薄膜电阻器。而保护膜 9 只要具有绝缘性和耐湿性即可，材料可只用树脂或用含无机填充剂的材料，硬化方法除了热固化外，还可以使用可见光或紫外光。

实施例 2

图 2 是本发明一实施例的金属氧化物薄膜电阻器。下面用该图对本实施例的结构加以说明。

如该图所示，本实施例的金属氧化物薄膜电阻器由：绝缘性基体材料 1、形成于所示基体材料 1 上的有正 TCR 的金属氧化物薄膜 3、形成于所述薄膜 3 上的具有负 TCR 的金属氧化物薄膜 4、被压入所述基体材料两端的金属制的帽形端子 5 与 6、焊接于所述端盖上的引线 7 及 8，以及形成于电阻器表面的保护膜 9 构成。

这里，所述薄膜 4 是能抑制由水分引起所述薄膜 3 变质并具有比薄膜 3 低的导电性，只要是 TCR 为负值的金属氧化物薄膜材料即可，最好是以氧化锡、氧化铜、氧化锌为主成分的材料。

在 200 毫升的三角烧瓶中，秤出 5 克氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、按式 $\text{M}/(\text{Sn}+\text{M})$ 配制为 9mol% 的三氯化锑(SbCl_3)，以及按式 $\text{M}/(\text{Sn}+\text{M})$ 配制为 10mol% 的三氯化铁(FeCl_3)，加入 68 毫升甲醇和 8 毫升浓盐酸使其溶解，合成为用于形成所述薄膜(4)的组成物。

用所述薄膜制造装置，用 10 分钟将所述用于形成薄膜(3)的组成物送到反应管 11 中，形成所述电阻薄膜 3。在本实施例中，所述电阻薄膜 3 的膜厚约为 300 毫微米。

同样，用所述薄膜制造装置，将形成所述电阻薄膜 3 的基体材料 1 放入反应管中，将所述用于形成薄膜(4)的组成物放入原料供给器 16 中。使用空气作载体

气体，气体流量为 1 升/分，基体材料 1 的加热温度为 800 °C。而基体材料 1 的加热温度只要在基体材料 1 的变形温度或所述薄膜 3 和所述薄膜 4 的熔点以下即，加热温度高则得到的所述薄膜 3 的膜质好，温度最好是在 400 — 900 °C 范围内。

在 800 °C 将反应管 11 中的基体材料 1 保温 30 分钟，用 15 分钟的时间将 2.4 克的所述形成薄膜(4)用的组成物质物送到反应管 11 中，在形成所述薄膜 4 后，再在 800 °C 保温 10 分钟。这样形成的所述薄膜 4 的膜厚度通常为数十至数千毫微米，在本实施例中约为 100 毫微米。其他与实施例 1 相同。

实施例 3

图 3 是本发明一实施例的金属氧化物薄膜的电阻器。下面用该图对本实施例的结构加以说明。

如该图所示，本实施例的金属氧化物薄膜电阻器由绝缘性基体材料 1、形成于所述基体材料 1 上的具有负 TCR 的金属氧化物薄膜 2、形成于所述薄膜 2 上的具有正 TCR 的金属氧化物薄膜 3、形成于所述薄膜 3 上的具有负 TCR 的金属氧化物薄膜 4、压入所述基体材料两端的金属帽状端盖 5 和 6、焊接在所述端盖上的引线 7 和 8，以及形成于电阻器表面的保护膜 9 构成。

在 200 毫升的三角烧瓶中，称出 5 克氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、按式 $\text{M}/(\text{Sn}+\text{M})$ 配制为 9mol% 的三氯化锑(SbCl_3)、按式 $\text{M}/(\text{Sn}+\text{M})$ 配制为 10mol% 的三氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，加以 68 毫升甲醇和 8 毫升浓盐酸使其溶解，合成用于形成所述薄膜(4)的组成物。

