



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101990689 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 02

(21) 申请号 200980112901. 7

(22) 申请日 2009. 04. 17

(30) 优先权数据

61/046, 258 2008. 04. 18 US

12/425, 091 2009. 04. 16 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/040937 2009. 04. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/129452 EN 2009. 10. 22

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·W·杭 M·H·拉布兰切

B·E·泰勒 P·D·韦努伊

(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

(51) Int. Cl.

H01C 17/065 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4574055 A, 1986. 03. 04, 说明书第 6 栏第 3 行 - 第 7 栏第 9 行.

US 4574055 A, 1986. 03. 04, 说明书第 6 栏第 3 行 - 第 7 栏第 9 行.

CN 1698139 A, 2005. 11. 16, 权利要求 1、说明书第 11 页第 4 段.

CN 1866415 A, 2006. 11. 22, 全文.

审查员 黄丹萍

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

表面改性的氧化钌导电材料、无铅玻璃、厚膜电阻器浆料以及由其制备的装置

(57) 摘要

本发明涉及可配制成适用于制备厚膜电阻器材料的浆料的表面改性 RuO₂ 导电材料和无铅粉状玻璃材料。最适于本发明的电阻范围为具有 10 千欧 / 平方至 10 兆欧 / 平方的薄层电阻的电阻器。所得的电阻器具有 ±100ppm/°C 的 TCR。

1. 一种组合物,所述组合物包含:

(a) 一种或多种涂覆的含钽组分,所述含钽组分包含一种或多种选自下列的组分:氧化钽和氧化钽水合物,并且所述含钽组分上的涂层包含一种或多种酸性组分、一种或多种碱性组分、或它们的组合,所述酸性组分选自 B、F、P、Se、或它们的组合,并且所述碱性组分选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、或它们的组合;

(b) 一种或多种玻璃料,所述一种或多种玻璃料包含,按所述一种或多种玻璃料的重量计,一种或多种选自下列的组分:SiO₂ 3-37 重量%, Al₂O₃ 3-13 重量%, 以及 B₂O₃ 11-38 重量%;和

(c) 有机载体。

2. 一种涂覆的含钽组分,所述含钽组分包含一种或多种选自下列的组分:氧化钽和氧化钽水合物,并且所述含钽组分上的涂层包含一种或多种酸性组分、一种或多种碱性组分、或它们的组合,所述酸性组分选自 B、F、P、Se、或它们的组合,并且所述碱性组分选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、或它们的组合。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述涂层还包含选自 Ag、Al、Cu、Nb、Si、Ta、Ti、Zn、Zr、或它们的组合的非酸性或非碱性组分。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种涂覆的含钽组分通过喷雾干燥、初湿含浸法、或在所述一种或多种含钽组分的表面上沉淀来进行涂覆。

5. 根据权利要求 2 的涂覆的含钽组分,其中所述涂覆的含钽组分通过喷雾干燥、初湿含浸法、或在所述一种或多种含钽组分的表面上沉淀来进行涂覆。

6. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种玻璃料基本上不含铅。

7. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种玻璃料包含碱土金属氧化物,并且所述碱土金属氧化物的含量,按所述一种或多种玻璃料的重量计,为 12 重量%至 54 重量%。

8. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种玻璃料选自碱土金属硼硅酸盐玻璃、碱土金属硼-铝-硅酸盐玻璃、或它们的组合。

9. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种玻璃料基本上不含一种或多种选自碱金属和 ZnO 的组分。

10. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述一种或多种玻璃料还包含一种选自下列的化合物:CuO、TiO₂、SiO₂、ZrSiO₄、Ta₂O₅、Nb₂O₅、MnO₂ 和 Ag₂O。

11. 一种制备电阻器的方法,所述方法包括:

(a) 涂覆含钽组分以形成涂覆的含钽组分,所述含钽组分包含一种或多种选自下列的组分:氧化钽和氧化钽水合物,并且所述含钽组分上的涂层包含一种或多种酸性组分、一种或多种碱性组分、或它们的组合,所述酸性组分选自 B、F、P、Se、或它们的组合,并且所述碱性组分选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、或它们的组合;

(b) 煅烧所述涂覆的含钽组分以形成煅烧的、涂覆的含钽组分;

(c) 将所述煅烧的、涂覆的含钽组分与一种或多种玻璃料和有机载体混合以形成浆料,所述一种或多种玻璃料还包含,按所述一种或多种玻璃料的重量计,一种或多种选自下列的组分:SiO₂3-37 重量%, Al₂O₃ 3-13 重量%, 以及 B₂O₃ 11-38 重量%;以及

(d) 印刷和焙烧所述浆料以形成厚膜电阻器。

12. 根据权利要求 11 的方法,其中所述煅烧的、涂覆的含钽组分具有 5m²/g 至 25m²/g 的

表面积。

13. 一种由权利要求 11 的方法形成的电阻器,其中所述成品电阻器具有选自下列的性能:(a) 10 千欧 / 平方至 10 兆欧 / 平方的薄层电阻,和
(b) $-100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $+100\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 范围内的 TCR,以及它们的组合。

表面改性的氧化钌导电材料、无铅玻璃、厚膜电阻器浆料以及由其制备的装置

发明领域

[0001] 本发明涉及可配制成适用于制备厚膜电阻器材料的浆料的表面改性 RuO_2 导电材料和基本上无铅的粉状玻璃材料, 以及由其制备的电阻器。最适于本发明的电阻范围为具有 10 千欧/平方至 10 兆欧/平方的薄层电阻的电阻器。本发明还涉及用于制备此类表面改性 RuO_2 导电材料的方法。

