

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-146907

(P2010-146907A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.

H01H 85/048 (2006.01)

F I

H01H 85/048

テーマコード (参考)

5G502

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-324293 (P2008-324293)
 (22) 出願日 平成20年12月19日 (2008.12.19)

(71) 出願人 591100769
 釜屋電機株式会社
 神奈川県川崎市高津区坂戸三丁目2番地1
 号 K S P R & D ビジネスパーク A 棟
 209
 (74) 代理人 100081514
 弁理士 酒井 一
 (74) 代理人 100082692
 弁理士 蔵合 正博
 (72) 発明者 平野 立樹
 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 釜
 屋電機株式会社内
 Fターム(参考) 5G502 AA01 BA08 BB13 BD02 EE01

(54) 【発明の名称】 グレーズド絶縁基板、集合絶縁基板、その製造方法及びヒューズ抵抗器

(57) 【要約】

【課題】バリやクラックが無く、かつグレーズ層としての平滑性を確保した、分割溝を有する集合絶縁基板を提供する。また、分割溝を有する集合絶縁基板を製造するにあたり、分割溝形成時のレーザー光の走査速度を上げた場合等にも、分割時のバリやクラックの発生を抑制し、集合絶縁基板を歩留り良く製造する方法を提供すること。

【解決手段】本発明のグレーズド絶縁基板は、絶縁基板と、該絶縁基板表面に形成されるグレーズ層とを備え、該グレーズ層が、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黒色無機顔料とを含み、該黒色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0～12.0質量部の割合であり、かつガラス中の ZrO_2 の含有割合が15～20質量%であることを特徴とし、ヒューズ、ヒューズ抵抗器、センサー等の電子部品に有用である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絶縁基板と、該絶縁基板表面に形成されるグレーズ層とを備え、該グレーズ層が、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黑色無機顔料とを含み、該黑色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0～12.0質量部の割合であり、かつガラス中の ZrO_2 の含有割合が15～20質量%であることを特徴とするグレーズド絶縁基板。

【請求項 2】

スピネル構造を有する黑色無機顔料中の Fe_2O_3 の含有割合が43～48質量%、 Cr_2O_3 の含有割合が26～30質量%及び CoO の含有割合が24～28質量%であることを特徴とする請求項1に記載のグレーズド絶縁基板。

10

【請求項 3】

絶縁基板の厚さが、0.5mm以下である請求項1又は2に記載のグレーズド絶縁基板。

【請求項 4】

絶縁基板と、該絶縁基板表面に形成されるグレーズ層とを備えるグレーズド絶縁基板からなり、該グレーズド絶縁基板のグレーズ層が設けられた面上に、縦横分割溝を形成した集合絶縁基板であって、

該グレーズ層が、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黑色無機顔料とを含み、該黑色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0～12.0質量部の割合であり、ガラス中の ZrO_2 の含有割合が15～20質量%であり、且つ前記分割溝が、前記グレーズ層から前記絶縁基板にまで達していることを特徴とする集合絶縁基板。

20

【請求項 5】

グレーズド集合絶縁基板を得るために、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黑色無機顔料とを含み、該黑色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0～12.0質量部の割合であり、ガラス中の ZrO_2 の含有割合が15～20質量%であるグレーズ用ペーストを、絶縁板の表面に印刷し、グレーズ層を形成する工程(a)と、グレーズ層が形成されたグレーズド絶縁板を、90mm/秒以上の速度でレーザー光を走査して、縦横分割溝を形成する工程(b)と、を含むことを特徴とする集合絶縁基板の製造方法。

30

【請求項 6】

工程(a)のグレーズ層の形成を、印刷後、1000℃以上で焼成することにより行うことを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【請求項 7】

絶縁板の厚さが、0.5mm以下である請求項5又は6に記載の製造方法。

【請求項 8】

請求項1～3のいずれかに記載のグレーズド絶縁基板を備えたヒューズ抵抗器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、ヒューズ抵抗器、センサー、薄膜抵抗器等の小型のチップ型電子部品等に使用され、グレーズ層における平滑性、熱的特性を確保し、製造時における基板分割の際にバリやクラックの発生が抑制されたグレーズド絶縁基板、該グレーズド絶縁基板を製造するためのレーザー光照射による基板の分割溝刻設を設けた集合絶縁基板、その製造方法及び該グレーズド絶縁基板を備えたヒューズ抵抗器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、チップ型ヒューズ又はヒューズ抵抗器等の表面実装型の電子部品においては、ヒューズ膜やヒューズ抵抗膜等の機能を十分確保するために、絶縁基板の表面上に特定な物

