

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5454414号
(P5454414)

(45) 発行日 平成26年3月26日 (2014. 3. 26)

(24) 登録日 平成26年1月17日 (2014. 1. 17)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 B 1/22 (2006. 01)

H O 1 B 1/22 A

H O 1 B 5/14 (2006. 01)

H O 1 B 5/14 Z

H O 1 C 7/00 (2006. 01)

H O 1 C 7/00 K

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-183323 (P2010-183323)
 (22) 出願日 平成22年8月18日 (2010. 8. 18)
 (65) 公開番号 特開2012-43622 (P2012-43622A)
 (43) 公開日 平成24年3月1日 (2012. 3. 1)
 審査請求日 平成24年11月13日 (2012. 11. 13)

(73) 特許権者 000183303
 住友金属鉱山株式会社
 東京都港区新橋5丁目11番3号
 (74) 代理人 110000811
 特許業務法人貴和特許事務所
 (72) 発明者 石山 直希
 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属
 鉱山株式会社 機能性材料事業部 青梅事
 業所内
 (72) 発明者 粟ヶ窪 慎吾
 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属
 鉱山株式会社 機能性材料事業部 青梅事
 業所内

審査官 増山 慎也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚膜導体形成用組成物、この組成物を用いて形成された厚膜導体、およびこの厚膜導体を用いたチップ抵抗器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電粉末と、酸化物粉末と、添加物と、有機ビヒクルとからなる厚膜導体形成用組成物であって、前記導電粉末として、少なくとも A g 粉末が含まれており、前記酸化物粉末として、 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末とが含まれており、かつ、前記添加物としてカーボン粉末が添加されていることを特徴とする、厚膜導体形成用組成物。

【請求項 2】

前記導電粉末 100 質量部に対し、前記カーボン粉末が 1 ~ 10 質量部、前記 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末が 0.1 ~ 15 質量部、前記 Al_2O_3 粉末が 0.1 ~ 8 質量部である、請求項 1 に記載の厚膜導体形成用組成物。 10

【請求項 3】

前記 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末の組成比が、 SiO_2 : 20 ~ 60 質量%、 B_2O_3 : 2 ~ 25 質量%、 Al_2O_3 : 2 ~ 25 質量%、 CaO : 20 ~ 50 質量%、および Li_2O : 0.5 ~ 6 質量%である、請求項 1 または 2 に記載の厚膜導体形成用組成物。

【請求項 4】

前記導電粉末において、前記 A g 粉末 100 質量部に対し、Au、Pd および Pt から選択される少なくとも 1 種を 0.1 ~ 5 質量部添加されている、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の厚膜導体形成用組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の厚膜導体形成用組成物を、セラミック基板に塗布した後、500 以上、900 未満の温度で焼成することにより得られ、内部にアノサイトが均一に析出しており、かつ、前記 Li_2O がアノサイトに固定化されていることを特徴とする、厚膜導体。

【請求項 6】

前記セラミック基板と、該セラミック基板上に形成され、上面電極と側面電極と裏面電極とからなる内部電極と、該セラミック基板および該上面電極上に形成される抵抗膜と、該抵抗膜を覆う絶縁ガラス保護膜と、前記内部電極を覆う Ni メッキからなる中間電極と、半田メッキからなる外部電極とを備えるチップ抵抗器であって、少なくとも前記上面電極が請求項 5 に記載の厚膜導体のみから構成されていることを特徴とする、チップ抵抗器。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉛を含有しない厚膜導体形成用組成物に関し、特に、チップ抵抗器の上面電極として用いられる厚膜導体を形成するための組成物に関する。また、この組成物を用いて形成された厚膜導体、さらには、この厚膜導体を少なくとも上面電極に適用したチップ抵抗器に関する。

【背景技術】

20

【0002】

厚膜技術を用いて厚膜導体を形成する場合、通常、導電率の高い導電粉末を、ガラス粉末などの酸化物粉末とともに、有機ビヒクル中に分散させて、ペースト状の厚膜導体形成用組成物を得て、該厚膜導体形成用組成物を、アルミナ基板などのセラミック基板上に、スクリーン印刷法、その他の塗布手段を用いて所定の形状に塗布し、500 ~ 900 で焼成することが行われている。

【0003】

厚膜導体形成用組成物を構成する材料のうち、導電粉末としては、導電率の高い Au 、 Ag 、 Pd 、および Pt から選択される少なくとも 1 種の金属からなり、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の金属粉末が用いられている。これらの金属の中では、安価であることから、 Ag 粉末および Pd 粉末が一般的に使用されているが、より良好な導電性の観点から、 Ag 粉末が導電粉末の主材料として用いられている。

30

【0004】

一方、ガラス粉末としては、これまで、軟化点の制御が容易で、化学的耐久性の高いホウケイ酸鉛、またはアルミノホウケイ酸鉛系が用いられていた。しかしながら、最近の環境汚染を防止する観点から、鉛を含有しない厚膜導体形成用組成物が望まれており、ガラス粉末の鉛フリー化の検討が行われている。

【0005】

このような厚膜導体形成用組成物を用いて形成される厚膜導体は、電子工業で用いられるチップ抵抗器、抵抗ネットワーク、ハイブリッド IC などの電子部品の電極などとして適用されている。このうちのチップ抵抗器は、図 1 に模式的に示すように、アルミナ基板と、厚膜導体により形成された上面電極と側面電極と裏面電極からなる内部電極と、酸化ルテニウム系厚膜からなる抵抗と、抵抗を覆う絶縁ガラスの保護膜とを備えており、露出した電極面には半田付け性を向上させるために、 Ni メッキからなる中間電極と Sn-Pb 半田メッキやこれに代替する Sn 系合金の鉛フリー半田メッキからなる外部電極とがそれぞれ電解メッキによってさらに形成されている。

