



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101990522 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 200980112902. 1

C03C 8/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 04. 17

C03C 8/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01B 1/14 (2006. 01)

61/046, 282 2008. 04. 18 US

H01C 7/00 (2006. 01)

12/425, 048 2009. 04. 16 US

H01C 17/065 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 10. 08

EP 0132810 A1, 1985. 02. 13, 摘要, 第 10 页第 19-23 行, 权利要求 1.

(86) PCT国际申请的申请数据

WO 93/23855 A1, 1993. 11. 25, 摘要, 第 10 页第 21 行 - 第 15 页第 25 行, 表 1.

PCT/US2009/040960 2009. 04. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

US 5474711 A, 1995. 12. 12, 摘要, 第 1 栏第 30 行 - 第 8 栏第 29 行.

W02009/129463 EN 2009. 10. 22

CN 1744239 A, 2006. 03. 08, 说明书第 2 页第 9 行 - 第 5 页第 20 行, 实施例.

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

US 5534194 A, 1996. 07. 09, 摘要, 第 5 栏第 13 行 - 26 行, 表 3, 实施例, 权利要求 2.

地址 美国特拉华州

WO 99/63553 A1, 1999. 12. 09, 第 3 页第 21 行 - 第 8 页第 10 行, 实施.

(72) 发明人 M·H·拉布兰切 K·W·杭

A·T·沃克 緒方裕子

JP 2005-244115 A, 2005. 09. 08, 摘要, 第 8, 34 段.

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 朱黎明

审查员 李莲莲

(51) Int. Cl.

C03C 8/02 (2006. 01)

C03C 8/04 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

具有氧化钨的无铅电阻器组合物

酸盐玻璃组合物中。通过由所述浆料组合物制成的电阻器得到了 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 范围内的 TCR 值以及 $100\ \Omega/\text{平方}$ 至 $10\text{M}\ \Omega/\text{平方}$ 的 R 值。

(57) 摘要

本发明公开了一种包括分散在有机载体中的电阻器组合物的、基本上不含铅的厚膜电阻器浆料组合物。所述电阻器组合物包含 (a) RuO_2 导电材料; (b) 选自 CuO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 以及它们的组合的 α -氧化物; (c) 具有以下组分的硼硅酸盐玻璃组合物: (i) B_2O_3 , (ii) SiO_2 , (iii) 选自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 、 MgO 以及它们的组合的 δ -氧化物, 以及任选地包括 (iv) P_2O_5 、(v) ZrO_2 和 (vi) Al_2O_3 中的任何一种。所述 CuO α -氧化物和 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 β -氧化物以及它们的组合单独地存在于所述浆料组合物中, 或存在于所述硼硅酸盐玻璃组合物中, 或存在于上述两者中。所述 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O α -氧化物以及它们的组合存在于所述硼硅

1. 一种包括分散在有机载体中的电阻器组合物的、基本上不含铅的厚膜电阻器浆料组合物,所述电阻器组合物包含:

(a) RuO_2 导电材料;

(b) 选自 CuO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 以及它们的组合的 α -氧化物;

(c) 硼硅酸盐玻璃组合物,所述硼硅酸盐玻璃组合物包含:(i) B_2O_3 , (ii) SiO_2 , (iii) 选自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 、 MgO 以及它们的组合的 δ -氧化物,以及任选地包括 (iv) P_2O_5 、(v) ZrO_2 和 (vi) Al_2O_3 中的任何一种,

并且当所述 CuO 选为 α -氧化物时,它可单独地存在于所述浆料组合物中,或存在于所述硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中,当所述 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 以及它们的组合选为 α -氧化物时,其存在于所述硼硅酸盐玻璃组合物中;以及

(d) 选自 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合或前体的 β -氧化物;

其中所述 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合或前体的 β -氧化物单独地存在于所述浆料组合物中。

2. 根据权利要求1的组合物,其中所述电阻器浆料具有30-80重量%的电阻器组合物,以及70-20重量%的有机载体,其中所述电阻器组合物包含5至30重量%的 RuO_2 导电材料、50-92重量%的 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加 β -氧化物、以及0-30重量%的陶瓷填料,所述陶瓷填料选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZrSiO_4 以及它们的混合物。

3. 根据权利要求2的组合物,其中所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加 β -氧化物包含按所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加 β -氧化物的重量计:

作为 α -氧化物0.1-14重量%的所述 CuO 和/或0.1-12重量%的总的所述 Na_2O 加所述 K_2O 加所述 Li_2O :

作为硼硅酸盐玻璃组合物10-60重量%的 SiO_2 、5-40重量%的 B_2O_3 、10-45重量%的 δ -氧化物、0-20重量%的 Al_2O_3 、0-5重量%的 ZrO_2 和0-15重量%的 P_2O_5 ;和

作为 β -氧化物0.4-8重量%的总的所述 TiO_2 加所述 Ta_2O_5 加所述 Nb_2O_5 。

4. 根据权利要求3的组合物,其中所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加 β -氧化物包含按所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加 β -氧化物的重量计:

作为 α -氧化物0.3-8重量%的所述 CuO 和/或1-8重量%的总的所述 Na_2O 加所述 K_2O 加所述 Li_2O 。

5. 根据权利要求3的组合物,其中所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃加 β -氧化物包含按所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃加 β -氧化物的重量计:

作为 α -氧化物0.3-8重量%的所述 CuO 。

6. 根据权利要求3的组合物,其中所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃加 β -氧化物包含按所述 α -氧化物加硼硅酸盐玻璃加 β -氧化物的重量计:

作为 α -氧化物4-11重量%的所述 Na_2O 和/或0.4-2重量%的所述 K_2O 和/或0.1-2.0重量%的所述 Li_2O 。

7. 根据权利要求1的组合物,其中所述 CuO 或其前体单独地添加到所述电阻器浆料中,而不是掺入到所述硼硅酸盐玻璃组合物中。

8. 根据权利要求1的组合物,其中所述 CuO 或其前体以及所述选自 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合或前体的 β -氧化物单独地添加到所述电阻器浆料中,而不是掺入到所述