使用所述薄膜制造装置，将形成有所述薄膜 2 和所述薄膜 3 的基体材料，放入反应管 11 中，然后在 10 分钟里向反应管 11 中送到 1.8 克的用于形成所述薄膜(4)的组成物，在形成薄膜 4 后，再在 800 °C 保温 10 分钟。在本实施例中，所述薄膜 4 的厚度约为 100 毫微米。其他同实施例 1。

比较例 1

为了与其他实施例比较，制作在上述实施例 2 中，2 种金属氧化物薄膜中不形成金属氧化物薄膜 4，只形成金属氧化物薄膜 3 的电阻器作为比较例 1。其他结构与实施例 2 相同。

比较例 2

又，制作用于与其他实施例比较的电阻器作为比较例 2。

具体地说，是在 3 分钟内向反应管 11 输送 0.5 克用于形成金属氧化物薄膜的组成物。在本实施例中所述薄膜 3 的膜厚约为 80 毫微米。其他与比较例 1 相

同。

表 1 举出实施例 1 — 3、比较例 1、2 的结果。还有，变化率是指在 60℃、95%RH，进行 100 小时耐湿试验时的电阻值变化率。

表 1

	初始电阻值 (Ω)	成品电阻值 ($K\Omega$)	TCR (ppm/°C)	变化率 (%)
实施例 1	260	520	-120	-0.23
实施例 2	320	640	-47	-0.31
实施例 3	480	960	-180	-0.14
比较例 1	34	68	140	-0.26
比较例 2	650	1300	-900	-5.63

如表 1 所示，比较例 1 在成品电阻值小于 100K Ω 等点上，显示出已有的电阻器的性能。而比较例 2 采取将膜厚度做成比较例 1 的 1/4 厚度等办法，成品电阻率的确是提高了，但是从变化率可以看出，时效变化大，可靠性低。

与此相反，实施例 1 ~ 3 的成品电阻率均为 100K Ω 以上的高电阻，都可以说是 TCR 小，而且可靠性高的金属氧化物薄膜电阻器。特别是实施例 3，是电阻最高，并且可靠性高的金属氧化薄膜电阻器。

在上述实施例中，对两重或三重不同种类的金属氧化物薄膜重迭形成的情况作出了说明。但是，也有上述以外的情况，例如，虽在基材表面形成一层金属氧化物的薄膜，但这一重金属氧化物薄膜内，一部分区域是电阻温度系数显示出正值的金属氧化物薄膜，其他区域是电阻温度系数显示出负值的金属氧化物薄膜的结构，或者由这种结构与上述多重结构相组合而形成的其他结构。

实施例 4

图 4 是本发明一实施例的金属氧化物薄膜电阻器。下面使用该图对本实施例的结构加以说明。

如该图所示，本实施例的金属氧化物薄膜电阻器由绝缘性基体材料 1、形成于基体材料 1 上的金属氧化绝缘薄膜 22、形成于绝缘薄膜 22 上的金属氧化物电阻薄膜 23、压入所述基体材料两端的金属制帽状端盖 5、6、焊接于所述端盖 上

的引线 7、8，以及形成于电阻器表面的保护膜 9 构成。

这里，基体材料 1 至少表面具有绝缘性，最好由富铝红柱石、氧化铝、堇青石、镁橄榄石、块滑石等陶瓷构成。而绝缘薄膜 22 是抑制碱离子向电阻薄膜 23 扩散的材料，最好是以二氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铝、二氧化钛、二氧化锆、或二氧化硅为主成分的材料。而电阻薄膜 3 是高电导、高载流子浓度的材料，最好是以氧化锡、氧化铟或氧化锌为主成分的材料。还有，在这些金属氧化物中添加铟、锡、铪、铝、钛、锆、硅等元素，从而变成具有正 TCR，高电导和高载流子浓度的金属氧化物电阻薄膜材料，对于二氧化锡，可以举出铟、磷、砷等，对于氧化铟，可以举出锡、钛、锆、硅、铪等，对于氧化锌可以举出铝、铪等添加元素。