40

【0006】

現在、導体粉末として主として用いられている Ag は、特に硫化に対し非常に弱い材料である。チップ抵抗器では、 Ni メッキや半田メッキのコーティングにより、 Ag 系の厚膜導体からなる電極の保護が図られており、通常の使用においては Ag の硫化の問題は生

50

ずることはない。しかしながら、チップ抵抗器を、熱エージングあるいは冷熱サイクルがかかるような過酷な条件下で使用した場合、応力によって絶縁ガラスからなる保護膜と半田メッキおよびNiメッキとの界面に隙間が発生したり、または、抵抗器の製造工程における不具合などを起因として保護膜の位置ズレが生じたりするなどして、内部電極が露出してしまい、空気中のイオウ性ガスによるAgの硫化が生じて、電極が短絡してしまう場合がある。特に火山性のガスの発生する温泉地など、空気中のイオウ性ガスの濃度の高い地域では、Agの硫化による電極の短絡などの問題が生じやすい。

【0007】

また、製造工程、あるいは実装工程で、チップ抵抗器などの電子部品には半田付けが行なわれるが、その際に内部電極が露出している場合には、Agなどの金属材料が半田中に拡散し、導体部分が消失し、断線してしまう半田食われが生じることがある。半田も、63Sn/37PbなどのSn-Pb系共晶半田から、鉛フリーでSn含有量の高い組成の半田に代替されつつあり、このSn系合金の半田の融点が高いことから、半田付け温度も高くなる傾向がある。このような半田組成の変更や、半田付け温度の上昇にともない、半田食われが今まで以上に発生しやすくなっているという問題もある。

【0008】

このようなAg系の厚膜導体からなる電極の硫化や半田食われによる短絡に対処する方法としては、導体粉末としてAgにPdを添加する方法が一般的に行われている。たとえば、特開2004-250308号公報は、Agのイオウ性ガスによる硫化を防止するために、耐酸性にすぐれたBi系ガラス粉末を使用するとともに、0.3～2重量%のPd粉末を添加することを開示している。ただし、硫化に対しては、目視によりAg系の電極の変色を観察するのみであり、その効果についての定量的な議論はなされていない。

【0009】

しかしながら、Pd粉末自体の使用は、電極の比抵抗値の上昇や電極の膜強度の低下による基板との接触強度の低下、さらに、コストアップを招くといった問題がある。また、特開平7-335402号公報では、電極材料として、Ag被覆のPd粉末を使用して、焼成後の膜の緻密性を向上させるとともに、耐硫化を図っている。しかしながら、このような粉末の使用はさらなるコストアップを招くため、実用面では問題がある。

【0010】

チップ抵抗器の構造を工夫することで、電極の硫化を防止することも検討されている。たとえば、特開2002-64003号公報の技術では、隙間の発生しやすい部位の上面電極の上に、保護層としてPd含有率が5.0%以上のAg系厚膜導体を形成している。また、特開2003-224001号公報の技術では、同様の保護層として、ルテニウム抵抗体層を形成している。ただし、これらは新たな構造を追加するものであり、チップ抵抗器の小型化やコスト面で問題を生ずる。

【0011】

また、特開2004-221006号公報や特開2002-324428号公報により教示されるように、導電性を有するカーボンペーストにより形成される保護層を設けることも考えられる。しかしながら、カーボン保護層は、電極自体の導電性を低下させるなどの問題があり、このようなカーボン保護層を設けずに耐硫化を図ることが要請されている。カーボン材料による保護層の形成やカーボン材料の単なる添加によっては、Ag系の厚膜導体における、効果的な耐硫化が図られていないのが現状である。

【0012】

一方、半田食われに対する対策としては、Ag系の電極材料については、特開2004-327356号公報などに記載があるように、Pdを添加する方法が一般的である。しかしながら、半田食われ対策としては、Pdを2～20質量部程度まで添加する必要がある。上述のように、電極の比抵抗値の上昇などの種々の問題を生じる。また、これらの添加材料が少ない場合には、Au、PdおよびPtといった添加材料についても、厚膜導体への半田付けに際して、半田食われが生じうる。

【0013】

このような半田食われに対する対策としては、特開平6-223616号公報に記載されているように、厚膜導体形成用組成物として、 $PbO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末と、 SiO_2 粉末と、導電粉末とを、有機ビヒクルに分散させたものを用いて、該組成物の焼成時に、アノーサイト($CaAl_2Si_2O_8$)とよばれる針状の結晶相を、厚膜導体の内部に析出させる方法がある。

【0014】

しかしながら、この厚膜導体形成用組成物では、Pbを含有するガラス粉末を用いるとともに、アノーサイトの生成にこのPbの存在を必須としており、鉛フリー化の厚膜導体におけるアノーサイトの生成を直ちに示唆するものではない。

【0015】

これに対して、特開平7-97269号公報および特開2001-114556号公報には、 $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-CaO$ 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末との含む厚膜導体形成用組成物を焼成することによって、厚膜導体にアノーサイトを析出させることが開示されている。しかしながら、これらの場合、十分な大きさのアノーサイトを析出させるためには、その結晶化温度が高い(ガラスの軟化温度が高い)ことから、900以上の高温が必要である。900以上の温度で厚膜導体形成用組成物を焼成すると、厚膜導体が過焼結となったり、Agの融点が低いため、Ag系の厚膜導体からなる電極が島状になって、均質な電極の形成が困難になったりするなどの問題がある。

【0016】

本発明者らは、特開2006-228572号公報において、ガラス系粉末として、 $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-CaO-Li_2O$ 系ガラス粉末を用いることにより、ガラスの軟化温度を低下させ、もって900未満の焼成によっても、厚膜内部にアノーサイトを均一に析出させることを開示している。この方法によって、耐半田食われ性に関して顕著な向上が認められているが、本発明者によるさらなる評価検討により、主たる導電材料としてAg粉末を用いた厚膜導体形成用組成物を用いてチップ抵抗器の上面電極を形成した場合であって、該チップ抵抗器を上述のようなイオウ性ガスの濃度が高い特殊環境で使用した場合に、経時により上面電極の硫化が生じる可能性が指摘され、その耐硫化性のさらなる改善が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2004-250308号公報