50

性値を有するガラスペーストを印刷・乾燥及び焼成した透明なグレーズ層を形成することが提案され、実施されている(特許文献1)。

このグレーズ層は、絶縁基板の表面の粗さを平滑にし、ヒューズ膜やヒューズ抵抗膜の形成厚さを均一化することを容易にすると共に、使用時におけるこれらの膜に対する熱等による影響を抑制し、電気的信頼性を確保するため等に作用する。

電子部品に使用される上記絶縁基板は、通常、多数の絶縁基板の単位を有する一枚の絶縁板に、個々の基板単位に分割するための縦横分割溝を形成する工程が行なわれる。

このような分割溝は、レーザー光照射により形成することが提案されている(特許文献2)。また、レーザー光照射適性を確保し、且つグレーズ層の平滑性を十分に確保した、特定の黒色無機顔料を用いたグレーズド絶縁基板も提案されている(特許文献3)。

一方、グレーズ層に用いられるガラス成分としては、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を基本として、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 等を適宜配合した組成が種々提案されている。例えば、特許文献4には、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 SrO 、 BaO を主成分とし、 ZrO_2 を10質量%以下配合したグレーズ組成物が提案されている。しかし、上記レーザー光照射適正と、分割溝の分割適正との両者を考慮したガラス成分の提案はなされていない。

【特許文献1】特開平8-31300号公報

【特許文献2】特開平8-107255号公報

【特許文献3】特許第3697135号公報

【特許文献4】特開平7-81974号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

ところで、近年、電子部品の短期間における大量生産を実現するために、上記レーザー光の走査速度を上げる試みが検討されている。

しかし、従来提案されているグレーズ層が形成された絶縁板に分割溝を形成するにあたり、上記レーザー光の走査速度をある程度以上に上げると、分割時にバリやクラックが発生する割合が高くなり、グレーズド絶縁基板の製造における歩留りが低下するという問題が生じ易いことが分かってきた。また、この傾向は、絶縁基板の厚さが薄いほど顕著である。

【0004】

本発明の課題は、分割溝の分割時におけるバリやクラックの発生を抑制し、かつグレーズ層としての平滑性を確保した、分割溝を有する集合絶縁基板、これを分割したグレーズド絶縁基板及び該グレーズド絶縁基板を用いたヒューズ抵抗器を提供することにある。

本発明の別の課題は、分割溝を有する集合絶縁基板を製造するにあたり、分割溝形成時のレーザー光照射におけるレーザー光の走査速度を上げた場合にも、また、絶縁板の厚さが薄い場合にも、分割時のバリやクラックの発生を抑制しうる、レーザー光照射による分割溝の形成を容易にし、グレーズ層としての平滑性も確保した集合絶縁基板を歩留り良く製造することが可能な分割溝を有する集合絶縁基板の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、絶縁基板と、該絶縁基板表面に形成されるグレーズ層とを備え、該グレーズ層が、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黒色無機顔料とを含み、該黒色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0~12.0質量部の割合であり、かつガラス中の ZrO_2 の含有割合が15~20質量%であることを特徴とするグレーズド絶縁基板が提供される。

また本発明によれば、絶縁基板と、該絶縁基板表面に形成されるグレーズ層とを備えるグレーズド絶縁基板からなり、該グレーズド絶縁基板のグレーズ層が設けられた面上に、縦横分割溝を形成した集合絶縁基板であって、該グレーズ層が、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3

10

20

30

40

50

及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黒色無機顔料とを含み、該黒色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0～12.0質量部の割合であり、ガラス中の ZrO_2 の含有割合が15～20質量%であり、且つ前記分割溝が、前記グレーズ層から前記絶縁基板にまで達していることを特徴とする集合絶縁基板が提供される。

更に本発明によれば、グレーズド集合絶縁基板を得るために、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 を含むガラスと、スピネル構造を有する Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になる黒色無機顔料とを含み、該黒色無機顔料の含有割合が、ガラス100質量部に対して7.0～12.0質量部の割合であり、ガラス中の ZrO_2 の含有割合が15～20質量%であるグレーズ用ペーストを、絶縁板の表面に印刷し、グレーズ層を形成する工程(a)と、グレーズ層が形成されたグレーズド絶縁板を、90mm/秒以上の速度でレーザー光を走査して、縦横分割溝を形成する工程(b)と、を含むことを特徴とする集合絶縁基板の製造方法が提供される。