又，帽状端盖 5、6 只要是能与电阻薄膜 3 电阻性连接即可，另外，引线 7、8 与端 5、6 也只要电阻性连接。

首先，用于形成金属氧化物绝缘膜 22 的组成物和用于形成金属氧化物电阻薄膜 23 的组成物按以下方法合成。

在 200 毫升的三角烧瓶中秤出 10 毫升的四乙氧基硅($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)，加入 40 毫升的甲醇使其溶解、合成用于形成绝缘薄膜的组成物。又，在 200 毫升的三角烧瓶中，秤出 5 克氯化物($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、和用金属 M 的以式 $\text{M}/(\text{Sn}+\text{M})$ 换算摩尔数表示的值为 0.09 的三氯化铟(SnCl_3)，加入 68 毫升的甲醇和 8 毫升浓盐酸使其溶解，合成用于形成电阻薄膜的组合物。

接着，用图 7 的装置，在含 92%氧化铝的圆柱状基体材料 1(外形为 2 毫米直径、长 10 毫米、表面粗糙度 R_a 为 0.3 微米)的表面依序形成金属氧化物绝缘薄膜和金属氧化物电阻薄膜。

亦即，首先将前述基体材料 1 放入反应管 11 中，又将形成绝缘薄膜用的组成物放入原料供应器 16 中。使用空气作载体气体，气体流量为 1 升/分，基体材料 1 加热到 800℃。而且，基体材料的加热温度以低于基体材料的变形温度或形成的绝缘薄膜的熔点以下为好，加热温度高则得到的绝缘薄膜的膜质好，最好取 600—900℃。

使基体材料 1 在反应管 11 中以 800℃ 保温 30 分钟，接着，用 30 分钟将 7 克的用于形成绝缘薄膜的组成物送到反应管 11 中，在基体材料表面形成绝缘薄膜 22 后，再在 800℃ 保温 10 分钟。这样形成的绝缘薄膜 22 的膜厚通常为数十到数千毫微米，但是，在本实施例中约为 300 毫微米。接着，同样将形成有绝缘薄膜 22 的基体材料 1 送入反应管 11 中，而将用于形成电阻薄膜的组成物送入原料供应器 16 中。载体气体使用空气，气体流量 1 升/分，基体材料的加热温度定为

800 ℃。而且，这种情况下的加热温度以低于基体材料 1 的变形温度或绝缘膜 22 与形成的电阻薄膜 23 的熔点为佳，加热温度高则得到的电阻薄膜 23 的膜质好，最好是 400 — 900 ℃。

反应管 11 中的基体材料 1 在 800 ℃保温 30 分钟，接着用 7 分钟将 1.2 克的用于形成电阻薄膜的组成物送往反应管 11 中，形成电阻薄膜 23 后，再在 800 ℃保持 10 分钟。这样形成的电阻薄膜 3 的膜厚通常为数十到数千毫微米，在本实施例中约为 200 毫微米。

在这样形成绝缘薄膜和电阻薄膜 23 的基体材料 1 的两端上压入镀锡不锈钢制成的帽状端盖 5、6，用金刚石刻刀进行 8 转的刻槽后，在帽状端子 5、6 上焊接镀锡的铜质引线 7、8。

最后，在电阻薄膜 23 的表面涂布糊状的热固化性树脂，而后烘干，在 150 ℃加热处理 10 分钟，形成绝缘性保护膜 9，得到本发明的金属氧化物薄膜电阻器。而且保护膜 9 以具有绝缘性和耐湿性为佳，材料可以使用只有树脂的材料或含无机填料的材料。而使保护膜硬化除了用加热方法外，还可以使用可见光或紫外线等光线。

实施例 5

图 5 是本发明一实施例的金属氧化物薄膜电阻器。下面使用该图对本实施例的结构加以说明。

如该图所示，本实施例的金属氧化物薄膜电阻器，在绝缘性基体材料 1 上面形成金属氧化物电阻薄膜 23，再在其上形成金属氧化物绝缘薄膜 24，这一点与图 4 所示的不同。这里，绝缘薄膜 24 是抑制由水分等引起的电阻薄膜 23 变质的材料，该材料使用与图 4 的绝缘薄膜相同的材料。