【特許文献2】特開平7-335402号公報

【特許文献3】特開2003-224001号公報

【特許文献4】特開2004-221006号公報

【特許文献5】特開2002-324428号公報

【特許文献6】特開2004-327356号公報

【特許文献7】特開平6-223616号公報

【特許文献8】特開平7-97269号公報

【特許文献9】特開2001-114556号公報

【特許文献10】特開2006-228572号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は、耐硫化性と耐半田食われ性とにもすぐれる、鉛フリーの厚膜導体形成用組成物を低コストで提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の厚膜導体形成用組成物は、導電粉末と、酸化物粉末と、添加物と、有機ビヒクルとからなる厚膜導体形成用組成物であって、前記導電粉末として、少なくともAg粉末

10

20

30

40

50

が含まれており、前記酸化物粉末として、 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末とが含まれており、かつ、前記添加物としてカーボン粉末が添加されていることを特徴とする。

【0020】

前記導電粉末100質量部に対し、前記カーボン粉末が1～10質量部、前記 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末が0.1～15質量部、前記 Al_2O_3 粉末が0.1～8質量部であることが好ましい。

【0021】

また、前記 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末の組成比が、 SiO_2 :20～60質量%、 B_2O_3 :2～25質量%、 Al_2O_3 :2～25質量%、 CaO :20～50質量%、および Li_2O :0.5～6質量%であることが好ましい。

10

【0022】

本発明において、前記Ag粉末100質量部に対し、導電粉末としてのAu、PdおよびPtから選択される少なくとも1種が、0.1～5質量部さらに添加されていてもよい。

【0023】

本発明の厚膜導体は、上記の厚膜導体形成用組成物を、セラミック基板に塗布した後、500以上、900未満の温度で焼成することにより得られ、内部にアノーサイトが均一に析出しており、かつ、前記 Li_2O がアノーサイトに固定化されていることを特徴とする。

20

【0024】

さらに、本発明のチップ抵抗器は、前記セラミック基板と、該セラミック基板上に形成され、上面電極と側面電極と裏面電極とからなる内部電極と、該セラミック基板および該上面電極上に形成される抵抗膜と、該抵抗膜を覆う絶縁ガラス保護膜と、前記内部電極を覆うNiメッキからなる中間電極と、半田メッキからなる外部電極とを備えるチップ抵抗器であって、少なくとも前記上面電極が本発明の厚膜導体のみから構成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0025】

本発明の厚膜導体形成用組成物により、材料の工夫のみによって、半田食われが防止されるだけでなく、耐硫化性にもすぐれる、鉛フリーの厚膜導体形成用組成物を提供することができる。

30

【0026】

この厚膜導体形成用組成物を用いることにより、電子部品、特にチップ抵抗器の電極に使用した場合に、電極を構成する導電材料であるAgの硫化や半田食われが防止できる。また、特別な構造上の工夫や特殊な材料の使用は不要であるため、このような硫化や半田食われによる断線故障の少ない電子部品を、効率よく低コストで提供できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1は、本発明が適用されるチップ抵抗器の模式図である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の厚膜導体形成用組成物は、 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末とを含有することを特徴とし、導電ペースト焼成時に前記ガラス粉末と Al_2O_3 粉末とを反応させることにより、アノーサイトが厚膜導体内部に均一に析出している厚膜導体を得ることができる。かかる厚膜導体を用いると、わずかな量の厚膜導体中の貴金属が、半田に溶解することにより、アノーサイトが厚膜導体の表面に棘状に露出する。アノーサイトは針状の結晶であり、これが厚膜導体表面に棘状に露出すると、半田が、表面張力によって貴金属に達しなくなり、半田食われが進行しなくなる。

50

【0029】

本発明において、酸化物粉末として上記のガラス粉末のほか、 Al_2O_3 粉末を含有させるのは、アノーサイトの厚膜導体内部における均一な析出を実現するためである。すなわち、前記ガラス粉末に、 Al_2O_3 粉末を混合させない場合、得られる厚膜導体とセラミック基板の界面付近に、アノーサイトが多く析出してしまうため、半田食われを抑制する効果が十分に得られない。よって、半田が、表面張力によって貴金属に達しないようにするためには、アノーサイトが厚膜導体内部に均一に析出している必要がある。さらに、半田付けにより露出するアノーサイトの棘の長さが $1\mu m$ 以上、好ましくは $3\mu m$ 以上、必要である。長さが $1\mu m$ 未満の微細な結晶相では、該アノーサイトが厚膜導体中から半田中に移動してしまい、半田食われを抑制する効果が十分に得られなくなる。

10

【0030】

アノーサイトは、 $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO$ 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末との混合物を焼成することによっても、析出させることができる。ただし、この場合に十分な大きさのアノーサイトを析出させるには、 900 以上の高温が必要である。これに対して、本発明では、ガラス粉末中に Li_2O が含有されているため、より低温でもアノーサイトを析出させることを可能としている。

【0031】

本発明では、導電粉末 100 質量部に対し、前記 Al_2O_3 粉末を $0.1 \sim 8$ 質量部、好ましくは $0.5 \sim 3$ 質量部としている。酸化物粉末として使用する Al_2O_3 粉末が、導電粉末の 100 質量部に対して 0.1 質量部より少なくなると、アノーサイトの析出が少なく、半田食われを起こしやすくなる。アノーサイトは、 Si と Al と Ca の複合酸化物であり、特に Al が十分に供給されないとアノーサイトの析出は生じない。また、アノーサイトの析出は、耐硫化性を発揮させるためにも必要である。すなわち、ガラス粉末に単にカーボン粉末を加えたとしても、耐硫化性は十分に発揮されず、カーボン粉末の添加とアノーサイトの析出との組合せによって、はじめて耐硫化性が十分に発揮されることになる。一方、 Al_2O_3 粉末の添加量が 8 質量部より多くなると、接触抵抗が大きくなるだけでなく、セラミック基板との接着強度が低下してしまう。