硼硅酸盐玻璃组合物中。

9. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述 β -氧化物包含 Ta_2O_5 。

10. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述硼硅酸盐玻璃组合物包含按所述硼硅酸盐玻璃组合物的重量计:(i)5-15 重量%的 B_2O_3 , (ii)40-55 重量%的 SiO_2 , (iii)15-35 重量%的 δ -氧化物,所述 δ -氧化物选自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 、以及它们的组合,并且其中所述 CuO α -氧化物为 2-8 重量%,所述 Ta_2O_5 β -氧化物为 2-8%,并且所述 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O α -氧化物以及它们的组合为 1-8 重量%,以及任选地包括 (v) ZrO_2 0-6 重量%和 (vi) 0-8 重量% Al_2O_3 中的任何一种。

11. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述 CuO 与所述 β -氧化物的比率 $[CuO/(TiO_2+Ta_2O_5+Nb_2O_5)]$ 为 0 至 3,其中所述 β -氧化物选自 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合或前体。

12. 一种由基本上不含铅的厚膜电阻器浆料组合物形成的厚膜电阻器,所述浆料组合物包括分散在有机载体中的电阻器组合物,所述电阻器组合物包含:

(e) RuO_2 导电材料;

(f) α -氧化物,所述 α -氧化物选自 CuO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 以及它们的组合;

(g) 硼硅酸盐玻璃组合物,所述硼硅酸盐玻璃组合物包含:(i) B_2O_3 , (ii) SiO_2 , (iii) δ -氧化物,所述 δ -氧化物选自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 、 MgO 以及它们的组合,以及任选地包括 (iv) P_2O_5 、(v) ZrO_2 和 (vi) Al_2O_3 中的任何一种,当所述 CuO 选为 α -氧化物时,它可单独地存在于所述浆料组合物中,或存在于所述硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中,当所述 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 以及它们的组合选为 α -氧化物时,其存在于所述硼硅酸盐玻璃组合物中;以及

(h) β -氧化物,所述 β -氧化物选自 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合或前体;

其中所述 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 β -氧化物以及它们的组合或前体单独地存在于所述浆料组合物中。

13. 根据权利要求 12 的厚膜电阻器,所述厚膜电阻器具有 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 范围内的 TCR。

14. 根据权利要求 12 的厚膜电阻器,所述厚膜电阻器具有 $100\ \Omega/\text{平方}$ 至 $10\text{M}\ \Omega/\text{平方}$ 的 R 值。

具有氧化钽的无铅电阻器组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及基本上无铅的、可用于制造厚膜电阻器的组合物,并且具体地讲涉及使用氧化钽作为导电组分的组合物以及由其制造的电阻器。

[0002] 发明背景

[0003] 经配制的陶瓷电阻器组合物广泛用于厚膜电阻器电子部件、厚膜混合电路等。这些组合物可用于制备电阻厚膜,方法是将组合物印刷到在绝缘基板的表面上形成的导线分布图或其他电极上,然后焙烧印刷物以形成电阻器。

[0004] 通过将导电组分和无机粘合剂分散在有机介质(载体)中来制备厚膜电阻器组合物。可通过许多已知的方法将导电组分(例如氧化钽)、无机基质材料(例如无机玻璃)、以及有机介质组分混合并沉积在基板上。沉积层与基板融合后,无机和导电组分的选择将在很大程度上决定厚膜电阻器的电性质。无机粘合剂包括玻璃,在保持厚膜的完整性并将其与基板粘合方面起着重要作用。有机介质为分散介质,其将影响组合物的应用特性,尤其是流变学特性。

[0005] 传统的厚膜电阻器依赖于使用含铅玻璃。此外,通常在电阻器中采用薄膜电阻率为至少 1000 欧姆/平方,尤其是 10,000 欧姆/平方和更高的钽酸铅(PbRuO_3)导电性氧化物。另一方面,铅在商业产品中的使用引起不断增加的环境问题,因此期望一种高质量的无铅电阻器系统。

[0006] 授予 Tanaka 等人的美国专利 7,481,953 采用了一种方法,该方法的重点在于将 BaTiO_3 和 Ag 添加到基于 CaO 的玻璃组合物以及含钽导电材料中,以形成基本上无铅的电阻器组合物。

[0007] 授予 Hormadaly 的共同转让的美国专利 5,491,118 公开了一种适用于电阻器和热敏电阻器的无镉无铅厚膜组合物。该组合物使用了提供高负值 TCR 的含 Bi_2O_3 玻璃。Hormadaly 还公开了,考虑到 TCR 促进剂 MgO 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 对所得浆料的电阻以及稳定性的有害影响,应避免使用这类 TCR 促进剂。

[0008] 因此,当制备基本上无铅的电阻器时,难点在于提供必须对基本上无铅的导电性氧化物有效的新型玻璃化学。由于不能使用钽酸铅,因此开发电阻值高于约 1000 欧姆/平方的、基本上无铅的系统尤其困难。

[0009] 困难不仅在于上述电阻,而且还包括将电阻温度系数(TCR)维持在 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内。通常需报告热 TCR(HTCR)和冷 TCR(CTCR),其中通常在介于室温和 125°C 之间测量 HTCR,而在介于室温和 -55°C 之间测量 CTCR。从电阻器中消除 Pb 需要新型玻璃化学以分别或同时地控制电阻率和 TCR。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了基本上无铅的电阻器浆料以及电阻器,它们具有对基本上无铅的导电性氧化物有效的新型玻璃化学。本发明还提供了基本上无铅的、电阻值高于约 1000 欧姆/平方的系统。本发明还提供了基本上无铅的、电阻温度系数(TCR)在 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 内的电阻器浆料以及电阻器。此外,本发明提供了 TCR 值在 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 内并且电阻值高于约 1000