更にまた本発明によれば、上記グレーズド絶縁基板を備えたヒューズ抵抗器が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明の集合絶縁基板は、グレーズ層中に特定な組合せの黒色無機材料と ZrO_2 を含有するガラス成分とを特定量含むので、レーザー光を縦横に走査してなる分割溝の分割時におけるバリやクラックの発生を抑制し、かつグレーズ層としての平滑性も確保される。従って、寸法精度が良い、グレーズド絶縁基板を提供することができる。

本発明の集合絶縁基板の製造方法では、特定の組合せの黒色無機材料と ZrO_2 を含有するガラス成分とを特定量含むグレーズ層を形成する工程を含むので、分割溝形成時のレーザー光照射におけるレーザー光の走査速度を上げた場合にも、また、絶縁板の厚さが薄い場合にも、分割時のバリやクラックの発生を抑制しうる、レーザー光照射による分割溝の形成が容易であり、且つグレーズ層としての平滑性も確保することができる。従って、このようなグレーズ層を有する集合絶縁基板を、歩留り良く製造することができる。また、本発明の製造方法では、上述の集合絶縁基板を、短期間で大量に製造することが可能である。

本発明のグレーズド絶縁基板は、上記グレーズ層を備えるので、チップ型ヒューズやヒューズ抵抗器、センサー、薄膜抵抗器等の電子部品に有用である。更にこの基板を用いた本発明のヒューズ抵抗器は、所望のヒューズ抵抗膜の特性を十分引出すことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のグレーズド絶縁基板は、絶縁基板と、該絶縁基板表面に形成されるグレーズ層とを備える。

前記絶縁基板としては、例えば、純度約96%等のアルミナセラミック基板、窒化アルミナ基板、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を主成分とするステアタイトセラミック基板、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を主成分とするフォルステライトセラミック基板が挙げられるが、本発明の効果をより発揮することが可能なアルミナセラミック基板の使用が好ましい。

絶縁基板の厚さは、薄い方が、本発明の所望の効果が発揮され易いため好ましく、通常、0.5mm以下、特に、0.3mm以下であることが好ましい。

【0008】

前記グレーズ層は、特定のガラス質成分を含むガラス及びスピネル構造を有する特定の黒色無機顔料を含むが、本発明の目的が達成されるものであれば、他の成分が含まれていても良い。

前記ガラスは、 SiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Al_2O_3 及び ZrO_2 をガラス質成分として含む。該ガラスは、グレーズ層に用いることにより、例えば、ヒューズ抵抗器を目的とする場合において、ヒューズ機能として安定な溶断特性や他の電気的特性における信頼性を向上させ、過負

10

20

30

40

50

荷通電時における熱放散及び蓄熱バランスを好適なものとするために、後述する黒色無機顔料との組合せにおいて得られるグレーズ層の物性値、例えば、ガラス軟化点が $936 \sim 956$ 、ガラス転移点が $790 \sim 810$ 、熱膨張係数が $7.3 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-6}$ となることが好ましい。

【0009】

前記ガラス中の各ガラス質成分の含有割合は、 SiO_2 が通常、 $41 \sim 43$ 質量%、 BaO が通常、 $25.5 \sim 27.5$ 質量%、 CaO が通常、 $10 \sim 11$ 質量%、 Al_2O_3 が通常、 $1 \sim 11$ 質量%、好ましくは $1 \sim 6$ 質量%、 ZrO_2 が $15 \sim 20$ 質量%である。

ZrO_2 が 15 質量%未満の場合には、分割溝を有する集合絶縁基板を製造する際のグレーズ層に使用した場合に、分割によりバリやクラックが生じ易くなり、また、後述する黒色無機顔料の割合によって、形成するグレーズ層の表面平滑性が得られないおそれや分割溝の深さが充分でないおそれがある。

一方、 ZrO_2 が 20 質量%を超える場合には、グレーズ層の表面平滑性が得られないおそれやグレーズ層にうねりが生じるおそれがあり、また、後述する黒色無機顔料の割合によって、前記クラックが生じるおそれがある。