20

【0032】

酸化物粉末として使用される Al_2O_3 粉末の平均粒径は、 $3\mu m$ 以下、好ましくは $0.5 \sim 2\mu m$ の範囲であることが望ましい。 Al_2O_3 粉末の平均粒径が $3\mu m$ を超えると、アノーサイトが厚膜導体中に均一に析出しにくくなるばかりでなく、厚膜導体の表面が粗くなり、電子部品の特性を測定するためのプローブとの接触抵抗が大きくなるおそれがある。なお、 Al_2O_3 粉末の形状は特に限定されるものではないが、ガラス粉末との均一混合化、アノーサイトの均一析出化という観点から、球状または粉状のものが好ましい。

30

【0033】

本発明において、酸化物粉末として使用される $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O$ 系ガラス粉末の組成比は、 SiO_2 : $20 \sim 60$ 質量%、 B_2O_3 : $2 \sim 25$ 質量%、 Al_2O_3 : $2 \sim 25$ 質量%、 CaO : $20 \sim 50$ 質量%、および Li_2O : $0.5 \sim 6$ 質量%であることが好ましい。

【0034】

ガラス粉末の組成において、 SiO_2 が、 20 質量%より少なくなると、 Si が十分に供給されず、アノーサイトが析出しにくくなり、半田食われおよび硫化を防止できなくなるおそれがある。また、厚膜導体中のガラスの耐候性、耐水性および耐酸性が低下する傾向となる。一方、 SiO_2 が、 60 質量%より多くなると、ガラスの軟化温度が高くなりすぎて、アノーサイトが析出する温度が高くなる傾向となる。

40

【0035】

B_2O_3 が、 2 質量%より少なくなると、ガラスの軟化温度が高くなりすぎる傾向となる。また、厚膜導体のガラスが脆くなりやすくなってしまう。一方、 B_2O_3 が、 25 質量%より多くなると、ガラスが分相しやすくなり、厚膜導体中のガラスの耐候性、耐水性および耐酸性も低下するおそれがある。

50

【0036】

ガラス粉末の組成において、 Al_2O_3 が、2質量%より少なくなると、同様にアノーサイトが析出しにくくなり、また、厚膜導体中のガラスが分相しやすくなる。一方、 Al_2O_3 が、25質量%より多くなると、ガラスの軟化温度が高くなりすぎ、アノーサイトが析出する温度が高くなりすぎるおそれがある。

【0037】

CaO が、20質量%より少なくなると、 Ca の供給が不十分となり、アノーサイトが析出しにくくなる。一方、 CaO が、50質量%より多くなると、ガラス化しにくくなる。

【0038】

Li_2O は、ガラスの軟化温度を低下させる働きがあり、 Li_2O の含有量を増やすと、それに応じて、アノーサイトの結晶を大きく成長させることができる。したがって、ガラス粉末の組成において、 Li_2O が、0.1質量%よりも少なくなると、低い温度でアノーサイトが析出しにくくなり、また、析出したアノーサイトの大きさも小さくなりやすい。一方、 Li_2O が、10質量%より多くなると、ガラスの耐候性、耐水性および耐酸性が低下するおそれがある。なお、 Li_2O が、4～6質量%の範囲にある場合には、厚膜導体形成用組成物に含まれるガラス粉末の含有量が少ない場合でも、得られる厚膜導体の耐半田食われ性が損なわれることなく、その接着強度を向上させることができる。

【0039】

本発明の $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ 系ガラス粉末の組成比では、 Li_2O は、ペースト焼成中に析出したアノーサイトにほとんど取り込まれて、固定化される。したがって、形成された電極間に電位差があっても、 Li イオンがマイグレーションしてしまうことはない。

【0040】

本発明で使用するガラス粉末は、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ 系であるが、その組成中に他の成分を含むこともでき、軟化点、耐酸性などに応じて、 ZnO 、 BaO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 などの成分を適宜選択し、含有させることができる。

【0041】

本発明において、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ 系ガラス粉末の平均粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\sim7\text{ }\mu\text{m}$ であることが望ましい。平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上では、ガラス粉末の軟化が遅れ、電極膜と基板との接着強度が低下する傾向となり、好ましくない。

【0042】

本発明においては、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ 系ガラス粉末の添加量は、導電粉末100質量部に対して、0.1～15質量部、好ましくは $3\sim8$ 質量部とする。 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Li}_2\text{O}$ 系ガラス粉末が、導電粉末の100質量部に対して0.1質量部より少なくなると、セラミック基板との接着強度が低下してしまう。また、アノーサイト析出のための材料が十分に供給されないこととなる。一方、15質量部より多くなると、厚膜導体の抵抗値が高くなるばかりでなく、厚膜導体の表面にガラスが浮き、メッキ性、半田の濡れ、および特性評価のためのプローブとの接触抵抗が、劣化するおそれがある。

【0043】

導電粉末としては、 Au 、 Ag 、 Pd および Pt から選択される少なくとも1種の貴金属粉末が用いられる。本発明は、 Ag の硫化を防止しようとするものであるから、本発明の対象となるのは、少なくとも Ag を含む導電粉末である。ただし、 Ag に、 Au 、 Pd および Pt から選択される少なくとも1種の貴金属粉末をさらに包含することができる。これらの貴金属の添加は、導電材料として、 Ag の耐半田食われ性および耐硫化性を向上させる作用を有する。ただし、これらの貴金属は硫化に対して耐性が強いものの、高価な貴金属であることから、本発明ではこのような高価な金属の含有率を下げ、低コストで提

10

20

30

40

50

供できる厚膜導体形成用組成物を供給することが目的となる。したがって、本発明では、導電粉末として、低コストのA gのみを用いてもよいし、耐硫化性をさらに高める必要がある場合に、これらの貴金属、好ましくはP dまたはP t、特にコスト面からP dをA g 100質量部に対して0.1～5質量部まで添加してもよい。