欧姆 / 平方的组合。

[0012] 在本发明的实施方案中,提供了基本上无铅的厚膜电阻器浆料组合物,其包括分散在有机载体中的电阻器组合物,该电阻器组合物包含:RuO₂ 导电材料;α-氧化物,其选自CuO、Na₂O、K₂O、Li₂O以及它们的组合;硼硅酸盐玻璃组合物,其包含:(i)B₂O₃, (ii)SiO₂, (iii)δ-氧化物,其选自BaO、CaO、ZnO、SrO、MgO以及它们的组合,以及任选地包括(iv)P₂O₅、(v)ZrO₂和(vi)Al₂O₃中的任何一种,并且其中所述CuO α-氧化物单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中,并且其中所述Na₂O、K₂O、Li₂O α-氧化物以及它们的组合存在于硼硅酸盐玻璃组合物中;以及β-氧化物,其选自TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅以及它们的组合;其中所述TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅ β-氧化物以及它们的组合单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中。

[0013] 在本发明的其他实施方案中提供了一种组合物,其中电阻器浆料具有30至80重量%的电阻器组合物和70至20重量%的有机载体,其中导电性组合物包含约5重量%至约30重量%的RuO₂导电材料,50-92重量%的α-氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加β-氧化物,以及0-30%的陶瓷填料,而陶瓷填料选自SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、ZrSiO₄以及它们的组合。

[0014] α-氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加β-氧化物可包含按所述α-氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物的重量计:作为α-氧化物0.1-14重量%或0.3-8重量%的所述CuO和/或0.1-12重量%或1-8重量%的总的所述Na₂O加所述K₂O加所述Li₂O;作为硼硅酸盐玻璃组合物的10-60重量%的SiO₂、5-40重量%的B₂O₃、10-45重量%的δ-氧化物、0-20重量%的Al₂O₃、0-5重量%的ZrO₂和0-15重量%的P₂O₅;以及作为β-氧化物0.4至8重量%的总的所述TiO₂加所述Ta₂O₅加所述Nb₂O₅;前提条件是,如上所述,CuO α-氧化物和β-氧化物单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中;并且还要求所有α-氧化物Na₂O、K₂O和Li₂O均存在于硼硅酸盐玻璃中。

[0015] 在本发明的一些实施方案中,α-氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加β-氧化物包含α-氧化物加硼硅酸盐玻璃组合物加β-氧化物的重量计:作为α-氧化物4-11重量%的所述Na₂O和/或0.4-2重量%的所述K₂O和/或0.1-2.0重量%的所述Li₂O。

[0016] 在本发明的其他实施方案中,所述CuO与所述β-氧化物的比率[CuO/(TiO₂+Ta₂O₅+Nb₂O₅)]为约0至约3,其中所述β-氧化物选自TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅以及它们的组合或前体。

[0017] 本发明还提供了由基本上不含铅的厚膜电阻器浆料组合物形成的厚膜电阻器,所述厚膜电阻器浆料组合物包括分散在有机载体中的电阻器组合物,所述电阻器组合物包含:RuO₂导电材料;α-氧化物,其选自CuO、Na₂O、K₂O、Li₂O以及它们的组合;硼硅酸盐玻璃组合物,其包含:(i)B₂O₃, (ii)SiO₂, (iii)δ-氧化物,其选自BaO、CaO、ZnO、SrO、MgO以及它们的组合,以及任选地包括(iv)P₂O₅、(v)ZrO₂和(vi)Al₂O₃中的任何一种,并且其中所述CuO α-氧化物单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中,并且其中所述Na₂O、K₂O、Li₂O α-氧化物以及它们的组合存在于硼硅酸盐玻璃组合物中;以及β-氧化物,其选自TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅以及它们的组合;其中所述TiO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅ β-氧化物以及它们的组合单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中。

[0018] 根据本发明所述的厚膜电阻器可具有+/-100ppm范围内的TCR值,每平方约100Ω

至约 $10\text{M}\Omega$ 或每平方约 1000Ω 至 $500,000\Omega$ 的 R 值,或同时具有这样的 TCR 和电阻值。

[0019] 发明详述

[0020] 定义

[0021] 根据本发明,定义了某些氧化物组群,以及将它们结合到根据本发明的浆料组合物中的方式。将 α -氧化物定义为来自 CuO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 以及它们的组合的组群。 CuO α -氧化物单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中。 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O α -氧化物以及它们的组合存在于硼硅酸盐玻璃组合物中。将 δ -氧化物定义为来自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 、 MgO 以及它们的组合的组群。 δ -氧化物存在于硼硅酸盐玻璃组合物中。将 β -氧化物定义为来自 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合的组群。 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 β -氧化物以及它们的组合单独地存在于浆料组合物中,或存在于硼硅酸盐玻璃组合物中,或存在于上述两者中。

[0022] 注意,在本发明中,术语“基本上不含铅”表示不包含任何含量高于杂质水平的铅。而可以包含杂质水平(例如在玻璃组合物中,含量为 0.05 重量%或更低)的铅。在根据本发明的玻璃中,或在其他由电阻器浆料形成的组成元件和电阻器中,有时会包含极低量的铅作为不可避免的杂质。

[0023] 玻璃组合物

[0024] 在表 1 中,列出了根据本发明的一系列玻璃组合物,这些玻璃组合物可作为示例性玻璃材料用于根据本发明的浆料配方以获得所需的电阻器性能特性。这些玻璃材料可用作一种或多种玻璃组合物的混合物。任选地,可能需要少量添加多种氧化物的一种以得到适于获得根据本发明的浆料组合物的最终组合物,该浆料组合物包含在有机介质中配制的导电材料(例如氧化钨)、最终玻璃混合物、添加的氧化物、和氧化化合物以形成适于涂覆到基板上的浆料。

[0025]

表 1: 玻璃组合物实例:

[illegible]

[0026] 当将玻璃、导电性氧化物、添加的氧化物、和任选的氧化化合物配制成浆料,然后印刷并干燥以在合适的具有端接导体垫的基板上形成薄层,接着将层进行热处理时,期望