在 200 毫升的三角烧瓶中秤出 2 克的氯化铝(AlCl_3)，加入 75 毫升的甲醇，溶解合成用于形成金属氧化物绝缘薄膜的组成物。

与实施例 4 一样，用图 7 的装置，将放入反应管 11 的基体材料在 800 ℃下保温 30 分钟后，用 15 分钟时间借助于载体气体空气以 1 升/分的流量将放入原料供应器 16 的、与实施例 1 相同的、用于形成电阻薄膜的组成物 2.5 克送到反应管 11 中，在基体材料表面形成电阻薄膜 23，再在 800 ℃下保温 10 分钟。这样得到的电阻薄膜的厚度约为 400 毫微米。

接着，将形成有电阻薄膜 23 的基体材料 1 放入反应管中，在 800 ℃保温 30 分钟后，再用载体气体空气以 1 升/分的流量将放入原料供应器 16 中的上述用于形成绝缘薄膜的组成物 1 克用 5 分钟送到反应管 11 中，在电阻薄膜 23 的表

面形成绝缘薄膜 24，再在 800℃保温 10 分钟。这样形成的绝缘薄膜 23 的膜厚约为 50 毫微米。

实施例 6

图 6 是本发明一实施例的金属氧化物薄膜电阻器。下面用该图对本实施例的构成加以说明。

如该图所示，本实施例的金属氧化物薄膜电阻器，在绝缘性基体材料 1 上依序形成金属氧化物绝缘薄膜 22、金属氧化物电阻薄膜 23，以及金属氧化物绝缘薄膜 24，这一点不同于上述实施例。

又，图 4—图 6 的尺寸并不一定是正确的。而且，在图 5 和图 6 中，标出出帽状端盖 5、6 与电阻薄膜 23 似乎没有接触，而基体材料 1 的表面是粗糙面，其上形成的膜 24 等为薄膜，因而压入薄膜 24 上的帽状端盖将薄膜 24 部分削除，与电阻薄膜 23 有电接触。

在 200 毫升的三角烧瓶中秤出 10 毫升的四异丙醇钛 (titanium tetraisopropoxide) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3)_4$)，加入 40 毫升的甲醇使其溶解，合成用于形成金属氧化物绝缘薄膜的组成物。

使用图 7 的装置，在反应管 11 中放入与实施例 4 同样依序形成有绝缘薄膜 22 和电阻薄膜 23 的基体材料 1，在 800℃保温 30 分钟后，用 20 分钟的时间用载体气体空气以 1 升/分的气流量将放在原料供应器 16 中的上述用于形成绝缘薄膜的组成物 4 克送到反应管 11 中，在电阻薄膜 23 的表面形成绝缘薄膜 24，再在 800℃保温 10 分钟。这样形成的绝缘膜 24 的膜厚约 10 毫微米。

比较例 3

除了不形成金属氧化物绝缘薄膜 24 外，其他与实施例 5 相同地制作电阻器。

比较例 4

用 5 分钟向反应管 11 中送用于形成金属氧化物薄膜用的组成物 1 克，除了电阻薄膜 23 的膜厚约为 100 毫微米外，其他与比较例 3 相同地进行电阻器的制作。

表 2 是上述实施例 4—6 及比较例 3、4 的电阻器的特性比较。而且，各成品电阻值约为刻槽前的约 2000 倍。变化率是在 60℃的温度、相对湿度 95%的条件下放置 100 小时后的电阻值相对于放置前的电阻值的变化率。并且电阻温度系数 (TCR) 是在 25℃—125℃时的值。

表 2

	电阻值 (Ω)	TCR (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	变化率 (%)
实施例 1	640	-400	-0.12
实施例 2	400	-500	-0.18
实施例 3	820	-450	-0.09
比较例 1	72	130	-0.06
比较例 2	1360	-1000	-5.22