【0044】

なお、P dなどの添加によってA gの硫化が抑制される理由は、A gの硫化はA gの外方からのSの拡散によって起こるためとされ、A gとP dなどが合金化していると、A gが合金表面から硫化表面に徐々に拡散し、硫化物直下の合金部分がP dなどの貴金属リッチ相に変化していくため、硫化していくにしたがって、その硫化速度が減少するためと考えられている。

10

【0045】

しかしながら、導電金属成分とガラス成分の混合体である厚膜導体においては、その硫化の度合いは、厚膜導体の組成、たとえばガラス粉末の組成や添加量にも影響されることから、組成物の検討によって低コストかつ低P d化の実現に向けて日々研究されていることは周知の通りである。すなわち、本発明では、導電粉末としてA gのみの組成であって、P dを添加していない場合でも、耐硫化性を発揮できる厚膜導体形成用組成物を提供しえる点で、顕著な効果を有するものである。

【0046】

導電粉末の平均粒径は、焼結性の観点から、10 μm以下が望ましい。導電粉末の形状については、粒状、フレーク状など任意の形状が採用でき、混合して使用することができる。その中で、粉状の導電粉末の粒径は、焼結性の観点から、好ましくは0.1～2 μmであることが望ましい。

20

【0047】

本発明においては、導電粉末100質量部に対して、カーボン粉末を1～10質量部、好ましくは3～7質量部だけ、さらに添加している点に特徴がある。カーボン粉末は、導電性を有することから、広い意味での導電ペーストの分野において、導電粉末として用いられる材料である。ただし、貴金属粉末を用いる厚膜導体形成用組成物においては、その導電材料としての単なる添加は、得られる厚膜導体の本来の導体性能ないしは接着強度を含む電極性能を低下させるものであるため、通常、添加されることはない。また、カーボン粉末を、A gを導体粉末の主材料とするが、アノードサイトが形成されることのない厚膜導体形成用組成物の材料として単に添加した場合に、A gの硫化を好適に防止することはできない。

30

【0048】

本発明者の試行錯誤および実験により、導電粉末と、酸化物粉末と、有機ビヒクルとからなる厚膜導体形成用組成物であって、前記導電粉末として、少なくともA g粉末が含まれており、前記酸化物粉末として、 SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - Li_2O 系ガラス粉末と、 Al_2O_3 粉末とが含まれている厚膜導体形成用組成物において、添加物としてカーボン粉末をさらに添加することにより、得られる厚膜導体の耐硫化性が向上することが確認されたのである。この効果について確認した後、カーボン粉末を添加した厚膜導体形成用組成物の焼成後の電極膜の断面構造を観察してみたところ、以下のような知見が得られている。

40

【0049】

すなわち、添加したカーボン粉末はその作用によって組成物中のガラス粉末の溶融挙動に影響を与えており、ガラスが溶融して粘性が低下することによって、そのガラスがセラミック基板との界面に移動してしまうことを抑制する。これにより、焼成後の電極膜の断面観察では、導体であるA gのマトリックス中に、針状のアノードサイト結晶と、非晶質のガラス成分が網目状に均一に析出しており、A gとガラス酸化物が複合している特徴的な膜構造となっている。このような構造となる理由は明らかではないが、この膜構造がA gを含む電極膜を硫化雰囲気さらしたときに、A g表面からイオウの拡散によって進行する硫化銀の生成過程において、イオウの拡散速度を抑制しているものと考えられる。なお

50

、カーボンは、焼成途中で酸素との結合によりCOとなり分解されるため、焼成後の膜構造中では、そのほとんどが消失しているものと考えられる。

【0050】

本発明に用いるカーボン粉末の種類、形状および大きさについては、特に限定されるのではなく、カーボンインク用途として市販されている一般的な製品を用いることができる。このような製品におけるカーボン粉末の平均粒径は、 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲のものが多く、ペースト中に均一に分散させる必要があるため、 $0.1 \mu\text{m}$ 前後の粉末を使用することが好ましい。

【0051】

また、カーボン粉末の添加量に関しては、導電粉末100質量部に対して、1～10質量部、好ましくは3～7質量部とする。1質量部よりも少ないと、得られる厚膜導体の耐硫化性の向上が十分に図られない。10質量部以上の添加では、焼成膜の緻密性が低下し、セラミック基板との接着強度が低下してしまうので、好ましくない。

【0052】

その他の厚膜導体形成用組成物の材料である有機ビヒクルとしては、従来と同様に、エチルセルロース、メタクリレートなどを、ターピネオール、ブチルカルビトールなどの溶剤に溶解したものをを用いることができる。

【0053】

なお、本発明では、上記の材料粉末のほか、厚膜導体の接着強度や半田濡れ性などを向上させる目的で、従来から用いられる各種粉末、たとえば、 Bi_2O_3 、 SiO_2 、 CuO 、 ZnO 、 MnO_2 などの酸化物粉末を添加することは可能である。

【0054】

本発明の厚膜導体は、上述した本発明の厚膜導体形成用組成物を、セラミック基板に塗布した後、500以上、900未満の温度、好ましくは820～870の温度で焼成することにより得られ、内部にアノーサイトが均一に析出しており、かつ、前記 Li_2O がアノーサイトに固定化されていることを特徴とする。

【0055】

本発明の厚膜導体は、チップ抵抗器のほか、抵抗ネットワーク、ハイブリッドICなどの電子部品の電極として好適に適用される。特に、本発明は、セラミック基板と、該セラミック基板上に形成され、上面電極と側面電極と裏面電極とからなる内部電極と、該セラミック基板および該上面電極上に形成される抵抗膜と、該抵抗膜を覆う絶縁ガラス保護膜と、前記内部電極を覆うNiメッキからなる中間電極と、半田メッキからなる外部電極とを備えるチップ抵抗器に好適に適用される。すなわち、このようなチップ抵抗器はイオウ性雰囲気などイオウ濃度の高い特殊な環境において使用される場合があるが、本発明のチップ抵抗器では、内部電極のうち、少なくとも上面電極が本発明の厚膜導体のみによって構成されており、他の硫化防止のための構造を採り入れる必要もなく、特殊な導体粉末材料を用いることもなく、そのような特殊環境においても電極の硫化が効果的に防止される。