従って、特に、ガラス中の ZrO_2 の含有割合が上記範囲外では、本発明の所望の効果が得られないおそれがある。

【0010】

前記スピネル構造を有する黒色無機顔料は、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 及び CoO から実質的になり、また、所望に応じて NiO 等を含んでいても良い。前記必須3成分のうち1成分が含有されない場合は、レーザー光照射適性と、グレーズ層としての平滑特性とがバランス良く得られず、本発明の目的が達成できないおそれがある。これら3成分の好ましい配合割合は、黒色無機顔料中の Fe_2O_3 が $43 \sim 48$ 質量%、 Cr_2O_3 が $26 \sim 30$ 質量% 及び CoO が $24 \sim 28$ 質量%である。

これら黒色無機顔料のグレーズ層中の含有割合は、ガラス 100 質量部に対して $7.0 \sim 12.0$ 質量部の割合とする必要がある。

黒色無機顔料の前記割合が 7.0 質量部未満では、所望のレーザー光照射適性が得られず、分割溝の深さが充分でないおそれがあり、また、前記ガラス中の ZrO_2 の含有割合を適正範囲にした場合であっても、前記分割時にクラックが生じるおそれがある。

一方、黒色無機顔料の前記割合が 12.0 質量部を超える場合には、グレーズ層の表面平滑性が得られないおそれやグレーズ層にうねりが生じるおそれがある。

従って、グレーズ層中の上記黒色無機顔料の含有割合が上記範囲外では、本発明の所望の効果が得られないおそれがある。

【0011】

本発明の集合絶縁基板は、グレーズド絶縁基板に分割溝が縦横に多数一体的に形成された、上記グレーズド絶縁基板を製造するためのものであって、上記絶縁基板と同様な材質の絶縁板上に少なくとも上記本発明のグレーズド絶縁基板において説明したグレーズ層を有する。そして、各々のグレーズド絶縁基板を分割するための分割溝が、グレーズ層が設けられた面上に縦横に、且つ前記グレーズ層から前記絶縁板に溝が達するように備えられている。

この集合絶縁基板は、分割溝に沿って分割することにより、上述の本発明のグレーズド絶縁基板とすることができる。

【0012】

本発明の集合絶縁基板の製造方法では、上述のガラス質成分を含むガラスと、特定の黒色無機顔料とを特定割合で含むグレーズ層を形成するためのグレーズ用ペーストを、絶縁板の表面に印刷し、グレーズ層を形成する工程(a)を含む。

工程(a)において、グレーズ用ペーストは、上述のガラス質成分を含むガラスと、特定の黒色無機顔料とを特定割合で含み、常法により溶剤及び有機質ビヒクルを用いてペースト状にすることによって得ることができる。

工程(a)において用いる絶縁板の材料としては、前述の絶縁基板において例示した基板

の材料等が挙げられる。絶縁板の厚さは、薄い方が、本発明の所望の効果が発揮され易いため好ましく、通常、0.5 mm以下、特に、0.3 mm以下であることが好ましい。

工程(a)においてグレーズ用ペーストの絶縁板表面への印刷は、スクリーン印刷等により行うことができ、グレーズ層の形成は、該印刷したペーストを、乾燥、焼成することにより行うことができる。この際、印刷、乾燥及び焼成は、得られるグレーズ層の膜厚が、50～80 μmになるように行なうことが望ましい。また、焼成は、絶縁板の変形等が生じないように、通常1000以上、好ましくは1200～1300で約30分間程度の条件で行うことが好ましい。

更に、このグレーズ層の形成前においては分割溝が形成されていないので、昇温及び降温時間等を適宜設定することにより容易に絶縁板の変形等を抑制することができる。例えば、グレーズ層を焼成するために、まず1000まで毎分20の割合で温度上昇させ、次いで、1300に達するまで毎分5の割合で温度上昇させ、1300で30分間程度焼成した後、常温まで毎分20程度で降温させる条件が挙げられる。

【0013】

本発明の集合絶縁基板の製造方法では、工程(a)で調製したグレーズド絶縁板を、特定速度以上でレーザー光を走査して、縦横分割溝を形成する工程(b)を含む。

工程(b)に用いるレーザー光のパワーとしては、好ましくはパワー10～12 Wの出力を有するYAGレーザー光等が使用できる。

レーザー光を走査する速度は、本発明の所望の効果である短期間における大量生産を可能にするために、90 mm/秒以上とする必要があり、その上限は特に限定されないが、通常100～110 mm/秒である。前述のとおり、レーザー光を照射するグレーズ層は、レーザー光照射適性を有するように形成されているので、分割溝を形成する他の条件は、走査速度が本願発明のように速い場合であっても、グレーズ層及び絶縁板の厚さに応じて容易に設定することができる。