如表 2 所示, 比较例 3, 在成品电阻值为 100K Ω 以下等点上显示出已有的电阻器的性能。而比较例 2 膜厚做成比较例 1 的四分之一左右, 成品电阻值的确是变大了, 但是从变化率结果可以看出, 容易发生时效变化、可靠性低。

与此相比, 实施例 4—6 成品电阻值都是 100K Ω 以上的高电阻, 可以说是 TCR 小, 而且可靠性高的金属氧化物薄膜电阻器。特别是实施例 6, 是电阻值最高, 而且可靠性最高的金属氧化物薄膜电阻器。

还有, 在上述实施例中, 对不同种类的金属氧化物电阻薄膜及金属氧化物绝缘膜两层或 3 层重迭形成的情况作了说明, 但是并不限于此, 例如, 在基体材料表面形成的金属氧化物绝缘薄膜为 1 层, 但是在这 1 层的金属氧化物绝缘薄膜内, 一部分区域为金属氧化物电阻薄膜, 而其他区域为金属氧化物绝缘膜的结构和/或这和上述多重薄膜的组合等构成的结构当然也是可以的。

又, 在上述实施例中, 是使用 CVD 法形成金属氧化物电阻薄膜及金属氧化物绝缘薄膜的, 但是, 也可以使用溅射法或真空蒸镀法等物理方法的制膜法和喷雾法、浸涂法等化学制膜法组合使用。

