(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年11月4日(04.11.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/221173 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/22 (2006.01) *C03C 8/16* (2006.01)
H01C 7/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/017299

(22) 国際出願日： 2021年4月30日(30.04.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-081114 2020年5月1日(01.05.2020) JP

(71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (**SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋５丁目１１番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安藤 真規 (**ANDO Masaki**); 〒1988601 東京都青梅市末広町１丁目６番１号 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人篠原国際特許事務所 (**SHINOHARA & COMPANY INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1020074 東京都千代田区九段南２丁目３番２６号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** THICK FILM RESISTOR PASTE, THICK FILM RESISTOR, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称： 厚膜抵抗ペースト、厚膜抵抗体、及び電子部品

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a thick film resistor paste for use in resistors that are for electronic components, which continue being miniaturized, and that have sufficient anti-surge characteristics and a smaller resistance change rate; a thick film resistor using the thick film resistor paste; and an electronic component comprising said thick film resistor. [Solution] The present invention comprises an organic vehicle and a ruthenium lead oxide-containing glass powder. The ruthenium lead oxide-containing glass powder comprises 10-70 mass% of ruthenium lead oxide. The glass composition comprises, per 100 mass% of the glass component, 3-60 mass% of silicon oxide, 30-90 mass% of lead oxide, and 5-50 mass% of boron oxide. The total content of silicon oxide, lead oxide and boron oxide is at least 50 mass% with respect to 100 mass% of the glass component.

(57) 要約：【課題】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の提供。【解決手段】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、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３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。

WO 2021/221173 A1

明　細　書

発明の名称 ： 厚膜抵抗ペースト、厚膜抵抗体、及び電子部品

技術分野

[0001] 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

[0002] 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。

[0003] 例えば、特許文献１には、無機粒子にムライトを、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。

[0004] また、特許文献２には、無機粒子にジルコンを、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用いて形成した厚膜抵抗体の技術が記載されている。

[0005] 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。

[0006] 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。

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。

[0007] 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様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

[0008] 特許文献1：特開平４－３２０００３号公報

特許文献2：特開平６－１６３２０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 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

[0010] 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。

[0011] 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３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。

[0012] 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５μｍ以下であることが好ましい。

[0013] 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。

[0014] 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。

発明の効果

[0015] 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

[0016] 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。

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。

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５m^2／ｇ以上となる粒径にするのが望ましい。比表面積５m^2／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。

[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。

[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靭性が低下し、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。

[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]（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５μｍ以下になるように粉砕する。平均粒径が５μｍ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。粉砕方法はボールミル、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等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。

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１０ｋΩ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１μｍとなるように粉砕した。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錬し、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℃×５分のベルト炉で乾燥処理した。その後、ピーク温度８５０℃×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７μｍ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。

換算面積抵抗値（ｋΩ）＝実測抵抗値（ｋΩ）×（実測膜厚（μｍ）／７（μｍ））・・・（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、評価試料の厚膜抵抗体５個について、恒温槽にて２５℃、および１２５℃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。

高温ＴＣＲ（ｐｐｍ/℃）＝[（R_{125}－R_{25}）／R_{25}]／（１００）×10^{6}・・・（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させるように３本ロールミルにより混錬し、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Ｒｓ（ｔ）とし、Ｒｓ（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Ｒｅ（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。

抵抗値ずれ（％）＝（Ｒｅ（ｔ）－１．５×Ｒｓ（ｔ））／Ｒｓ（ｔ）×１００・・・（３）

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０Ω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Ｒｓと電圧印加後の抵抗値Ｒｅ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。

抵抗値変化率（％）＝（Ｒｅ－Ｒｓ）／Ｒｓ×１００・・・（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砕した。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錬し、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。

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。

[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砕して得られる、ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末を用いずに、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錬し、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、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１μｍとなるように粉砕した。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錬し、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、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砕した。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錬し、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] [表1]

実施例及び比較例	厚膜抵抗ペースト組成					ルテニウム酸鉛含有ガラス組成									ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末平均粒子径(μm)
	ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末含有量(wt%)	その他の添加剤				ガラス成分									
		有機ビヒクル含有量(wt%)	その他の添加剤			ルテニウム酸鉛	必須ガラス成分				その他のガラス成分				
			酸化ニオブ含有量(wt%)	酸化マンガン含有量(wt%)	ルテニウム酸鉛含有量(wt%)	酸化ケイ素含有量(wt%)	酸化鉛含有量(wt%)	酸化ホウ素含有量(wt%)	合計含有量(wt%)	酸化アルミニウム含有量(wt%)	酸化亜鉛含有量(wt%)	酸化カルシウム含有量(wt%)		
実施例１	59	40	1	—	37	33	46	7	86	5	3	6		1
実施例２	59	40	1	—	10	33	46	7	86	5	3	6		1
実施例３	59	40	1	—	70	33	46	7	86	5	3	6		1
実施例４	59	40	1	—	37	3	66.6	10.1	79.7	7.3	4.3	8.7		1
実施例５	59	40	1	—	37	60	30	5	96	1.8	1.2	2		1
実施例６	59	40	1	—	37	42.8	30	9.1	81.9	6.5	3.8	7.8		1
実施例７	59	40	1	—	37	4	90	5	99	0.4	0.2	0.4		1
実施例８	59	40	1	—	37	33.7	47	5	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	28	—	1	23	30	65	3	98	2	—	—		1
比較例３	59	40	1	—	9	33	46	7	86	6	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	78.3	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