[0002] 发明技术背景

[0003] 制备电阻范围介于 100 千欧与 10 兆欧之间的无铅电阻器是非常困难的。困难并不仅限于电阻, 还需要将电阻的温度系数 (TCR) 保持在 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 内。在电阻器配方的一般操作中, 已知的是多种添加剂会将 TCR 推至较大的负值。如果从电阻器中去除铅含量, TCR 趋于显著偏向负值一侧。然而, 如果 TCR 是过大的负值, 那么增大 TCR 会更为困难。本发明满足了这些需求。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种组合物, 所述组合物包含: (a) 一种或多种涂覆的含钌组分, 其中含钌组分包含一种或多种选自下列的组分: 氧化钌和氧化钌水合物, 并且其中涂层包含一种或多种酸性组分、一种或多种碱性组分、或它们的组合; (b) 一种或多种玻璃料; 以及 (c) 有机载体。在本发明的一个实施方案中, 一种或多种酸性组分包含一种或多种选自下列的组分: B、F、P 和 Se。在本发明的另一个实施方案中, 一种或多种碱性组分包含一种或多种选自下列的组分: Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 和 Ba。在本发明的一个实施方案中, 含钌组分包含 RuO_2 。

[0005] 在本发明的实施方案中, 组合物中的玻璃料基本上不含铅。根据本发明的玻璃料可包含碱土金属氧化物。碱土金属氧化物的含量可为 12-54 重量%。玻璃料还可包含一种或多种选自下列的组分: SiO_2 3-37 重量%, Al_2O_3 3-13 重量%, 和 B_2O_3 11-38 重量%。玻璃料还可包含一种或多种选自下列的组分: ZrO_2 0-6 重量%, 和 P_2O_5 0-13 重量%。在本发明的另一个实施方案中, 氧化钡的含量可为 0-54 重量%。氧化锶的含量可为 0-38 重量%。玻璃料还可包含一种或多种选自下列的组分: SiO_2 18-29 重量%, Al_2O_3 5-9 重量%, 和 B_2O_3 14-27 重量%。玻璃料还可包含一种或多种选自下列的组分: ZrO_2 0-3 重量%, K_2O 0-2 重量%。本段中给出的所有范围的重量百分比都是按玻璃料的重量计的。

[0006] 在本发明的一个实施方案中, 玻璃料包含碱土金属硼硅酸盐玻璃。碱土金属硼硅酸盐玻璃可包含碱土金属硼-铝-硅酸盐玻璃。玻璃料可基本上不含选自碱金属和 ZnO 的一种或多种组分。玻璃料可从表 1 中选择。在本发明的一个实施方案中, 组合物还可包含一种或多种选自下列的组分: CuO 、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrSiO_4 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 MnO_2 和 Ag_2O 。

[0007] 本发明的一个实施方案涉及包含上述组合物的电阻器。电阻器的薄层电阻可介于 10 千欧/平方至 10 兆欧/平方之间。电阻器的 TCR 可介于 $-100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 至 $+100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之间。

[0008] 本发明的另一个实施方案涉及制备电阻器的方法,所述方法包括:a)用酸性或碱性元素涂覆氧化钌或氧化钌水合化合物;b)煅烧所述涂覆的钌化合物;c)将煅烧的化合物与玻璃料和有机载体混合以形成浆料;以及d)印刷并焙烧浆料以形成厚膜电阻器。酸性元素可包含B、F、P、Se、或它们的组合。碱性元素可包含Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、或它们的组合。此外,可以将非酸性或非碱性元素添加到涂层中,例如Ag、Al、Cu、Nb、Si、Ta、Ti、Zn、Zr、或它们的组合。在一个方面,涂覆方法可以是喷雾干燥、初湿含浸法或在钌化合物表面上沉淀所需元素。制备涂覆的氧化钌时,在热处理过程中要按照温度和保留时间调节一种或多种涂层元素的浓度以影响对氧化钌材料的晶粒生长的抑制。这通常通过将煅烧后的表面积测量值保持在由煅烧前的较高初始值改变 $5\text{--}25\text{m}^2/\text{g}$ 来测量。在本发明的一个实施方案中,可将该涂层含量从2000调节为15000ppm。在另一个实施方案中,该涂层范围为3000–10000ppm。根据本发明,也可使用4000–8000ppm的涂层范围。

[0009] 在本发明的一个实施方案中,玻璃料可基本上不含铅。玻璃料可包含碱土金属硼硅酸盐玻璃。玻璃料可包含碱土金属硼–铝–硅酸盐玻璃。玻璃料可基本上不含碱金属。玻璃料选自表1提供的列表。

[0010] 在本发明的一个实施方案中,煅烧后,涂覆的氧化钌或氧化钌水合物的所得表面积可介于 $5\text{--}25\text{m}^2/\text{g}$ 之间。涂覆的钌化合物可在800至1100℃的温度下煅烧15分钟与12小时之间的一段时间。在本发明的一个实施方案中,氧化钌化合物可以是 RuO_2 。在本发明的另一个实施方案中, RuO_2 可具有 $>25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在一个实施方案中,氧化钌水合化合物可以通过过滤沉淀的氧化钌水合物或氢氧化钌获得的湿滤饼形式。

[0011] 本发明的一个实施方案涉及用本文所述的方法制备的电阻器。成品电阻器可具有10千欧/平方至10兆欧/平方的薄层电阻。成品电阻器可具有 $-100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 至 $+100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 范围内的TCR。