由此得到称为“厚膜电阻器”的电阻层。

[0027] 在铂铑合金坩埚中,在 1350-1550℃ 的温度范围内熔融玻璃。批料为除碱和碱土氧化物组分外的氧化物材料,它们以其各自的碳酸盐形式成批。熔融前,将批料称重并彻底混合。以经过预反应的磷酸盐化合物(例如 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaP_2O_6 、或 BP_2O_4) 的形式添加五氧化二磷;然而,具体的选择并不限于这些实例。以硼酸酐的形式添加硼。使用无定形二氧化硅作为 SiO_2 的来源。将玻璃熔融 1 至 4 小时、搅拌并淬火。将玻璃在水中或通过金属滚筒淬火。然后将玻璃在水中使用时使用 1/2" 氧化锆圆柱体介质球磨成 5 至 7 微米的粉末。将玻璃浆液经 325 目筛网过筛以除去可能存在的筛上粒。浆液经 100℃ 干燥,然后再次在水中磨制,使得最终 d_{50} 值为约 1 至 2 微米。接着将经干燥的玻璃粉在 175℃ 下烘烤,然后即可用于电阻器配方。此干燥步骤用于除去表面水分。

[0028] 浆料配方

[0029] 通常,电阻器浆料由分散在有机介质中的导电颗粒、玻璃粉、和任选的添加剂构成以形成可丝网印刷的浆料。制备这样的浆料的工序在本领域中是已知的。使用作为导电材料的 RuO_2 以及来自表 1 的玻璃组合物,当导电材料在厚膜浆料中的含量介于约 4 至 18 重量%时,可得到介于 1 千欧姆/平方和 500 千欧姆/平方之间的电阻。在本发明的实施方案中,浆料包含 60 重量%的导电材料以及来自表 1 的玻璃组合物。

[0030] RuO_2 为具有 10 至 70 m^2/g 表面积 of 的细粉,在本发明的某些实施方案中使用高于 20 m^2/g 的表面积。在本发明的其他实施方案中,导电材料可基本上由 RuO_2 组成。

[0031] 无机组分通过机械混合的方式与有机介质混合以形成称为“浆料”的粘稠组合物,该组合物具有适用于丝网印刷的稠度和流变学性质。可将多种惰性粘稠材料用作有机介质。有机介质为可使得无机组分能够以适当的稳定度在其中分散的材料。介质的流变学性质应使得能赋予组合物良好的应用特性,包括:固体的稳定分散、适合于丝网印刷的粘度和触变性、基板与浆料固体的合适的可润湿性、良好的干燥速率、以及良好的焙烧特性。在本发明的厚膜组合物中使用的有机介质可以为非水性惰性液体。可使用多种有机介质中的任何一种,其可以包含或不含增稠剂、稳定剂、和/或其他常用添加剂。有机介质通常为一种或多种聚合物在一种或多种溶剂中的溶液。此外,少量添加剂例如表面活性剂可以为有机介质的一部分。最常用于该用途的聚合物为乙基纤维素。聚合物的其他实例包括乙基羟乙基纤维素、木松香、乙基纤维素和酚醛树脂的混合物、低级醇的聚甲基丙烯酸酯,也可使用乙二醇单乙酸酯的单丁基醚。存在于厚膜组合物中的最广泛使用的溶剂为酯醇和萘烯,例如 α - 或 β -萘品醇或它们与其他溶剂例如煤油、邻苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇醋酸酯、己二醇和高沸点醇以及醇酯的混合物。此外,在介质中可包含挥发性液体以促进在施加到基板上后快速硬化。适用于 RuO_2 基电阻器的表面活性剂包括大豆卵磷脂和碱性磷酸盐。对这些溶剂和其他溶剂的各种组合进行配制以达到所需的粘度和挥发性要求。除非特别注明,否则在本发明的实施例中都使用萘品醇加乙基纤维素载体。

[0032] 厚膜组合物中的有机介质与分散体中的无机组分的比率取决于施加浆料的方法和所用有机介质的类型,以及通过丝网印刷实现的所需印刷厚度。通常,分散体将包含 40-80 重量%的无机组分和 60-20 重量%的有机介质。

[0033] 通过离心混合,用有机介质将粉末润湿。实施例为 50 克的批量,并使用 Thinky 搅拌机 (Laguna Hills, CA)。可使用叶轮式搅拌器来混合较大体积的浆料。粉末颗粒的

最终分散通过使用三辊研磨机例如 Ross (Hauppauge, NY) 三辊研磨机 (落地式, 配有 4 英寸 [10.16cm] 直径 × 8 英寸 [20.32cm] 长度的辊) 完成。使用介于 100 和 300Pa-s 之间的最终浆料粘度进行丝网印刷 (采用配备 #14 转子和 6R 杯的 Brookfield HBT 粘度计 [Middleboro, MA] 在 10rpm 的转速和 25°C 的温度下测量)。有时, 通过用 Thinky 搅拌机或在玻璃表面上事先混合辊磨后的组合物以制备较小的样品。使用自动丝网印刷机 (例如得自 Engineering Technical Products (Sommerville, NJ) 的那些丝网印刷机) 完成丝网印刷。使用 400 目不锈钢丝网来印刷具有约 12 至 17 微米范围内的干厚度的 0.5 × 0.5mm 电阻器。将电阻器印刷在 1 英寸 (2.54cm) 见方的 96% 氧化铝基板上。基板厚度为 25 密耳 (0.635mm), 由 CoorsTek (Golden, CO) 制造。将电阻器印刷在之前已在 850°C 下焙烧过的 Ag 厚膜端子图案上。使用推荐的 30 分钟焙烧温度分布 (其中在峰值焙烧温度下 10 分钟) 焙烧杜邦的无铅 Ag/Pt LF171 端子 (DuPont MicroCircuit Materials, Research Triangle Park, NC)。也使用 30 分钟焙烧温度分布 (其中在峰值温度下 10 分钟) 在 850°C 下焙烧电阻器。使用具有 233.5 英寸 (593.1cm) 带长度的 Lindberg 800 型 (Riverside, MI) 10 区带式炉进行所有焙烧操作。

[0034] 使用两点探针法在 -55°C、25°C、和 125°C 下测量电阻。使用 Keithley 2000 万用表和 Keithley 224 程控电流源 (Cleveland, OH) 进行测量。使用 S & A Engineering 4220AQ 热试验室