如上所述, 采用本发明, 可以提供大范围电阻值小 TCR 的金属氧化物薄膜电阻器, 适于用作为民用及工业机器的电路中使用的电阻器。

说明书附图

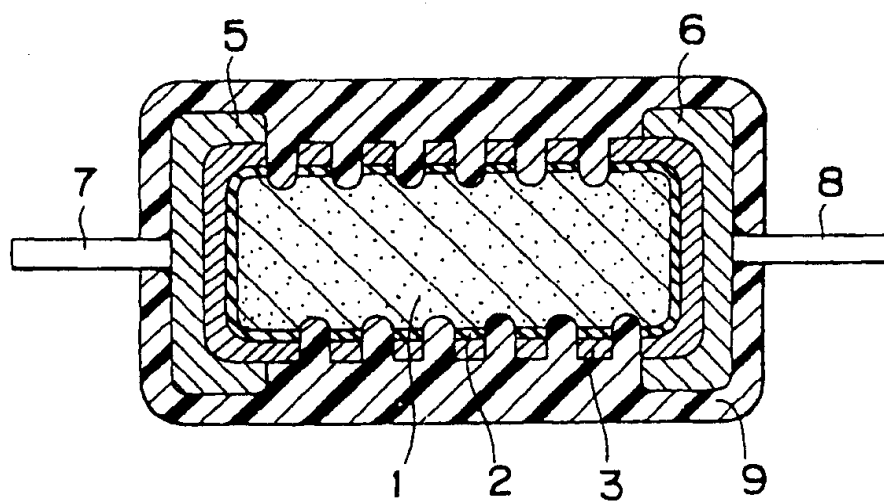


图 1

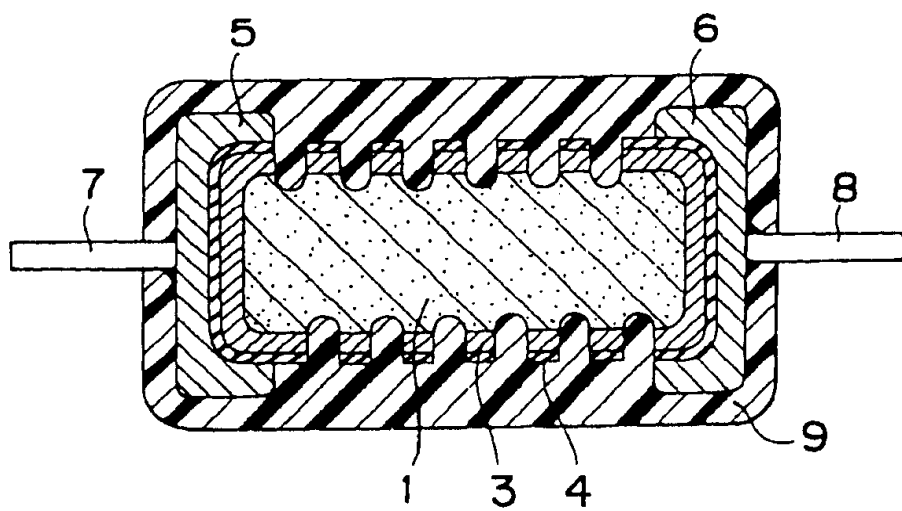