[0012] 在本发明的一个实施方案中,电阻器可以在820至950℃的峰值温度下进行焙烧;或者在850℃至900℃的峰值温度下进行煅烧。

[0013] 发明详述

[0014] 陶瓷厚膜电阻器系统通常包括范围介于10欧/平方与1兆欧/平方的单独的十进制构件。目前,大部分商用厚膜电阻器系统包含铅玻璃料或铅玻璃料加铅导电相。移除铅材料时伴随的正TCR位的损失使得非常难以获得具有100千欧/平方或更大的薄层电阻的电阻器。

[0015] 本发明满足了适于制备100千欧/平方至10兆欧/平方范围内、具有 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的TCR的厚膜电阻器组合物的导电氧化物/玻璃料组合物(无铅)的需要。该新系列中的电阻器必须对热过程条件中的变化足够不灵敏以便在高速生产线上使用。本发明满足了开发合适的高欧姆电阻器的需要。

[0016] 用常规公认的导电材料(如 RuO_2)获得高电阻构件的难题是,在焙烧过程中由玻璃粉、导电粉和氧化物粉末添加剂组成的典型电阻器配方的粒度容易增大。我们惊奇地发现,用多种酸性或碱性材料涂覆高表面积 RuO_2 粉末的表面,然后在合适的容器中对材料进行热处理,或者称为“煅烧”该材料,当在850至1100℃的温度范围内焙烧该材料时,可抑制通常观察到的粒度增大。这种导电材料增长的减弱继而可带来具体的性能优点,而当用于配制的电阻器时是得不到这些优点的。

[0017] 涂覆和煅烧的 RuO_2 在煅烧和后续的电容器焙烧过程中可保持其细小的粒度和高表面积。如果玻璃组合物中存在几个百分比以上的碱金属含量,导电材料可有效地返回 RuO_2 电感器(未涂覆)通常具有的性能,从而使它们不适于高欧姆应用。电感器 TCR 也会移出期望的范围。因此,本文所述的包含用于配制厚膜电阻器的所述导电材料和玻璃材料的组合物能够获得一组可接受的电感器性能。

[0018] RuO_2 在 600°C 以上焙烧时通常会经历颗粒生长,并伴随表面积损失。当基于 RuO_2 的电感器在 800°C 至 900°C 的温度范围内焙烧时,该烧结会导致较大的 R 和 TCR 变化。较大的热过程变化会降低大容量片式电感器制造的产量。如本文所述,涂覆的 RuO_2 可大大降低这些基于 RuO_2 的电感器的热过程灵敏度。

[0019] 如本文所述,高表面积的 RuO_2 或 $\text{Ru}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 可最低限度地用碱性离子(如 K^+ 或 Ba^{2+})或酸性离子(如 BO_3^{3-} 或 PO_4^{3-})涂覆。附加的离子可任选地包含在涂层中。然后将 RuO_2 在介于 800°C 与 1100°C 之间的温度下进行煅烧。涂覆和煅烧过程旨在制备具有相对较高表面积($> 5\text{m}^2/\text{g}$)的细颗粒结晶 RuO_2 。

[0020] 当该涂覆的 RuO_2 与碱土金属铝-硼硅酸盐玻璃料结合时,可制备基于 RuO_2 的高欧姆电感器。令人吃惊的是,根据本发明的电感器的电性能为 100 千欧/平方至 10 兆欧/平方,可比得上在含铅玻璃料中使用钨酸铅的含铅电感器。当根据本发明的方法和/或组合物制备电感器时,可获得具有 $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 热和冷 TCR(HTCR/CTCR) 的电阻值。

[0021] 以电感器配方的粉末状玻璃组分形式制备和测试的玻璃组合物在表 1 中示出。将玻璃前体熔融,用辊淬火,并研磨至 1 至 1.5 微米的平均粒度。

[0022] 在本发明中,“基本上不含铅”是指不含杂质水平以上的任何铅。可以包括杂质水平(例如,在玻璃组合物中的含量为 0.05 重量%或更小)。有时包含极少量的铅,这些铅是根据本发明的玻璃中或电感器浆料和电感器的其他组成元素中的不可避免的杂质。根据本发明的浆料组合物和电感器组合物可基本上不含铅。

[0023] 在本发明中,“基本上不含碱金属、或 ZnO 、或两者”是指不含杂质水平以上的任何碱金属、或 ZnO 。有时包含极少量的碱金属和 ZnO ,它们是根据本发明的玻璃中或电感器浆料和电感器的其他组成元素中的不可避免的杂质。

[0024] 玻璃料的制备:

[0025] 在 1350 至 1550°C 范围内的温度下,在铂铑合金坩埚中将玻璃熔融。该批材料为除碳酸钡、碳酸锶、碳酸钙和碳酸钾以外的氧化物材料。在熔融前将该批材料称重并充分混合。加入预反应的磷酸盐化合物形式的五氧化二磷,例如 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 BaP_2O_6 或 BPO_4 ;然而,选择并不一定限于这些示例性化合物。加入硼酸酐形式的硼。将无定形二氧化硅用作 SiO_2 的来源。将玻璃熔融 1 至 4 小时,搅拌并淬火。将玻璃淬火。然后用 1/2" 氧化锆介质将玻璃在水中球磨成 5 至 7 微米的粉末。用 325 目筛网将玻璃浆液过筛。在 100°C 下干燥浆液,然后在水中再次研磨,使最终的 d50 粒度为约 1 至 1.5 微米。然后将干燥的玻璃粉烘培至 175°C ,再准备用于电感器配方中。用干燥步骤除去表面水分。