[0035] (Scottsdale, AZ) 达到三种测量温度。以电阻 / 平方记录 25°C 下的数据。将 CTCR 定义为 $[(R_{25^{\circ}\text{C}} - R_{-55^{\circ}\text{C}}) / (\Delta T \times R_{25^{\circ}\text{C}})] \times 1,000,000$ 。将 HTCR 定义为 $[(R_{125^{\circ}\text{C}} - R_{25^{\circ}\text{C}}) / (\Delta T \times R_{25^{\circ}\text{C}})] \times 1,000,000$ 。HTCR 和 CTCR 的单位均为 ppm/°C。

[0036]

实施例
表 2: 电阻器浆料配方:

玻璃 编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	RuO ₂	CuO	添加剂			填料			无定 形	有机 物
	实验																Ta ₂ O ₅	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	ZrSiO ₄	SiO ₂	
实施例 编号 1						5.96			40.17						13.87									40.00
实施例 编号 2										43.00					17.00									40.00
实施例 编号 3									37.94						15.00	3.53			3.53					40.00
实施例 编号 4									39.54						14.52	2.97		2.97						40.00
实施例 编号 5				14.50					36.50						9.00									40.00
实施例 编号 6					51.00										9.00									40.00
实施例 编号 7									39.80						10.00	7.00	3.20							40.00
实施例 编号 8									50.64						9.06		0.30							40.00
实施例 编号 9				25.50					25.50						9.00									40.00
实施例 编号 10				16.94					16.94						12.00									40.00

[0037]

[illegible]

表 3: 配制的组合物 (不包含导电氧化物、填料和有机物; 包含玻璃和 CuO 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 添加剂)

[0038]

[0039]

实验	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	CaO	ZnO	CuO	BaO	MgO	Nb ₂ O ₅	Na ₂ O	Li ₂ O	Ta ₂ O ₅	SrO	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O	FeO
实施例编号 1	11.64	13.73		18.28	2.83	29.28	0.30			2.28	4.70	1.51		3.49	11.95			
实施例编号 2	49.00	5.30		5.84		11.71	5.72	7.36			4.95		5.30	3.31			1.51	
实施例编号 3	10.77	13.30		15.32	2.74	21.22	7.84			7.84	4.55	1.46		3.38	11.57			
实施例编号 4	11.11	13.71		15.80	2.83	21.89	6.52				4.69	1.51		3.48	11.93	6.52		
实施例编号 5	23.83	12.09		14.66	2.33	21.33	1.62	2.08			5.26	1.24	1.50	3.81	9.82		0.43	
实施例编号 6	58.30			6.04		14.66	6.65	0.00		10.87						3.47		
实施例编号 7	10.17	12.55		14.46	2.59	20.04	14.00			4.29	1.38		6.40	3.19	10.92			
实施例编号 8	12.70	15.68		18.06	3.23	25.02				5.36	1.72		0.59	3.98	13.64			
实施例编号 9	32.22	9.31		12.00	1.63	18.41	2.85	3.66		5.16	0.87		2.64	3.65	6.86		0.75	
实施例编号 10	42.04	8.75		11.41	5.41	13.00	2.01	2.58	0.03	4.28	0.61		1.86	2.58	4.84	0.03	0.55	0.02
实施例编号 11	31.13	9.28	1.45	11.95	1.63	18.33	2.81	3.61		5.13	0.87		2.60	3.63	6.86		0.74	
实施例编号 12	50.19	4.19		5.83	0.00	11.69	5.71	7.34		4.95	0.00		5.29	3.31	0.00		1.50	
实施例编号 13	32.22	9.31		12.00	1.63	18.41	2.85	3.66		5.16	0.87		2.64	3.65	6.86		0.75	
实施例编号 14	32.22	9.31		12.00	1.63	18.41	2.85	3.66		5.16	0.87		2.64	3.65	6.86		0.75	
实施例编号 15	32.22	9.31		12.00	1.63	18.41	2.85	3.66		5.16	0.87		2.64	3.65	6.86		0.75	
实施例编号 16	16.72		2.97	37.89			0.30	37.10	4.25				0.76					
实施例编号 17	37.43	3.51	0.90	15.11	0.88	12.46	5.17	10.78		5.68			4.33	2.58			1.18	

实施例编号	19.11	0.25	2.75	36.12	1.01	0.50	35.01	3.94	0.43	0.46	0.29	0.13		
18														
实施例编号	29.16	9.14		11.65	1.63	17.72	2.79	8.39	3.02	0.87	2.33	5.78	6.86	0.66
19														
比较实施例														
实施例编号	67.00	4.00		0.30	5.00		6.00	0.10	6.00	0.60	5.00		6.00	
20														
实施例编号	12.48	13.74	0.31	17.42	3.06	23.39	7.84	0.13	5.23	1.46	3.38	11.57		
21														
实施例编号	13.48	14.98	0.31	18.84	3.31	25.36		0.13	5.65	1.60	3.69	12.65		
22														

表 3 中提供的氧化物组合物由表 2 中详列的配方计算而得。这些计算表示氧化物组分的总化学含量，这些氧化物组分衍生自在配制时结合到电阻器中的玻璃和添加剂材料。

表 4: 通过氧化物组群配制的组合物 (不包含导电氧化物、填料和有机物; 包含玻璃和 CuO、Ta₂O₅、Nb₂O₅ 和 TiO₂ 添加剂)

实施例	CuO	碱	CuO + 碱	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ 玻璃 中的	SiO ₂ 玻璃 中的	(Ba+Ca+Zn +Sr+Mg) 氧化物	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	(Ta+Ti+Nb) 氧化物
实施例编号 1	0.30	6.21	6.51	18.28	13.73	11.64	35.60		2.28		2.28
实施例编号 2	5.72	6.46	12.18	5.84	5.30	49.00	22.38	5.30			5.30

[0040]