图 2

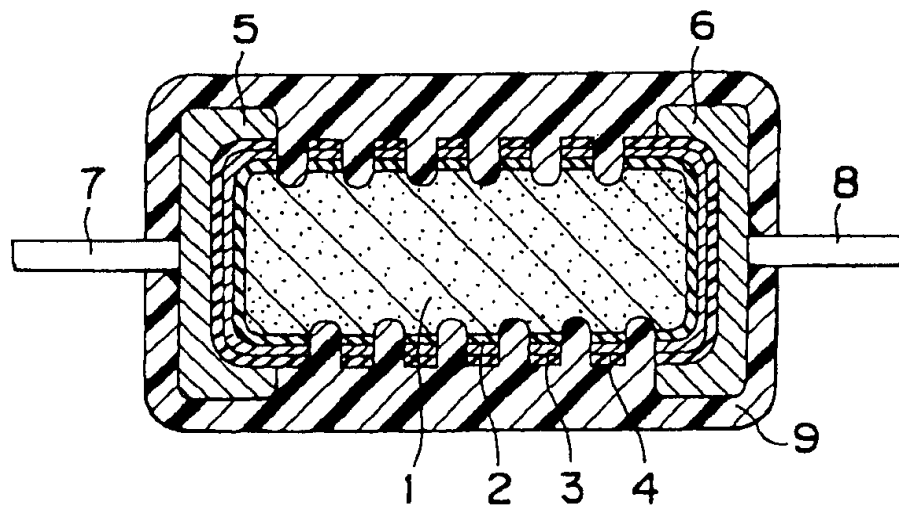


图 3

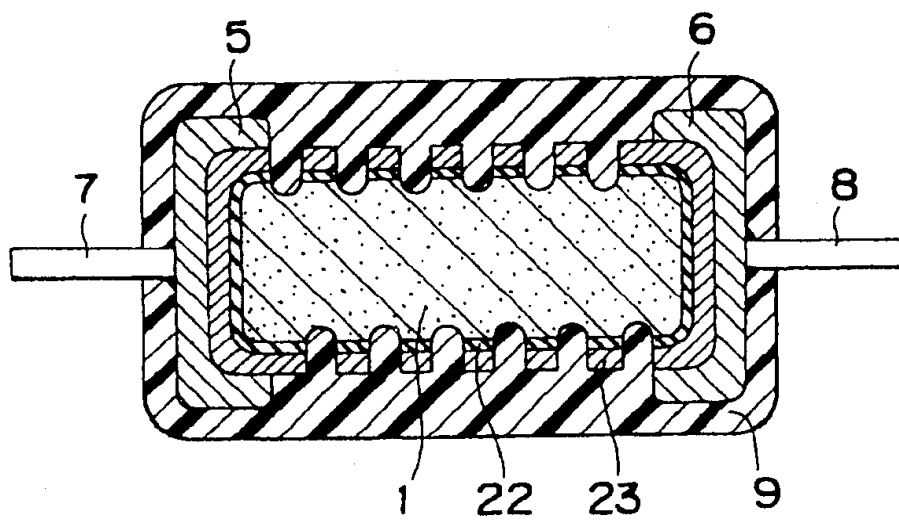


图 4

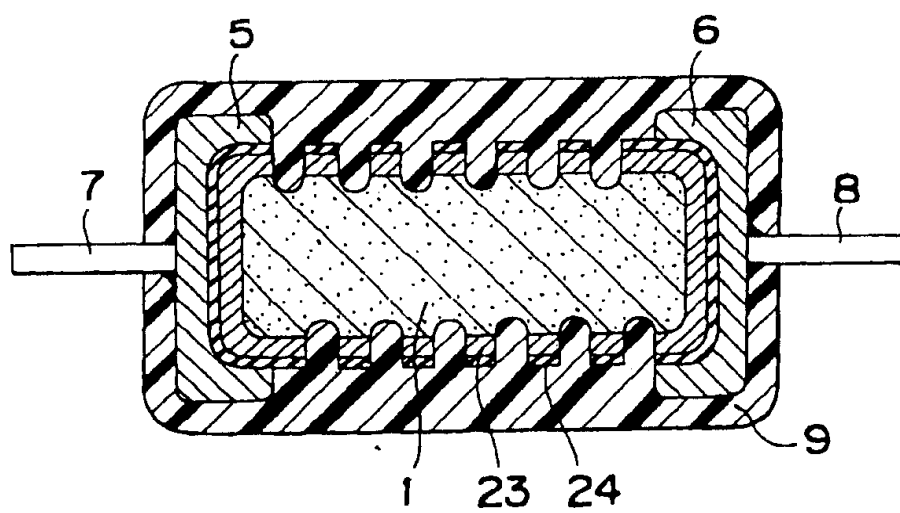