※ルテニウム酸鉛含有ガラス粉末、有機ビヒクル、酸化ニオブ、酸化マンガ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。
※ルテニウム酸鉛の含有量はルテニウム酸鉛含有ガラス組成100wt%に対するものである。
※酸化ケイ素、酸化鉛、酸化ホウ素、それらの合計の含有量、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100 wt%に対するものである。

[0042]

[表2]

比較例	厚膜抵抗ペースト組成						ガラス組成						
	導電物		ガラス粉末含有量 (wt%)	有機ビヒクル含有量 (wt%)	添加剤		酸化ケイ素含有量 (wt%)	酸化鉛含有量 (wt%)	酸化ホウ素含有量 (wt%)	酸化アルミニウム含有量 (wt%)	酸化亜鉛含有量 (wt%)	酸化カルシウム含有量 (wt%)
	酸化ルテニウム粉末含有量 (wt%)	ルテニウム酸鉛粉末含有量 (wt%)			酸化ニオブ含有量 (wt%)							
比較例1	6	17	36	40	1		33	47	7	5	3	5

※酸化ルテニウム粉末、ルテニウム酸鉛粉末、ガラス粉末、有機ビヒクル、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、酸化ホウ素、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。

[0043]

[表3]

実施例及び比較例	換算面積抵抗値（kΩ）	高温TCR（ppm／℃）	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に作製した従来の厚膜抵抗ペーストにより形成された比較例１の厚膜抵抗体に比べて、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。

[0045] 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。

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３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体。

[請求項4] 請求項３に記載の厚膜抵抗体を備えた電気・電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/017299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/22(2006.01)i; ***H01C 7/00***(2006.01)i; ***C03C 8/16***(2006.01)i
FI: H01C7/00 324; H01B1/22 C; C03C8/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B1/22; H01C7/00; C03C8/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 52-54195 A (HITACHI, LTD.) 02 May 1977 (1977-05-02) page 1, lower right column, line 10 to page 2, upper right column, line 2, tables 1-2, drawings	1-4
Y	JP 53-100496 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 01 September 1978 (1978-09-01) page 2, upper right column, lines 13-19, page 2, lower right column, lines 2-4	1-4
A	JP 6-140214 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 20 May 1994 (1994-05-20) entire text, all drawings	1-4
A	JP 63-24601 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 02 February 1988 (1988-02-02) entire text, all drawings	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 June 2021	**06 July 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/017299

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 52-54195 A	02 May 1977	(Family: none)	
JP 53-100496 A	01 September 1978	(Family: none)	
JP 6-140214 A	20 May 1994	(Family: none)	
JP 63-24601 A	02 February 1988	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/017299

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B 1/22(2006.01)i; H01C 7/00(2006.01)i; C03C 8/16(2006.01)i
FI: H01C7/00 324; H01B1/22 C; C03C8/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01B1/22; H01C7/00; C03C8/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 52-54195 A (株式会社日立製作所) 02.05.1977 (1977-05-02) 第1頁右下欄第10行-第2頁右上欄第2行,第1-2表,図面	1-4
Y	JP 53-100496 A (住友金属鉱山株式会社) 01.09.1978 (1978-09-01) 第2頁右上欄第13-19行,第2頁右下欄第2-4行	1-4
A	JP 6-140214 A (住友金属鉱山株式会社) 20.05.1994 (1994-05-20) 全文,全図	1-4
A	JP 63-24601 A (松下電器産業株式会社) 02.02.1988 (1988-02-02) 全文,全図	1-4

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
23.06.2021	06.07.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小林　大介 5D 4814
電話番号 03-3581-1101 内線 3551

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/017299

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 52-54195 A	02.05.1977	（ファミリーなし）	
JP 53-100496 A	01.09.1978	（ファミリーなし）	
JP 6-140214 A	20.05.1994	（ファミリーなし）	
JP 63-24601 A	02.02.1988	（ファミリーなし）	