[0026] 表 1 中所列的玻璃的一般组成范围为 SiO_2 3-37 重量%, Al_2O_3 3-13 重量%, B_2O_3 11-38 重量%,碱土金属氧化物 12-54 重量%,可任选地添加 ZrO_2 0-6 重量%和/或 P_2O_5 0-13 重量%。另外的玻璃组合物示于表 2 中,用于说明与表 1 中的那些有关但包含添加的碱金属氧化物、氧化锌和/或氧化钛的玻璃对电感器性能的影响。在一些情况下,可以看到

用包含这些组分或其他调节剂的玻璃配制的电阻器中的性能变化。可以在根据本发明的玻璃材料中添加另外的材料,例如其他金属氧化物、玻璃形成氧化物、耐火玻璃粉和结晶氧化物。另外,根据本发明,可以在电阻器浆料和电阻器的配方中使用不同玻璃组合物的共混物。

[0027] 表 1:玻璃组合物

[0028]

编号	重量% SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	CaO	BaO	SrO	P ₂ O ₅	密度 g/cc
1	24.08	9.43		20.93		27.19	18.37		3.35
2	23.28	5.54	1.81	22.70		46.67			3.47

[0029]

3	24.39	5.59		22.91		47.10			3.47
4	22.25	7.55		19.89		50.30			3.56
5	20.84	6.32		19.57		53.26			3.61
6	29.44	9.99		26.32	12.66		21.59		2.89
7	25.46	6.42	5.24	26.32			36.56		3.10
8	36.61	3.04		23.73			36.62		3.03
9	25.63	6.47		25.01			36.81	6.08	2.99
10	26.30	6.83		29.85			37.02		3.04
11	26.30	6.83		29.85			37.02		3.84
12	27.43	6.53	2.13	26.75			37.16		3.09
13	13.49	4.58	3.32	35.01			37.22	6.37	3.09
14	28.79	6.60		27.04			37.57		3.06
15	25.76	9.32		27.17			37.75		3.13
16	7.55	6.87		34.39			39.08	12.11	3.05
17	26.50	10.11		22.92			40.47		3.15
18	7.02	7.23	5.14	29.06			43.25	8.29	3.29
19	25.15	8.07		23.33			43.45		3.22

20	18.99	10.17		24.31			46.53			3.28
21	34.78	7.98		32.68	24.57					2.58
22	26.24	8.62		31.86	33.28					2.73

[0030] 导电涂层工艺：

[0031] 可以用本领域技术人员已知的任何技术进行涂覆，例如喷雾干燥、初湿含浸法、旋转蒸发、沉淀等。本文所述的方法为初湿含浸法。

[0032] 使用的 RuO_2 为表面积为 20 至 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的细粉。通过测量孔体积或通过测试样本中加入已知量的液体直到粉末刚好润湿来确定刚好润湿粉末的溶液体积。例如，实例中使用的 RuO_2 需要用约 $\sim 116\text{ml}$ 的水才能润湿 100g 的粉末。制备一种或多种涂层元素的溶液，并稀释到合适的体积。例如，如果所需的 K 浓度为 5000ppm，那么要将 8.84g 的 10 重量%的 K_2CO_3 溶液稀释到 116mL。将该溶液与 100g 的 RuO_2 充分混合，然后干燥和煅烧。

[0033] 也可使用其他形式的高表面积 RuO_2 。例如，可按原样使用通过沉淀和过滤 $\text{Ru}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 获得的湿滤饼，无需首先将其干燥。在这种情况下，涂层溶液的浓度应比干粉情形的更浓，因为湿滤饼已包含大量的水。

[0034] 可通过将可溶形式的所需元素溶解于合适的溶剂（优选为水、或水与诸如甲醇之类的可混溶于水的溶剂的混合物）中获得涂层溶液。阳离子元素的合适的盐为硝酸盐、乙酸盐、亚硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、或具有足够溶解度的任何其他盐。对于阴离子元素，如 P、B 或 F 而言，可使用它们的酸形式（例如 H_3PO_4 ）或它们的铵盐。

[0035] 如果涂层由两种或更多种元素组成，可将它们混合在一种溶液中（如果它们可同时溶解的话），或者将它们连续加入到 RuO_2 中并且其间包括干燥步骤。只要一种元素是酸性或碱性的并且具有合适的浓度，则可在保持焙烧后的高表面积的同时加入另外的元素。例如，可以用这些另外的元素调节 R、TCR、或其他电阻器性能。

[0036] 可以用可确保润湿所有粉末并且得到均匀的高固体浆液的任何实践方式进行液体与粉末的混合，例如使用高剪切搅拌器或捏合机。

[0037] 可以用任何方便的方法干燥高固体浆液。例如，可在室温下用空气干燥浆料，或将其加热以加快干燥。可使用静电或强制空气干燥。

[0038] 将干燥的高固体浆液在 800°C 至 1100°C 的温度下煅烧 15 分钟至 12 小时。优化任何给定的涂层和钌化合物的时间和温度以便获得所需的电阻器性能。可以用空气将 Ru 保持在 4+ 氧化态，但也可使用其他气氛，例如蒸汽、氮气或氩气。

[0039] 可在干燥和焙烧步骤后将粉末过筛以制备细小的自由流动粉末。

[0040] 浆料配方

[0041] 通过制备厚膜浆料将颗粒和玻璃料的混合物加工成电阻器。制备此类浆料的步骤是本领域已知的。通常，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组成，以制备可丝网印刷的浆料。可通过改变导电相（即用于小于 10 欧/平方的电阻器的 Ag/Pd 固态溶液粉末，以及用于等于和大于 10 欧/平方的电阻器的 RuO_2 ）的化学组成以及通过改变玻璃料与导电相的重量比来改变各种电阻器浆料的电阻。使用表 1 中的涂覆的 RuO_2 导电相和玻璃组合物，可以获得介于 100 千欧/平方与 1 兆欧/平方之间的电阻，并且导电载