实施例编号 3	7.84	6.01	13.85	15.32	13.30	10.77	27.34		7.84		7.84
实施例编号 4	6.52	6.20	12.72	15.80	13.71	11.11	28.20			6.52	6.52
实施例编号 5	1.62	6.93	8.55	14.66	12.09	23.83	29.55	1.50			1.50
实施例编号 6	6.65	10.87	17.53	6.04		58.30	14.66			3.47	3.47
实施例编号 7	14.00	5.67	19.67	14.46	12.55	10.17	25.82	6.40			6.40
实施例编号 8		7.08	7.08	18.06	15.68	12.70	32.24	0.59			0.59
实施例编号 9	2.85	6.78	9.63	12.00	9.31	32.22	27.36	2.64			2.64
实施例编号 10	2.01	5.44	7.45	11.41	8.75	42.04	23.60	1.86		0.03	1.90
实施例编号 11	2.81	6.73	9.54	11.95	9.28	31.13	27.19	2.60			2.60
实施例编号 12	5.71	6.45	12.16	5.83	4.19	50.19	22.33	5.29			5.29
实施例编号 13	2.85	6.78	9.63	12.00	9.31	32.22	27.36	2.64			2.64
实施例编号 14	2.85	6.78	9.63	12.00	9.31	32.22	27.36	2.64			2.64
实施例编号 15	2.85	6.78	9.63	12.00	9.31	32.22	27.36	2.64			2.64
实施例编号 16	0.30		0.30	37.89		16.72	41.36	0.76			0.76
实施例编号 17	5.17	6.86	12.03	15.11	3.51	37.43	26.70	4.33			4.33
实施例编号 18	0.50	0.56	1.06	36.12	0.25	19.11	40.26	0.46			0.46
实施例编号 19	2.79	4.55	7.34	11.65	9.14	29.16	33.53	2.33			2.33
比较实施例											
实施例编号 20		12.60	12.60		4.00	67.00	16.40				
实施例编号 21	7.84	6.69	14.53	17.42	13.74	12.48	29.95				
实施例编号 22		7.25	7.25	18.84	14.98	13.48	32.49				

[0041] 表 4. (续)

[0042]

实施例	CuO/(Ta + Ti + Nb 氧化物) 比率	RuO ₂ /(玻璃 + 氧化物 + 填料 + RuO ₂) 比率	填料类型	填料/(玻璃 + 氧化物 + 填料 + RuO ₂) 比率
实施例编号 1	0.13	0.231		
实施例编号 2	1.08	0.283		
实施例编号 3	1.00	0.250		
实施例编号 4	1.00	0.242		
实施例编号 5	1.08	0.150		
实施例编号 6	1.91	0.150		
实施例编号 7	2.19	0.167		
实施例编号 8	0.00	0.151		
实施例编号 9	1.08	0.150		
实施例编号 10	1.06	0.200		
实施例编号 11	1.08	0.150		
实施例编号 12	1.08	0.167	Al ₂ O ₃	0.109
实施例编号 13	1.08	0.150	SiO ₂	0.150
实施例编号 14	1.08	0.175	ZrSiO ₄	0.227
实施例编号 15	1.08	0.158	ZrO ₂	0.264
实施例编号 16	0.40	0.210		
实施例编号 17	1.19	0.0867		
实施例编号 18	1.08	0.200		
实施例编号 19	1.20	0.150		
比较实施例				
实施例编号 20		0.22		
实施例编号 21		0.20		
实施例编号 22		0.20		

[0043] 表 5:电阻器特性汇总 - 实施例

实验	干厚度 (微米)	R (欧姆/平方)	HTCR (ppm/°C)	CTCR (ppm/°C)
实施例编号 1	14.7	19,790	-79	-85
实施例编号 2	15.1	4,194	28	57
实施例编号 3	14.6	8,052	-6	39

[0045]

实施例编号 4	14.6	12,242	52	75
实施例编号 5	15.6	17,600	23	45
实施例编号 6	17.0	26,858	27	37
实施例编号 7	13.8	38,168	-28	-42
实施例编号 8	15.5	72,673	-63	-75
实施例编号 9	13.6	17,656	1	28
实施例编号 10	15.5	46,073	43	73
实施例编号 11	14.1	26,661	-72	-52
实施例编号 12	13.9	171,191	-45	-41
实施例编号 13	12.7	29,504	40	84
实施例编号 14	11.9	101,437	41	61
实施例编号 15	12.3	326,675	27	44
实施例编号 16	11.5	7,179	19	36
实施例编号 17	12.7	262,599	-19	1
实施例编号 18	13.7	12,602	-16	9
实施例编号 19	14.0	36,844	-33	-6

比较实施例

实施例编号 20	17.4	1,370	950	932
实施例编号 21	13.7	1,184	1,580	1,518
实施例编号 22	13.8	4,222	467	456

[0046] 实施例 1

[0047] 实施例 1 使用具有 $24.6\text{m}^2/\text{g}$ 表面积 of RuO_2 , 与表 1 中的玻璃 6 和玻璃 9 组合, 在蒽品醇 + 乙基纤维素载体中混合, 通过 1 密耳的间隙进行辊磨, 方案为: 在 100psi 的压力下通过 2 次、在 200psi 的压力下通过 2 次、然后在 400psi 的压力下通过 2 次。总的浆料批量为 50 克。将浆料通过 400 目的丝网进行丝网印刷, 得到具有约 14.7 微米的干厚度的 $0.5 \times 0.5\text{mm}$ 电阻器。将印刷的浆料在 150°C 下干燥 10 分钟, 然后在 30 分钟焙烧温度分布下焙烧, 其中在 850°C 的峰值温度下焙烧 10 分钟。用于端接实施例 1 中的电阻器的导体为无 Pb 的 Ag/Pt LF171。

[0048] 实施例 1 中的 α -氧化物为 CuO 、 Na_2O 和 Li_2O , 其中 CuO 存在于玻璃 6 中, 而 Na_2O 和 Li_2O 存在于玻璃 9 中。实施例 1 中的 β -氧化物为 Nb_2O_5 , 其作为玻璃 6 中的组分存在。电阻率为 19,790 欧姆 / 平方, 落在中范围电阻器的可用范围内。HTCR 为 $-79\text{ppm}/^\circ\text{C}$, CTCR 为 $-85\text{ppm}/^\circ\text{C}$, 落在期望的 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 范围内。