【0056】

なお、チップ抵抗器などの電子部品における厚膜導体が形成されるセラミック基板としては、アルミナ基板、特に高純度のアルミナ基板が用いられるが、その他、ジルコニア基板なども好適に用いることは可能である。その他の、構成要素については、従来から知られている公知の材料を用いて作成できるので、ここでは詳細な説明を省略する。

【実施例】

【0057】

(ガラス粉末の組成)

表1に6種類のガラス粉末の組成比(質量%)を示した。これらのうち、ガラス粉末A、B、C、Fが本発明の組成範囲に該当する。一方、ガラス粉末Dは Li_2O が含まれず、ガラス粉末EはCaOが含まれず、それぞれ本発明の組成範囲外である。

【0058】

(厚膜導体形成用組成物の作製)

平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ の粒状 Ag 粉末、および平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ の粒状 Pd 粉末からなる導電粉末に対して、表 1 に示した組成で、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のガラス粉末と、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末と、平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ のカーボン粉末とを、ターピネオール溶液にエチルセルロース樹脂を溶解して得た有機ビヒクルと混合し、3 本ロールミルで混練することにより、ペースト状の厚膜導体形成用組成物を作製した。 Ag 粉末と Pd 粉末の合計からなる導電粉末の合計量を 100 質量部として、有機ビヒクルは導電粉末 100 質量部に対して 25 質量部とし、その他の材料に関しては、導電粉末 100 質量部に対して、表 2 に記載した質量部とした。

【0059】

10

作製した厚膜導体形成用組成物を、96 質量% アルミナ基板上にスクリーン印刷し、150 で乾燥した。乾燥した基板を、ピーク温度 850 で 9 分間、トータル 30 分間のベルト炉で焼成し、所定のパターンの厚膜導体膜を形成した。

【0060】

得られた厚膜導体の膜厚の評価は、 $2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ のパッドについて、触針型の膜厚計を用いて測定することにより行った。

【0061】

面積抵抗値の評価は、幅 0.5 mm 、長さ 50 mm の導体パターンの抵抗値をデジタルマルチメータにより測定して、得られた値を面積抵抗値に換算することにより行った。

【0062】

20

耐半田食われ性の評価は、次のように行った。まず、幅 0.5 mm 、長さ 50 mm の焼成した厚膜導体を用いて、270 に保持した 96.5 質量% Sn - 3 質量% Ag - 0.5 質量% Cu 組成の鉛フリー半田浴中に、10 秒間、浸した後、抵抗値を測定する操作を 1 回として、この操作を繰り返した。測定された抵抗値が 1 k 以上になったことにより、半田食われが起きたことを確認し、半田食われが起きるまで、すなわち測定された抵抗値が 1 k 以上となるまでの繰り返し回数を計測し、耐半田食われ性の評価とした。繰り返し回数 12 回を超えた場合を良好 ()、それ以下の場合を不良 (x) とした。

【0063】

また、耐硫化性の評価は、次のように行なった。イオウ性雰囲気を得るために、市販の機械切削用オイル (イオウ含有) を 80 に保持し、このオイルの中に、焼成された電極基板を浸漬、静置し、硫化を促進させる方法を用いた。評価に使用した機械切削用オイルのイオウ分と塩素分の濃度は、全イオウ分 3000 質量 ppm、全塩素分 23.2 質量% (イオンクロマトグラフ法による) であった。

30

【0064】

耐半田食われ性の評価と同様に、幅 0.5 mm 、長さ 50 mm の焼成した厚膜導体を用い、まず初期の面積抵抗値を測定した。前述の機械切削用オイルを 80 に保持し、このオイル中に前述の厚膜導体焼成基板を電極が露出したままの状態に浸漬し、30 分ごとに基板を取り出し、面積抵抗値を測定した。切削オイル中のイオウにより硫化し電極が銀色から黒変するため、硫化の状態は目視でも確認できる。耐硫化性の判定方法として、オイル浸漬後、面積抵抗値が $1 /$ 以上となるまでに要した時間を確認し、浸漬 12 時間で、面積抵抗値が $1 /$ 未満であるものを良好 ()、 $1 /$ 以上のものを不良 (x) とした。

40

【0065】

接着強度の評価は、 $2.0\text{ mm} \times 2.0\text{ mm}$ のパターンの厚膜導体上に、直径 0.65 mm の Sn メッキ銅線を、96.5 質量% Sn - 3 質量% Ag - 0.5 質量% Cu 組成の鉛フリー半田を用いて半田付けし、垂直方向に引っ張り、剥離させ、剥離時の引っ張り力を測定することにより行なった。

【0066】

【表 1】

	組成比(質量%)										備考
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O ₃	BaO	ZrO ₂	Bi ₂ O ₃	CuO	MnO ₂	
ガラス粉末A	38.0	8.0	15.0	38.0	1.0	-	-	-	-	-	本発明範囲内
ガラス粉末B	38.0	8.0	15.0	37.0	2.0	-	-	-	-	-	本発明範囲内
ガラス粉末C	40.0	5.0	16.0	33.0	6.0	-	-	-	-	-	本発明範囲内
ガラス粉末D	40.0	12.0	13.0	33.0	-	-	2.0	-	-	-	範囲外
ガラス粉末E	45.0	13.0	5.0	-	2.0	35.0	-	-	-	-	範囲外
ガラス粉末F	29.2	4.7	14.6	23.3	1.4	-	-	18.0	7.0	1.8	本発明範囲内

【0067】

10

(実施例1～3、比較例1～3)