荷介于厚膜浆料的 15 和 20 重量%之间（浆料通常包含 70 重量%的导电材料和玻璃料）。浆料配方中的玻璃粉组分可以用其他氧化物粉末部分地替代，以便影响电阻器浆料的特性以及后续的印刷和焙烧电阻器电性能。其他类型的替代添加剂的实例为耐火玻璃粉，例如商用的电子级玻璃、Corning® 7740 玻璃、熔融二氧化硅和 Corning® 7800 玻璃。

[0042] 无机组分可通过机械混合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。有机介质应使得无机组分能够以适当的稳定度在其中分散。介质的流变性质应该能赋予组合物良好的应用性能，包括：固体物质的稳定分散性、适合于丝网印刷的粘度和触变性、基板与浆料固体物质的合适的可润湿性、良好的干燥速率、以及良好的焙烧性能。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一种，所述载体可包含或不包含增稠剂、稳定剂和 / 或其他常用添加剂。有机介质通常为聚合物在溶剂中的溶液。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醇酯和萘烯，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，以便于介质在涂覆到基板上后快速硬化。适用于基于 RuO_2 的电阻器的表面活性剂包括大豆卵磷脂和碱性磷酸酯。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。

[0043] 在本发明的一个实施方案中，有机介质中存在的聚合物在总组合物的 8-11 重量%范围内。可使用有机介质将本发明的厚膜电阻器组合物调整为预定的、可进行丝网印刷的粘度（如下文所述）。

[0044] 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涂覆浆料的方法和所用的有机介质类型，并且可以变化。为了获得良好的润湿，分散体通常包含 70-95 重量%的无机组分和 5-30 重量%的有机介质。

[0045] 用有机介质通过机械混合将粉末润湿。可以用刮刀在玻璃表面上手工混合小样本。使用叶轮搅拌器混合较大体积的浆料。使用诸如 Ross (Hauppauge, NY) 三辊磨（落地式，配有 4 英寸 (10.16cm) 直径 $\times$ 8 英寸 (20.32cm) 长的辊）之类的三辊磨完成粉末颗粒最终的混合和分散。介于 150 和 300Pa-s 之间的最终浆料粘度适于丝网印刷（在 25°C 下用具有 #14 锭子和 6R 杯的 Brookfield HBF 粘度计 [Middleboro, MA] 以 10rpm 的转速测得）。用自动丝网印刷机（例如得自 Engineering Technical Products (Sommerville, NJ) 的印刷机）完成丝网印刷。用 200 或 325 目不锈钢丝网获得 18 微米的电阻器干燥厚度（在长度和宽度为 0.8mm 的电阻器上进行）。将电阻器印刷到 96% 氧化铝基板的 1 英寸 (2.54cm) 正方形上。基板的厚度为 25 密耳 (0.635mm)，由 CoorsTek (Golden, CO) 生产。将电阻器印刷到预先焙烧至 850°C 的 Ag 厚膜端子的图案上。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 DuPont 5435F 端子 (DuPont MicroCircuit Materials (Wilmington, DE))。也可以用 30 分钟温度分布（其中在峰值温度下 10 分钟）在 850°C 下焙烧电阻器。所有焙烧过程都使用带长为 233.5 英寸 (593.1cm) 的 Lindberg 800 型 (Riverside, MI) 10 区带式炉。

[0046] 使用二点探针法在 -55、25 和 125℃ 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 热试验箱 (Scottsdale, AZ) 来达到这三种测量温度。以 R/平方为单位记录 25℃ 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 的单位都为 ppm/℃。

[0047] 材料

[0048] 钌化合物得自 Colonial Metals (Elkton, MD)。所有其他无机化学品都得自 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO)。电阻器配方中使用的无定形 SiO₂ 具有约 10m²/g 的表面积。

[0049] 导电材料加工 (CP) 实施例

[0050] 实施例 CP-1 : 5,000ppm K

[0051] 将 6.4795g 的 3.8554 重量%的 KHC0₃ 溶液稀释成 64.48g。将该溶液与 49.96g RuO₂ 充分混合。RuO₂ 具有 59m²/g 的初始表面积。使高固体浆液风干。将干燥的高固体浆液压成细粉,并在 900℃ 下煅烧 1 小时。所得的涂覆的 RuO₂ 具有 12.40m²/g 的表面积。

[0052] 实施例 CP-2 : 6,000ppm K 和 4,753ppm P

[0053] 将 7.3168g 的 10.00 重量%的 KH₂PO₄ 溶液稀释成 42.37g。将该溶液与 35.12g RuO₂ 充分混合。RuO₂ 具有 59m²/g 的初始表面积。使高固体浆液风干。将干燥的高固体浆液压成细粉,并在 1050℃ 下煅烧 1 小时。所得的涂覆的 RuO₂ 具有 10.22m²/g 的表面积。

[0054] 实施例 CP-3 : 10,000ppm Rb

[0055] 将 7.7445g 的 6.1258 重量%的 Rb₂CO₃ 溶液稀释成 42.37g。将该溶液与 35.11g RuO₂ 充分混合。RuO₂ 具有 59m²/g 的初始表面积。使高固体浆液风干。将干燥的高固体浆液压成细粉,并在 900℃ 下煅烧 1 小时。所得的涂覆的 RuO₂ 具有 10.34m²/g 的表面积。