[0049] 后续实施例的浆料制备细节与实施例 1 中所用的一致, 包括 RuO_2 的表面积。

[0050] 实施例 2

[0051] 实施例 2 使用与 RuO_2 组合的单种玻璃 10。 α -氧化物为 CuO 、 Na_2O 和 K_2O , 其中 CuO 存在于玻璃中。 β -氧化物为 Ta_2O_5 , 它也存在于玻璃中。电阻率以及 HTCR 和 CTCR 记录在表 5 中。

[0052] 实施例 3 和 4

[0053] 实施例 3 和 4 中的 α -氧化物为存在于玻璃 9 中的 Na_2O 和 Li_2O , 以及作为单独的氧化物加到浆料中的 CuO 。实施例 3 中的 β -氧化物为 Nb_2O_5 , 实施例 4 中的 β -氧化物为 TiO_2 , 它们都作为单独的氧化物加到各自的浆料中。

[0054] 实施例 5

[0055] 实施例 5 中的 α -氧化物为存在于玻璃 4 和 9 中的 Na_2O , 存在于玻璃 4 中的 K_2O , 存在于玻璃 9 中的 Li_2O , 以及存在于玻璃 4 中的 CuO 。 β -氧化物为存在于玻璃 4 中的 Ta_2O_5 。

[0056] 实施例 6

[0057] 实施例 6 使用与 RuO_2 组合的单种玻璃 5。 α -氧化物为 CuO 和 Na_2O , 其中 CuO 存在于玻璃中。 β -氧化物 TiO_2 存在于玻璃中。

[0058] 实施例 7 和 8

[0059] 实施例 7 和 8 使用单种玻璃 9。 Na_2O 和 Li_2O 均为来自于这种玻璃的 α -氧化物。实施例 7 还使用了 CuO , 它作为 α -氧化物单独地加入浆料中, 而实施例 8 完全不使用 CuO 。实施例 7 和 8 中的 β -氧化物为 Ta_2O_5 , 它单独地加入两种浆料中。

[0060] 实施例 9

[0061] 实施例 9 中的 α -氧化物为存在于玻璃 4 和 9 中的 Na_2O 、存在于玻璃 4 中的 K_2O 、存在于玻璃 9 中的 Li_2O 、以及存在于玻璃 4 中的 CuO 。 β -氧化物 Ta_2O_5 存在于玻璃 4 中。

[0062] 实施例 10

[0063] 实施例 10 采用 4 种玻璃加 RuO_2 的混合物。 α -氧化物 Na_2O 存在于玻璃 7、8 和 9 中, K_2O 存在于玻璃 4 和 8 中, Li_2O 存在于玻璃 9 中, 以及 CuO 存在于玻璃 4 中。 β -氧化物 Ta_2O_5 存在于玻璃 4 中, TiO_2 存在于玻璃 8 中。可根据本发明使用来自表 1 的多种玻璃 (在此情况下为 4 种) 以得到落在所需范围内的总组成。

[0064] 实施例 11

[0065] 实施例 11 中的 α -氧化物为存在于玻璃 9 和 11 中的 Na_2O , 存在于玻璃 11 中的 K_2O , 存在于玻璃 9 中的 Li_2O , 以及存在于玻璃 11 中的 CuO 。 β -氧化物 Ta_2O_5 存在于玻璃 11 中。玻璃 11 还具有作为玻璃组分的 ZrO_2 , 它不存在于实施例 1 至 10 中。

[0066] 实施例 12 至 15

[0067] 实施例 12 至 15 具有作为电阻器配方一部分的添加的氧化物填料。在实施例 12 中使用氧化铝填料, 在实施例 13 中使用无定形二氧化硅, 在实施例 14 中使用锆石, 在实施例 15 中使用氧化锆。使用了以下 α -氧化物: 实施例 11: 来自玻璃 4 和 11 的 Na_2O 、 K_2O 和 CuO ; 实施例 12 至 15: 来自玻璃 4 的 Na_2O 、 K_2O 和 CuO , 以及来自玻璃 9 的 Na_2O 和 Li_2O 。在实施例 12 中 β -氧化物为存在于玻璃 4 和 10 中的 Ta_2O_5 , 以及在实施例 13 至 15 中为存在于玻璃 4 中的 Ta_2O_5 。

[0068] 实施例 16

[0069] 在实施例 16 中使用单种、无碱玻璃 1, 因此唯一的 α -氧化物为添加到浆料中的 CuO 。 β -氧化物为同样是加到浆料中的 Ta_2O_5 。

[0070] 实施例 17

[0071] 实施例 17 采用与实施例 1 至 16 相同的萘品醇 + 乙基纤维素载体, 但含 1% 附加的磷酸三癸酯。将浆料在 0psi 下辊磨 2 次, 然后在 400psi 下辊磨 8 次。 α -氧化物为存在于玻璃 12 和 13 中的 CuO 、 Na_2O 和 K_2O , 而 β -氧化物为也存在于玻璃 12 和 13 中的 Ta_2O_5 。组合在 RuO_2 含量降低时具有根据本发明的电阻率和 TCR 值。

[0072] 实施例 18

[0073] 实施例 18 至 22 的有机载体和辊磨方案与实施例 1 至 16 的相同。实施例 18 中

的 α -氧化物为存在于玻璃 12 中的 CuO 、 Na_2O 和 K_2O 。 β -氧化物为也存在于玻璃 12 中的 Ta_2O_5 。

[0074] 实施例 19

[0075] 实施例 19 中的 α -氧化物为存在于玻璃 9 和 14 中的 Na_2O ，存在于玻璃 14 中的 K_2O ，存在于玻璃 9 中的 Li_2O ，以及存在于玻璃 14 中的 CuO 。 β -氧化物 Ta_2O_5 存在于玻璃 14 中。

[0076] 比较实施例 20 至 22

[0077] 比较实施例 20 至 22 不依照本发明，因为它们不含 β -氧化物组分。另外，实施例 20 不含 B_2O_3 。TCR 值非常高，在约 450 至 1500ppm/°C 的范围内。这些组合物无法得到可用的电阻器，因为 +100/-100ppm/°C 的 TCR 是工业电阻器制造商所期望的接受标准。