表2に示すとおり、Ag粉末とPd粉末の比率(質量比)を99.3:0.7とし、カーボン粉末の添加量を導電粉末100質量部に対して4.0質量部とし、Al₂O₃粉末の添加量と、ガラス粉末A、B、C、D、Eを用いて、添加量を3.0～5.0質量部の範囲として、各材料の組合せとその添加量を変えて、ペースト状の厚膜導体形成用組成物を作製した。測定された厚膜導体の膜厚、面積抵抗値、接着強度、耐半田食われ性および耐硫化性の結果とその評価について、それぞれ表2に示す。

【0068】

実施例1のガラス粉末Aを用い、その添加量を5.0質量部として得られた厚膜導体は、12回、半田に浸しても、面積抵抗値は10 / 以下で、断線することなく、耐半田食われ性にすぐれていた。また、耐硫化性についても、イオウ含有オイルに、12時間浸漬したのちの面積抵抗値は、1 / 以下であり、耐硫化性にもすぐれていた。また、接着強度も58Nとチップ抵抗器の電極用途として十分な強度が得られていた。

20

【0069】

実施例2のガラス粉末Bを用い、その添加量を4.0質量部として得られた厚膜導体、および実施例3のガラス粉末Cを用い、その添加量を3.0質量部として得られた厚膜導体についても、同様の結果と評価が得られた。

【0070】

比較例1の本発明の組成範囲外であり、Li₂Oを含まないガラス粉末Dを用い、その添加量を5.0質量部として得られた厚膜導体は、4回目の半田槽浸漬により、面積抵抗値が1k / 以上となり、耐半田食われ性に劣っていた。また、耐硫化性についても、オイル2時間浸漬後の面積抵抗値が1 / 以上となり、耐硫化性についても劣っていた。

30

【0071】

比較例1のように、Li₂Oを含まないガラス粉末を使用する組成物を用いて得た厚膜導体では、900 未満の焼成温度では、厚膜導体中にアノーサイトが十分に析出および成長しないので、厚膜導体のAgのみならず、Pdについても、完全に半田に食われてしまっている。このことから、Li₂Oがアノーサイトの析出および成長を促進させていることが理解される。また、耐硫化性の発現にもアノーサイトの析出が必要であることも理解される。

40

【0072】

同様に、比較例2の本発明の組成範囲外であるガラス粉末Eを用い、その添加量を5.0質量部として得られた厚膜導体は、2回目の半田槽浸漬により、面積抵抗値が1k / 以上となり、オイル1.5時間浸漬後の面積抵抗値が1 / 以上となり、耐半田食われ性、耐硫化性のいずれについても劣っていた。

【0073】

比較例2のように、CaOを含まないガラス粉末を使用する組成物を用いて得た厚膜導体でも、Caが供給されず、厚膜導体中にアノーサイトが析出せず、耐半田食われ性および耐硫化性のいずれの効果も発揮されないことが理解される。

【0074】

50

比較例 3 の本発明の組成範囲にあるガラス粉末 A を用い、その添加量を 5 . 0 質量部としたが、 Al_2O_3 粉末を添加せずに得られた厚膜導体についても、2 回目の半田槽浸漬により、面積抵抗値が $1\text{ k } /$ 以上となり、オイル 8 時間浸漬後の面積抵抗値が $1 /$ 以上となり、耐半田食われ性、耐硫化性のいずれについても劣っていた。

【 0 0 7 5 】

比較例 3 のように、酸化物粉末材料として Al_2O_3 粉末を含まず、ガラス粉末のみかなる組成物を用いて得た厚膜導体では、アノーサイトが厚膜導体中に均一に析出せず、厚膜導体とアルミナ基板の界面部に集中的に析出してしまい、耐半田食われ性および耐硫化性のいずれの効果も発揮されないことが理解される。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

	導電粉末 (質量部)		酸化物粉末 (質量部)			添加物 (質量部)	評価結果							
	Ag 粉末	Pd 粉末	ガラス粉末		Al_2O_3 粉末	カーボン 粉末	膜厚 (μm)	面積 抵抗値 ($\text{m}\Omega$)	接着 強度 (N)	耐半田 食われ性 $\geq 1\text{ k}\Omega$ になる までの回数 (回)	耐流化性 $\geq 1\Omega$ になる までの時間 (hr)	耐半田 食われ 性 判定	耐硫 化性 判定	総合 判定
実施例 1	99.3	0.7	A	5.0	1.0	4.0	8.0	4.4	58	>12	>12	○	○	○
実施例 2	99.3	0.7	B	4.0	1.0	4.0	8.2	4.3	54	>12	>12	○	○	○
実施例 3	99.3	0.7	C	3.0	1.0	4.0	8.2	4.1	60	>12	>12	○	○	○
比較例 1	99.3	0.7	D	5.0	1.0	4.0	8.0	4.8	27	4	2	×	×	×
比較例 2	99.3	0.7	E	5.0	1.0	4.0	8.3	5.0	51	2	1.5	×	×	×
比較例 3	99.3	0.7	A	5.0	—	4.0	8.1	4.5	61	2	8	×	×	×
比較例 4	99.3	0.7	F	6.3	1.0	—	8.0	4.7	65	>12	3.5	○	×	×
実施例 4	99.3	0.7	F	6.3	1.0	1.0	8.2	4.5	67	>12	>12	○	○	○
実施例 5	99.3	0.7	F	6.3	1.0	4.0	8.1	4.6	63	>12	>12	○	○	○
実施例 6	99.3	0.7	F	6.3	1.0	6.0	8.2	4.8	59	>12	>12	○	○	○
実施例 7	99.3	0.7	F	6.3	0.5	4.0	8.1	4.5	66	>12	>12	○	○	○
実施例 8	99.3	0.7	F	6.3	3.0	4.0	8.2	5.0	59	>12	>12	○	○	○
実施例 9	100.0	0.0	F	6.3	1.0	4.0	8.0	4.5	62	>12	>12	○	○	○
比較例 5	100.0	0.0	E	5.0	1.0	—	8.3	4.6	52	1	1.5	×	×	×
比較例 6	98.5	1.5	E	5.0	1.0	—	8.3	6.5	50	3	4	×	×	×
比較例 7	93.0	7.0	E	5.0	1.0	—	8.1	13.1	47	5	>12	×	○	×