[0056] 实施例 CP-4 : 2.5% B

[0057] 过滤沉淀的 Ru(OH)₄nH₂O 的湿滤饼,但不进行干燥。将 15.5417g 的 4.9951 重量%的 H₃BO₃ 溶液与该滤饼充分混合。使高固体浆液风干。将干燥的高固体浆液压成细粉,并在 900℃ 下煅烧 1 小时。所得的涂覆的 RuO₂ 具有 10.08m²/g 的表面积。

[0058] 实施例 CP-5 : 6,000ppm P

[0059] 将 6.3942g 的 8.817 重量%的 H₃PO₄ 溶液稀释成 43.58g。将该溶液与 34.95g RuO₂ 充分混合。RuO₂ 具有 59m²/g 的初始表面积。使高固体浆液风干。将干燥的高固体浆液压成细粉,并在 900℃ 下煅烧 1 小时。所得的涂覆的 RuO₂ 具有 12.70m²/g 的表面积。

[0060] 实施例 CP-6 : 5,000ppm K 和 827ppm Si

[0061] 将 K₂SiO₃ 和 KOH 溶解到水中,形成 3.4586% K 和 0.5723% Si 的溶液。将 4.3427g 该溶液稀释成 36.81g。将该溶液与 30.02g RuO₂ 充分混合。RuO₂ 具有 59m²/g 的初始表面积。使高固体浆液风干。将干燥的高固体浆液压成细粉,并在 900℃ 下煅烧 1 小时。所得的涂覆的 RuO₂ 具有 8.96m²/g 的表面积。

[0062] 比较实施例 CP-7 : 无涂层

[0063] 将初始表面积为 59m²/g 的未涂覆的纯 RuO₂ 在 900℃ 下煅烧 1 小时。所得的未涂覆 RuO₂ 具有 0.86m²/g 的表面积。

[0064] 电阻器配方和测试实施例

[0065] 所有测试结果都用以下单位记录。0.8×0.8mm 电阻器的 R (薄层电阻) 的单位为

欧 / 平方。TCR 以 ppm/°C 为单位记录。

[0066] 比较实施例 1 :RuO₂ 上无涂层

[0067] 将表面积为 0.86m²/g 的、未涂覆的煅烧的 RuO₂ (实施例 CP-7) 与玻璃 #14 (表 1)、无定形二氧化硅和有机介质以下列比例混合来制备两种电阻器配方：

[0068]

	电阻器浆料 C-1	电阻器浆料 C-2
RuO ₂	26.40 重量%	32.27 重量%
玻璃粉 #14	36.55	31.10
无定形 SiO ₂	7.05	6.63
有机介质	30.00	30.00

[0069] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将两种电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过:以 100psi 的压力通过 1 次、以 150psi 的压力通过 2 次、以 200psi 的压力通过 3 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 8 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。在 850°C 下焙烧样本。用浆料 C-1 和 C-2 制成的所有电阻器都具有高得无法测量的薄层电阻。

[0070] 实施例 2 :涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #3 (表 1)

[0071] 按照实施例 CP-1 所述的方法涂覆本测试中使用的电阻器导电材料。用下列两种电阻器浆料配方将涂覆的 RuO₂ 和玻璃 #3 (表 1) 配制在一起：

[0072]

	电阻器浆料 2-1	电阻器浆料 2-2
涂覆的 RuO ₂	10.42 重量%	15.07 重量%
玻璃粉 #3	59.58	54.93
有机介质	30.00	30.00

[0073] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将两种电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过:打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。记录值为平均值。在 850°C 下焙烧样本。测得的电阻器浆料 2-1 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 10,095,400 欧 (变异系数 % = 2.81)。热 TCR (HTCR) 为 92 (标准差 = 2.7), 冷 TCR (CTCR) 为 42 (标准差 = 3.0)。测得的电阻器浆料 2-2 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 1,661,501 欧 (变异系数 % = 2.36)。HTCR 为 37 (标准差 = 1.7), CTCR 为 -19 (标准差 = 0.8)。这些数据表明,该电阻器 / 导电系统中的 1 兆欧 / 平方电阻器具有 +21/-37ppm/°C 的 H/CTCR,其正好在厚膜电阻器组合物的通常的 ±100ppm/°C 规格界限之内。

[0074] 实施例 3 :涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #14(表 1) 和氧化物添加剂

[0075] 按照以上实施例 CP-1 所述的方法制备本测试中使用的电阻器导电材料。用下列两种电阻器浆料配方将涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #14(表 1) 配制在一起：

[0076]

	电阻器浆料 3-1	电阻器浆料 3-2
涂覆的 RuO ₂	12.14 重量%	17.33 重量%
玻璃粉 #14	49.09	44.69
无定形 SiO ₂	8.77	7.98
有机介质	30.00	30.00

[0077] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将两种电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过:打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。记录值为平均值。在 850℃ 下焙烧样本。测得的电阻器浆料 3-1 的薄层电阻(欧/平方)为 4,484,240 欧(变异系数% = 3.03)。热 TCR(HTCR) 为 -84(标准差 = 2.6),冷 TCR(CTCR) 为 -160(标准差 = 3.4)。测得的电阻器浆料 3-2 的薄层电阻(欧/平方)为 532,647 欧(变异系数% = 2.59)。HTCR 为 -104(标准差 = 0),CTCR 为 -180(标准差 = 0)。

[0078] 表 2 :附加的玻璃参比组合物

[0079]