[0078] 相比之下，根据本发明的实施例 1 至 19 表现出值得考虑的电阻器组成范围，并涵盖了有意义的薄膜电阻率值范围，都符合工业电阻器制造商所期望的 +100/-100ppm/°C 的 TCR 接受标准。

[0079] 在本发明的实施方案中，配制的氧化物组合物（例如，如表 4 中所列）的一般组成范围为 SiO_2 10-59 重量%， B_2O_3 5-38 重量%， δ -氧化物 14-42 重量%， CuO 0-14 重量%， CuO + 碱组分 0.3-20 重量%，碱组分 0-11 重量%，组群（ Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 ）的 β -氧化物 0.4-8 重量%，任选添加的 ZrO_2 0-2 重量%， P_2O_5 0-14 重量%和 Al_2O_3 0-16 重量%。

[0080] 在本发明的一个实施方案中，电阻器组合物的玻璃料基本上不含铅。在一个方面，玻璃料含 δ -氧化物。该组群中包含的 δ -氧化物可为 14-42 重量%。在另一个实施方案中， δ -氧化物可单独地包含 BaO 0-37 重量%、 ZnO 0-30 重量%、 SrO 0-6 重量%、 CaO 0-6 重量%和 MgO 0-5 重量%。在一个实施方案中，碱和 CuO 组群（ α -氧化物）可包含 CuO 0-14 重量%、 K_2O 0-2 重量%、 Na_2O 0-11 重量%、 Li_2O 0-2 重量%。（ TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ）组群的 β -氧化物可包含 Ta_2O_5 0-7 重量%、 Nb_2O_5 0-8 重量%和 0-7 重量% TiO_2 。在一个实施方案中， P_2O_5 可占 0-12 重量%， Al_2O_3 可占 0-14 重量%。

[0081] 在本发明的其他实施方案中，电阻器玻璃组合物可包含选自下列的一种或多种组分： SiO_2 10-59 重量%、 Al_2O_3 0-13 重量%、 B_2O_3 5-38 重量%、（碱和 CuO ，即 α -氧化物）组群 0.3-20 重量%、（碱土-氧化锌，即 δ -氧化物）组群 14-42 重量%、（ TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ）组群的 β -氧化物 1-7 重量%。玻璃料可任选地包含选自下列的一种或多种组分： ZrO_2 0-2 重量%，和 P_2O_5 0-11 重量%。

[0082] 在根据所选薄膜电阻范围的本发明的一个实施方案中，电阻器玻璃组合物可包含 SiO_2 16-59 重量%、 Al_2O_3 0-10 重量%、 B_2O_3 6-38 重量%、（碱和 CuO ，即 α -氧化物）组群 0.3-18 重量%、（碱土-氧化锌，即 δ -氧化物）组群 14-42 重量%、（ TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 ）组群的 β -氧化物 0.75-4 重量%。玻璃料可任选地包含 P_2O_5 0-7 重量%。

[0083] 在本发明的实施方案中， β -氧化物包含 Ta_2O_5 。在本发明的另一实施方案中，硼硅酸盐玻璃组合物包含：(i) 5-15 重量% B_2O_3 ，(ii) 40-55 重量% SiO_2 ，(iii) 15-35 重量% δ -氧化物，其选自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 以及它们的组合，并且其中所述 CuO α -氧化物为 2-8 重量%，所述 Ta_2O_5 β -氧化物为 2-8%，以及所述 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O α -氧化物及其组合为 1-8 重量%；以及任选地包括 (v) ZrO_2 0-6 重量%和 (vi) 0-8 重量% Al_2O_3 中的任何一种，其中重量%是按所述硼硅酸盐玻璃组合物的重量计的。本发明还具有其中所述 CuO 与所述

β -氧化物的比率 $[\text{CuO}/(\text{TiO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5)]$ 为约 0 至约 3 的实施例,其中所述 β -氧化物选自 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 以及它们的组合或前体。在本发明的实施方案中,硼硅酸盐玻璃组合物包含:(i) 5-15 重量% B_2O_3 , (ii) 40-55 重量% SiO_2 , (iii) 15-35 重量% δ -氧化物,其选自 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 以及它们的组合,并且其中所述 CuO α -氧化物为 2-8 重量%,所述 Ta_2O_5 β -氧化物为 2-8%,以及所述 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O α -氧化物及其组合为 1-8 重量%;以及任选地包括 (v) ZrO_2 0-6 重量%和 (vi) 0-8 重量% Al_2O_3 中的任何一种,其中重量%是按所述硼硅酸盐玻璃组合物的重量计的。另外, β -氧化物可包含单独的或与其他 β -氧化物组合的 Ta_2O_5 。

[0084] 根据本发明的组合物还可以包含选自下列的一种或多种添加剂:(a) 金属,其中所述金属选自 Zr 、 Cu 、 Ti 、 Nb 、 Ta 、 Mn 、 Si 、 Al 、 Ag ; (b) 一种或多种金属的金属氧化物,其中所述金属选自 Zr 、 Cu 、 Ti 、 Nb 、 Ta 、 Mn 、 Si 、 Al 、 Ag ; (c) 在焙烧时可生成 (b) 的金属氧化物的任何化合物;以及 (d) 它们的混合物。

[0085] 本发明的一个实施方案涉及包含上述组合物的电阻器。本发明的电阻器的薄膜电阻可介于 $100\ \Omega/\text{平方}$ 至 $10\text{M}\ \Omega/\text{平方}$ 之间,或介于 $1000\ \Omega/\text{平方}$ 至 $500,000\ \Omega/\text{平方}$ 之间。电阻器的 TCR 可介于 -100 至 $100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之间。

[0086] 本领域的普通技术人员将认识到,可将其他金属氧化物、玻璃形成氧化物、耐火玻璃粉和晶体氧化物加到从属于本发明的玻璃材料中。此外,还可以制备不同玻璃组合物的共混物,以得到几乎相同的电阻器材料配方组成。

[0087] 虽然已结合为进行例证而选择的具体实施方案阐述了本发明,但显然的是,在不脱离所附权利要求书中所述的本发明的基本概念和范围的情况下,可对其进行各种修改。