【 0 0 7 7 】

(実施例 4 ~ 6 、 比較例 4)

実施例 4 、 実施例 5 、 実施例 6 、 および比較例 4 には、本発明の組成範囲であるガラス粉末 F を用いた。ガラス粉末 F は、本発明範囲内のガラス組成に加えて、さらなる導体特性の向上を図るために、 Bi_2O_3 、 CuO 、 MnO_2 を表 2 に示す分量だけ添加したものである。それぞれ、ガラス F の添加量を 6 . 3 質量部、Ag と Pd の比率 (質量比) を 9 9 . 3 : 0 . 7 として、カーボン粉末の添加量を 0 から 6 . 0 質量部まで変化させた。

【 0 0 7 8 】

その結果、これらのガラス材料を用いて作成された厚膜導体において、耐半田食われ性に関しては、いずれも 1 2 回半田槽に浸漬しても抵抗値の上昇がなく、良好な結果が得られた。また、接着強度についても、いずれも 6 0 N を超えており、上記の添加材料の添加効果が現れたものと考えられる。

【 0 0 7 9 】

しかしながら、耐硫化性に関して、実施例 4 ~ 6 は、いずれもオイル 1 2 時間浸漬後の面積抵抗値が $1 /$ 未満と、面積抵抗値の上昇が抑制されていたが、カーボン粉末が無添加である比較例 4 では、面積抵抗値がオイル浸漬 3 . 5 時間で $1 /$ 以上となり、耐硫化性に劣っていた。

【 0 0 8 0 】

(実施例 7 、 8)

実施例 7 、 実施例 8 は、実施例 5 の系列であって、 Al_2O_3 粉末の添加量をそれぞれ 0

． 5 質量部、 3 ． 0 質量部としたものである。

【 0 0 8 1 】

その結果、耐半田食われ性に関して、いずれも 1 2 回半田槽に浸漬しても面積抵抗値の上昇は認められず、良好な結果が得られており、かつ、耐硫化性についても、オイル浸漬 1 2 時間後において面積抵抗値は 1 / 未満と、良好な結果が得られた。さらに、接着強度も高い結果であった。

【 0 0 8 2 】

(実施例 9)

実施例 9 も、実施例 5 の系列であって、P d 粉末を添加せずに、導電粉末を A g 粉末のみで構成したものである。

10

【 0 0 8 3 】

その結果、耐半田食われ性に関して、1 2 回半田槽に浸漬しても面積抵抗値の上昇は認められず、良好な結果が得られており、耐硫化性についても、オイル浸漬 1 2 時間後において面積抵抗値は 1 / 未満と、良好な結果が得られた。さらに、接着強度も高い結果であった。

【 0 0 8 4 】

(比較例 5 ~ 7)

比較例 5、比較例 6、比較例 7 は、それぞれ C a O を含まない本発明の組成範囲外のガラス粉末 E を用いて、 Al_2O_3 粉末を 1 ． 0 質量部添加し、カーボン粉末を無添加とする組成物を用いて得た厚膜導体であり、組成物中の A g 粉末と P d 粉末の比率を変化させて、この組成における P d 添加の効果を確認したものである。いずれも、耐半田食われ性や耐硫化性を向上させる P d 粉末が添加されているが、アノーサイトの析出がなく、かつ、アノーサイトとカーボンの添加効果による特殊な結晶構造を有しないこれらの比較例の厚膜導体では、いずれも耐半田食われ性は劣っていた。

20

【 0 0 8 5 】

耐硫化性に関しては、A g 粉末 1 0 0 質量部に対して P d 粉末の添加量が 7 ． 0 質量部である比較例 7 に関しては、オイル浸漬後 1 2 時間での面積抵抗値の上昇は抑制されており、耐硫化性が発揮されているが、それ以下の P d 添加量のものでは、耐硫化性についても劣っていた。

【 0 0 8 6 】

本発明範囲の実施例 9 においては A g のみの組成で、P d 粉末を添加していなくとも耐硫化性を得ており、その効果は比較例 5 との比較により十分に理解される。また、比較例 7 の P d を高い含有量で有する組成との比較により、本発明では P d の含有量をその 1 / 1 0 以下に抑えても、同等の耐硫化性が得られることが理解される。

30

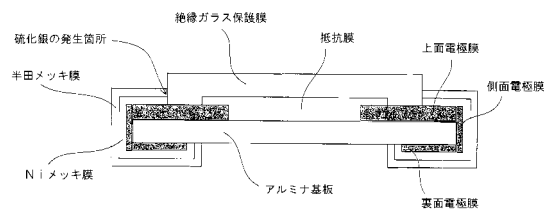
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 7 】

以上のように、本発明による厚膜導体形成用組成物を用いることで、低コストで、耐硫化性、耐半田食われ性を実現することが可能となり、A g の硫化による電極の短絡の抑制と、半田付けの際の A g を含む貴金属材料の半田食われによる電極の短絡の抑制の両方を同時に実現する、厚膜導体形成用組成物を提供することが可能となる。よって、本発明の厚膜導体形成用組成物を用いて作成される厚膜導体を用いることで、イオウ性雰囲気などの特殊な環境下におかれた場合でも、安定した性能を発揮しうるチップ抵抗器などの電子部品が低コストで提供されることから、本発明は、チップ部品メーカーを含む電子部品の分野に対して大いに貢献をなすものといえる。

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 8 8 0 1 4 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 8 5 7 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 B	1 / 1 4	-	1 / 2 4
H 0 1 B	5 / 1 4		
H 0 1 C	7 / 0 0		