图 5

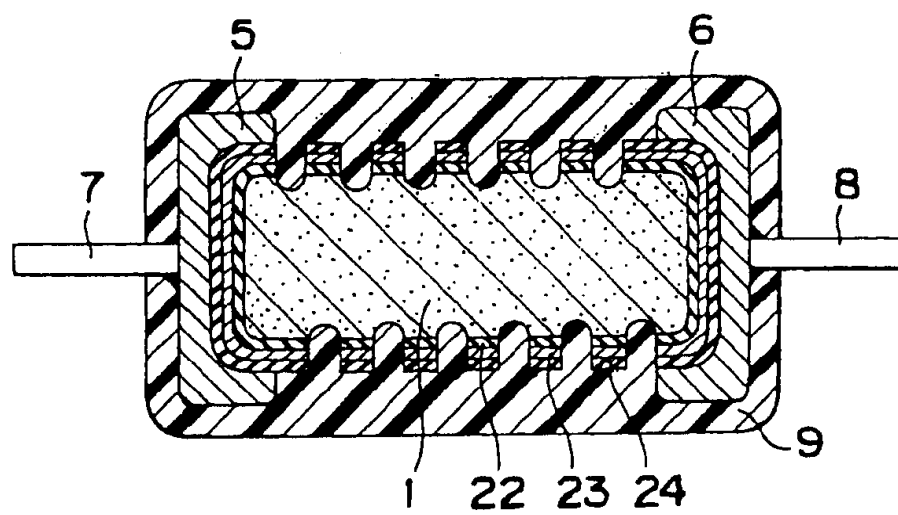


图 6

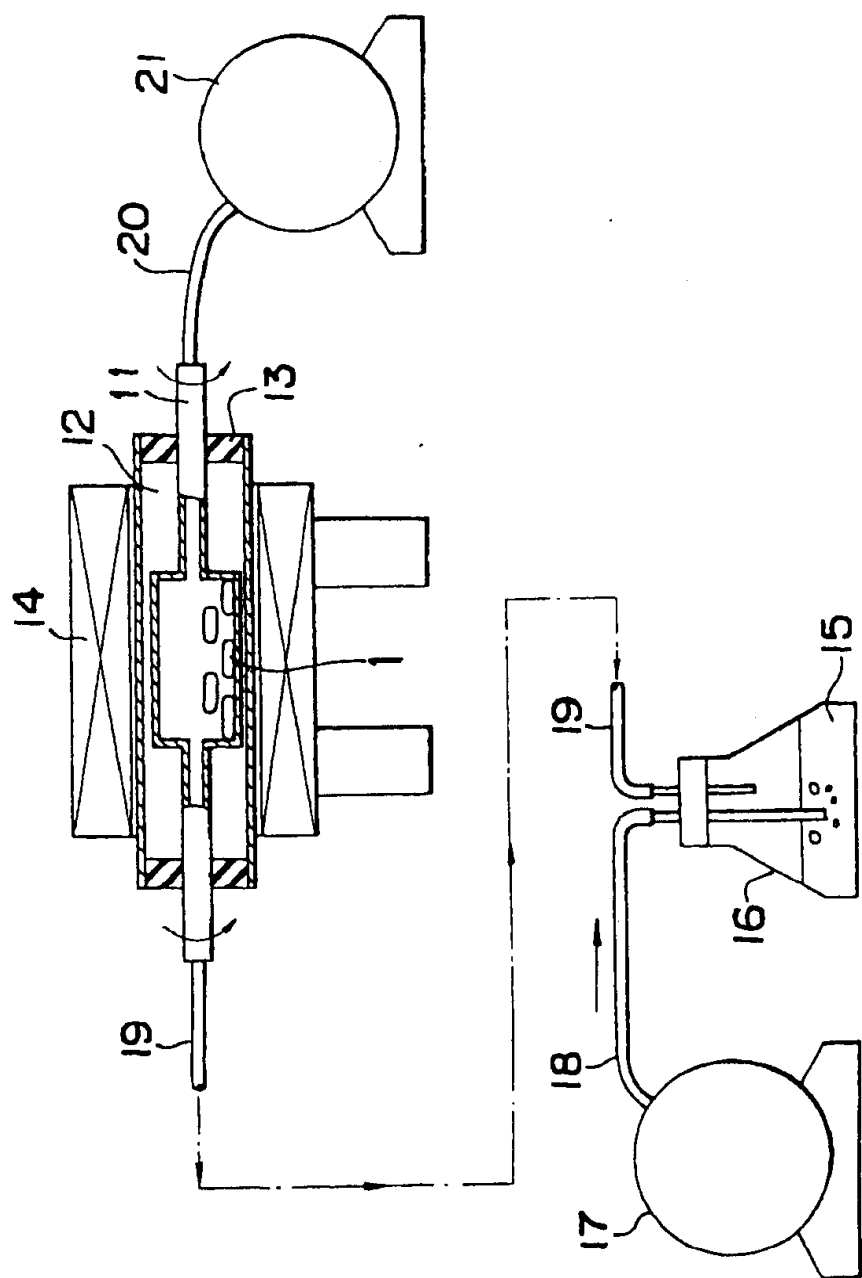


图 7

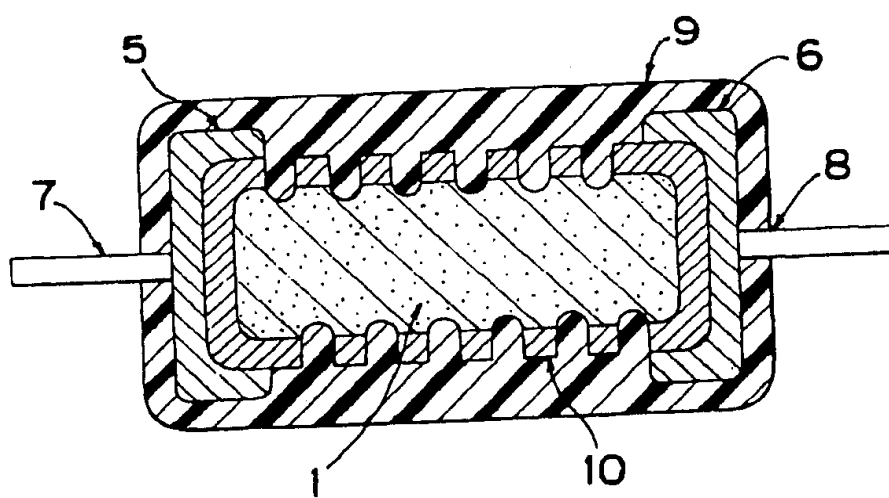


图 8