编号	重量% SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	P ₂ O ₅	密度 g/cc
23	18.18	8.94		19.41		51.46			2.00				3.59
24	22.40	9.15		16.34		50.81			1.30				3.57
25	24.72	10.46		18.58			45.55		0.69				3.28
26	27.08	12.31		15.13			41.69		3.79				3.17
27	28.08	10.95		21.11			39.27		0.59				3.07
28	28.22	8.22		22.94			36.83		2.42	1.37			3.05
29	36.94	5.49		14.98		35.35			7.24				3.12
30	53.81	3.45			24.75		7.00	7.33			1.26	2.40	2.89
31	24.32	4.57	2.04	27.23	5.40	20.34	13.74					2.35	3.14
32	23.40	5.37		14.84	13.56	25.56	17.27						3.66
33	3.29			24.85	20.29	51.58							4.15

[0080] 注:表 2 的组合物 30 为不根据本发明的玻璃组合物的比较实施例。

[0081] 实施例 4 :涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #33(表 2)

[0082] 按照以上实施例 CP-1 所述的方法以相同的加工条件涂覆本测试中使用的电阻器导电材料。将涂覆的 RuO₂ 在 900℃ 下煅烧 1 小时,所得表面积为 11.93m²/g。用下列两种电

阻器浆料配方将涂覆的 RuO_2 与玻璃 #33 (表 2) 配制在一起：

[0083]

	电阻器浆料 4-1	电阻器浆料 4-2
涂覆的 RuO_2	13.05 重量%	8.92 重量%
玻璃粉 #33	56.95	61.08
有机介质	30.00	30.00

[0084] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将两种电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过:打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。记录值为平均值。在 850℃ 下焙烧样本。测得的电阻器浆料 4-1 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 47,900 欧 (变异系数 % = 3.03)。热 TCR (HTCR) 为 -41 (标准差 = 3.1),冷 TCR (CTCR) 为 -124 (标准差 = 0)。测得的电阻器浆料 4-2 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 167,532 (变异系数 % = 4.4) 欧。HTCR 为 -46 (标准差 = 0),CTCR 为 -135 (标准差 = 0)。

[0085] 实施例 5:涂覆的 RuO_2 与玻璃 #3、#12、#2、#4 和 #5 (表 1) 和无定形 SiO_2 添加剂

[0086] 按照以上实施例 CP-1 所述的方法以相同的加工条件涂覆本系列测试中使用的电阻器导电材料。将涂覆的 RuO_2 在 900℃ 下煅烧 1 小时,所得表面积为 12.40m²/g。按照以下涂覆的 RuO_2 与每种玻璃材料的相同体积百分比载荷 (12%),以及以下电阻器浆料配方中掺入的无定形 SiO_2 添加剂的恒定体积% (17.6%),将 5000ppm K 涂覆的 RuO_2 与玻璃 #3、#12、#2、#4 和 #5 (表 1) 配制在一起：

[0087] 表 3:电阻器浆料配方中的固体 (重量%)

[0088]

样本编号	涂覆的 RuO_2	玻璃 #3	玻璃 #12	玻璃 #2	玻璃 #4	玻璃 #5	无定形 SiO_2
A	22.84	66.63					10.53
B	24.61		64.05				11.34
C	22.82			66.66			10.52
D	22.45				67.20		10.35
E	22.23					67.53	10.24

[0089] 通过将 70 重量%的固体与 30 重量%的有机介质配制在一起,从而将固体加工成浆料。用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过:打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。

记录值为平均值。在 850℃下焙烧样本。

[0090] 表 4 :850℃下焙烧的电阻器的性能和表 3 样本的测量统计值

[0091]

	A	统计值	B	统计值	C	统计值
R	1289830	变异系数%= 3. 02	628540	变异系数%= 5. 88	1410813	变异系数%= 5. 14
HTCR	-11. 36	标准差= 2. 331	-129. 30	标准差= 3. 91	-20. 97	标准差= 2. 256
CTCR	-69. 02	标准差= 1. 933	-204. 20	标准差= 4. 979	-78. 11	标准差= 4. 984

[0092]

	D	统计值	E	统计值
R	1893896	变异系数% = 2.26	8732661	变异系数% = 3.71
HTCR	21.15	标准差 = 1.663	65.59	标准差 = 7.546
CTCR	-43.00	标准差 = 2.69	-0.02	标准差 = 10.25

[0093] 实施例 6 :涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #32(表 2) 和无定形 SiO₂ 添加剂

[0094] 用实施例 5 所述的相同电阻导电材料和加工条件,在相同的条件下测试表 2 的玻璃 #32。电阻器配方中的固体为 :22.04 重量%的 K 涂覆的 RuO₂、67.80 重量%的表 2 的玻璃 #32、以及 10.16 重量%的无定形 SiO₂。

[0095] 从 850℃ 下焙烧的样本采集的数据如下 :

[0096]

	玻璃 10	统计值
R	979751.1	变异系数% = 3.38
HTCR	-37.6	标准差 = 2.007
CTCR	-118.3	标准差 = 4.408

[0097] 实施例 7 :涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #23(表 2)

[0098] 按照以上实施例 CP-1 所述的方法涂覆本测试中使用的电阻器导电材料。用下列电阻器浆料配方将涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #23(表 2) 配制在一起。

[0099]

	电阻器浆料 7-1	电阻器固体
涂覆的 RuO ₂	15.63 重量%	12.00 体积%
玻璃粉 #23	47.17	70.40
无定形 SiO ₂	7.20	17.60
有机介质	30.00	