本発明の集合絶縁基板の製造方法では、上記工程が含まれておれば、通常、目的とする基板の種類等に応じて行なう他の工程を含んでいても良い。また、得られた集合絶縁基板は、常法により分割して本発明のグレーズド絶縁基板とすることができる。

【0014】

本発明のヒューズ抵抗器は、本発明のグレーズド絶縁基板に、ヒューズ抵抗膜が形成されたものであれば良く、電極、保護コート膜等の他の構成要件における、材料の種類、形態等は特に限定されず、所望の性能を得るために適宜選択することができる。

本発明のヒューズ抵抗器は、良好な平滑性及び熱安定性等を有するグレーズ層が形成された基板を用いているので、各膜の特性を十分発揮させることができる。

【実施例】

【0015】

以下本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

製造例

(グレーズ用ペーストの製造)

表1に示す組成の8種のガラス質成分(1)～(8)に、Fe₂O₃ 4.5質量%、Cr₂O₃ 2.8質量%及びCoO 2.7質量%からなる黒色無機顔料をガラス質成分100質量部に対して表2～7に示す割合で配合し、常法により溶剤及び有機質ビヒクルを添加混合してそれぞれグレーズ用ペーストを調製した。尚、ガラス質成分(1)はZrO₂が0質量%、ガラス質成分(2)はZrO₂が10質量%、ガラス質成分(3)はZrO₂が13質量%、ガラス質成分(4)はZrO₂が15質量%、ガラス質成分(5)はZrO₂が17.5質量%、ガラス質成分(6)はZrO₂が20質量%、ガラス質成分(7)はZrO₂が22質量%、ガラス質成分(8)はZrO₂が30質量%の例である。

【0016】

実施例1～13、比較例1～24

製造例で調製した各々のグレーズ用ペーストを、厚さ0.32 mm、純度約96%のアルミナセラミック基板上に、常法によりスクリーン印刷し、乾燥し、1300で30分

10

20

30

40

50

間焼成することによって、膜厚約 $70\ \mu\text{m}$ のグレーズ層を有する集合絶縁基板を作製した。なお、それぞれのグレーズ層は、焼成により、ガラス質と黒色無機材料とが略原料の配合割合で含まれるものであった。更に、得られたそれぞれのグレーズ層のガラス軟化点は $936 \sim 956$ 、ガラス転移点は $790 \sim 810$ 、熱膨張係数は $7.3 \times 10^{-6} \sim 7.9 \times 10^{-6}$ の範囲のものであった。

次いで、日本電気社製 YAG レーザー発振器 SL116E を備えた SL411B のレーザースクライパー装置を用いて、出力 11.5 W 、周波数 20 KHz 、スピード 100 m m / 秒 で、それぞれの集合絶縁基板に対し、グレーズ層上に同一条件で 3 回スキャンを行ない格子状の縦横分割溝を形成した。

【0017】

得られた分割溝を有する集合絶縁基板に対して以下に示す評価を行なった。結果を表 2 ～ 7 に示す。

< 分割溝周辺におけるバリ、クラックの発生評価 >

分割溝に沿って分割した後に生じる、微小な凸状突起をバリ、グレーズ層の微小なヒビをクラックと言い、それぞれの未発生率が 90% 以上を $\circ$ 、 90% 未満 70% 以上を $\sim$ 、 70% 未満を $\times$ とした。

< グレーズ層の表面粗さ及びうねり評価 >

(株)東京精密製の表面粗さ計(サーフコム 202B)を用いて測定した。表面粗さの評価は、グレーズ層の表面粗さが $0.02\ \mu\text{m}$ 未満を $\sim$ 、 $0.03\ \mu\text{m}$ 未満であったものを $\circ$ 、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 未満であったものを $\sim$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 以上のものを $\times$ とした。

うねり評価は、グレーズ層表面うねりが、 $0.2\text{ mm} / 45\text{ mm}$ 以下のものを $\circ$ 、 $0.2\text{ mm} / 45\text{ mm}$ 以上 $0.3\text{ mm} / 45\text{ mm}$ 未満のものを $\sim$ 、 $0.3\text{ mm} / 45\text{ mm}$ 以上のものを $\times$ とした。

< 分割溝評価 >

分割溝評価は、グレーズ層面に形成された分割溝の平均深さが 0.1 mm 以上 0.2 mm 未満に達したものを $\circ$ 、 0.05 mm 以上 0.1 mm 未満、 0.2 mm 以上 0.25 mm 未満を $\sim$ 、 0.05 mm 未満と 0.25 mm 以上のものを $\times$ とした。尚、 $\circ$ のうち 0.1 mm 以上 0.15 mm 未満のものを $\sim$ とした。

【0018】

【表 1】

	SiO ₂ (質量%)	BaO (質量%)	CaO (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	ZrO ₂ (質量%)
ガラス質成分(1)	42.0	26.5	10.5	21.0	0
ガラス質成分(2)	42.0	26.5	10.5	11.0	10
ガラス質成分(3)	42.0	26.5	10.5	8.0	13
ガラス質成分(4)	42.0	26.5	10.5	6.0	15
ガラス質成分(5)	42.0	26.5	10.5	3.5	17.5
ガラス質成分(6)	42.0	26.5	10.5	1.0	20
ガラス質成分(7)	42.0	26.5	9.5	0	22
ガラス質成分(8)	42.0	26.5	1.5	0	30

【0019】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
黒色顔料の割合 ¹⁾	5.0	7.5	10.5	12.5	5.0	7.5	10.5	12.5
ガラス質成分の種類	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)
評価	バリ	×	×	×	△	○	○	○
	クラック	×	×	×	△	△	△	△
	表面粗さ	○	○	○	○	○	○	×
	分割溝	×	△	○	○	◎	◎	◎
	うねり	○	○	○	○	○	○	○

1) ガラス質成分 100 質量部に対する割合(単位は質量部)

10

【 0 0 2 0 】

【表 3】

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
黒色顔料の割合 ¹⁾	5.0	7.5	10.5	12.5
ガラス質成分の種類	(3)	(3)	(3)	(3)
評価	バリ	○	○	○
	クラック	△	△	○
	表面粗さ	○	○	△
	分割溝	○	◎	◎
	うねり	○	○	○

1) ガラス質成分 100 質量部に対する割合(単位は質量部)

20

【 0 0 2 1 】

【表 4】

	比較例 13	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 14
黒色顔料の割合 ¹⁾	5.0	7.0	7.5	10.0	10.5	12.0	12.5
ガラス質成分の種類	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)	(4)
評価	バリ	○	○	○	○	○	○
	クラック	△	○	○	○	○	○
	表面粗さ	○	○	○	○	○	×
	分割溝	○	◎	◎	◎	◎	○
	うねり	○	○	○	○	○	○

1) ガラス質成分 100 質量部に対する割合(単位は質量部)

30

40

【 0 0 2 2 】

【表 5】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8
黒色顔料の割合 ¹⁾		10.5	12.0	12.5
ガラス質成分の種類		(5)	(5)	(5)
評価	バリ	○	○	○
	クラック	○	○	○
	表面粗さ	○	○	○
	分割溝	◎	◎	◎
	うねり	○	○	○

1) ガラス質成分 100 質量部に対する割合(単位は質量部)

10

【 0 0 2 3 】

【表 6】

		比較例 15	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 16
黒色顔料の割合 ¹⁾		5.0	7.0	7.5	10.0	10.5	12.0	12.5
ガラス質成分の種類		(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)	(6)
評価	バリ	○	○	○	○	○	○	○
	クラック	△	○	○	○	○	○	○
	表面粗さ	○	○	○	○	○	○	×
	分割溝	○	◎	◎	○	○	○	○
	うねり	○	○	○	○	○	○	○

1) ガラス質成分 100 質量部に対する割合(単位は質量部)

20

【 0 0 2 4 】

【表 7】

		比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	比較例 24
黒色顔料の割合 ¹⁾		5.0	7.5	10.5	12.5	5.0	7.5	10.5	12.5
ガラス質成分の種類		(7)	(7)	(7)	(7)	(8)	(8)	(8)	(8)
評価	バリ	○	○	○	○	○	○	○	○
	クラック	△	△	○	○	○	○	○	○
	表面粗さ	○	○	△	×	×	×	×	×
	分割溝	○	◎	○	○	○	◎	○	○
	うねり	○	○	○	○	×	×	×	×

1) ガラス質成分 100 質量部に対する割合(単位は質量部)

30