[0100] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过 :打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。记录值为平均值。在 850℃ 下焙烧样本。测得的焙烧电阻器浆料 7-1 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 10,531,550 欧 (变异系数% = 4.22)。热 TCR(HTCR) 为 53(标准差 = 2.1),冷 TCR(CTCR) 为 -3(标准差 = 0)。该电阻器实施例与实施例 2(电阻器浆料 2-1) 相比具有两方面的差异。实施例 7 具有无定形 SiO₂ 添加剂和玻璃。在电阻器浆料 2-1 中,玻璃 #3(表

1) 非常相似,但没有添加的碱金属氧化物 K_2O 。

[0101] 实施例 8 :涂覆的 RuO_2 与玻璃 #33(表 2) 和添加剂无定形 SiO_2

[0102] 按照以上实施例 CP-1 所述的方法涂覆本测试中使用的电阻器导电材料。将涂覆的 RuO_2 在 $900^{\circ}C$ 下煅烧 1 小时,所得表面积为 $12.40m^2/g$ 。用下列电阻器浆料配方将涂覆的 RuO_2 与玻璃 #33(表 2) 配制在一起:

[0103]

	电阻器浆料 8-1	电阻器固体
涂覆的 RuO_2	14.14 重量%	12.00 体积%
玻璃粉 #33	49.35	70.40
无定形 SiO_2	6.51	17.60
有机介质	30.00	

[0104] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料,并按如下方式通过:打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 $1" \times 1"$ 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。记录值为平均值。在 $850^{\circ}C$ 下焙烧样本。测得的焙烧电阻器浆料 8-1 的薄层电阻(欧/平方)为 29,530 欧(变异系数% = 1.64)。热 TCR(HTCR) 为 -5(标准差 = 0.4),冷 TCR(CTCR) 为 -90(标准差 = 0)。该电阻器实施例与实施例 4(电阻器浆料 4-1) 相比具有两方面的差异。实施例 8 具有无定形 SiO_2 添加剂和与实施例 4 相同的玻璃,并且具有与电阻器浆料 1 相同体积%的涂覆的导电材料含量。涂覆的导电材料用与实施例 1 相同的方法制备,但表面积稍有不同,分别为 11.93 和 $12.40m^2/g$ 。

[0105] 实施例 9 :用涂覆的 RuO_2 与玻璃 #4(表 1) 和无定形 SiO_2 添加剂配成的电阻器浆料的热加工宽容度

[0106] 已预先在实施例 5 中为该实施例提供了在 $850^{\circ}C$ 下焙烧时所采集的数据。电阻器配方为表 3 中的电阻器浆料 D。通过在 800、850 和 $900^{\circ}C$ 的温度下焙烧该样本而获得其他数据。数据在下方示出:

[0107] 热加工电阻器数据 - 实施例 5 配制的浆料 D

[0108]

	数据	统计值
R $800^{\circ}C$	5675921	变异系数% = 5.42
R $850^{\circ}C$	1893896	变异系数% = 2.26
R $900^{\circ}C$	1073955	变异系数% = 3.2
HTCR $800^{\circ}C$	-64.02	标准差 = 4.36

HTCR 850℃	21.15	标准差 = 1.66
HTCR 900℃	46.23	标准差 = 1.42
CTCR 800℃	-137.3	标准差 = 8.588
CTCR 850℃	-43	标准差 = 2.69
CTCR 900℃	-16.83	标准差 = 0

[0109] 0.8×0.8mm 电阻器的 R 的单位为欧 / 平方。TCR 以 ppm/℃ 为单位记录。

[0110] 比较实施例 10 : 涂覆的 RuO₂ (5000ppm K), (使用表 2 中的玻璃 30)

[0111] 按照实施例 CP-1 所述的方法涂覆本测试中使用的电阻器导电材料。用下列两种电阻器浆料配方将 5000ppm K 涂覆的 RuO₂ 与玻璃 #30 (表 2) 配制在一起 :

[0112]

	电阻器浆料 10-1	电阻器浆料 10-2
涂覆的 RuO ₂	10.19 重量%	16.92 重量%
表 2 的玻璃粉 #30	59.81	53.08
有机介质	30.00	30.00

[0113] 用高剪切搅拌器以 750RPM 的转速将两种电阻器浆料混合 5 分钟。然后在压力可控的辊磨机上辊磨浆料, 并按如下方式通过 : 打开 2 次、以 100psi 的压力通过 2 次、以 180psi 的压力通过 2 次、以 250psi 的压力通过 2 次。将浆料以 18 微米干燥厚度印刷到用 Ag 基导体垫预先封端的 4 个 1" × 1" 的氧化铝基片上。收集每个基片上的 8 个印刷的电阻器的数据。记录值为平均值。在 850℃ 下焙烧样本。测得的电阻器浆料 10-1 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 1882.8 欧 (变异系数 % = 5.44)。热 TCR (HTCR) 为 813.7 (标准差 = 3.97), 冷 TCR (CTCR) 为 833.8 (标准差 = 4.43)。测得的电阻器浆料 10-2 的薄层电阻 (欧 / 平方) 为 117.5 欧 (变异系数 % = 5.26)。HTCR 为 913.6 (标准差 = 8.92), CTCR 为 955.7 (标准差 = 4.33)。

[0114] 与根据本发明的其他玻璃组合物相比, 表 2 的玻璃 #30 为不具有 B₂O₃ 并具有较高的 SiO₂ 含量的玻璃的实施例。这些测试示出了由于选择不合适的玻璃 (TCR 过高, 较差的统计值) 而得到的不合适的电阻器配方的实施例。玻璃 #30 (表 2) 不是适于 K 涂覆的 RuO₂ 导电材料的本发明玻璃组合物实施例。