



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201004890 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098113101

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C03C8/02 (2006.01)

C03C8/04 (2006.01)

C03C8/14 (2006.01)

C03C8/22 (2006.01)

H01B1/16 (2006.01)

H01C7/00 (2006.01)

H01C17/065 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/18

美國

61/046,268

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：早川佳一郎 HAYAKAWA, KEIICHIRO (JP)；史密斯 傑洛米 大衛 SMITH,
JEROME DAVID (US)；緒方裕子 OGATA, YUKO (JP)；萊布藍卻 馬克 H
LABRANCHE, MARC H. (US)；漢 肯尼士 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN
(US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

使用含銅玻璃料之電阻器組合物

RESISTOR COMPOSITIONS USING A CU-CONTAINING GLASS FRIT

(57)摘要

本發明係關於使用氧化鈣及/或多元氧化鈣作為導電組份且使用含 Cu 玻璃料之組合物。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201004890 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098113101

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C03C8/02 (2006.01)

C03C8/04 (2006.01)

C03C8/14 (2006.01)

C03C8/22 (2006.01)

H01B1/16 (2006.01)

H01C7/00 (2006.01)

H01C17/065 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/18

美國

61/046,268

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：早川佳一郎 HAYAKAWA, KEIICHIRO (JP)；史密斯 傑洛米 大衛 SMITH,
JEROME DAVID (US)；緒方裕子 OGATA, YUKO (JP)；萊布藍卻 馬克 H
LABRANCHE, MARC H. (US)；漢 肯尼士 瓦倫 HANG, KENNETH WARREN
(US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

使用含銅玻璃料之電阻器組合物

RESISTOR COMPOSITIONS USING A CU-CONTAINING GLASS FRIT

(57)摘要

本發明係關於使用氧化鈣及/或多元氧化鈣作為導電組份且使用含 Cu 玻璃料之組合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於製造厚膜電阻器之組合物，且具體而言係關於使用氧化鈣及/或多元氧化鈣作為導電組份之組合物。

【先前技術】

廣泛用於厚膜電阻器電部件、厚膜混合電路等中之厚膜電阻器組合物係用於藉由以下方式製備電阻器厚膜之組合物：將該組合物印刷至絕緣基板表面上所形成之導體圖案或電極上，然後在接近850°C之溫度下燒製印刷物。

厚膜電阻器組合物係藉由將導電組份及無機黏合劑分散於有機介質(媒劑)中製得。導電組份用於決定厚膜電阻器之電性質，且氧化鈣可用作該組份。無機黏合劑包括玻璃，且用於保持厚膜完整且使其結合至基板上。有機介質係可影響組合物之施加性質(尤其為流變性)之分散介質。

近來鈣價格之增長使得較低鈣含量的組合物係合意的。一種方法係藉由使用較高表面積氧化鈣來減少組合物中所需鈣的量，但此方法會導致電阻溫度係數(TCR)變得更負。有時，TCR會超出容許範圍，尤其超出10千歐姆-1兆歐姆之薄層電阻範圍。業內期望鈣含量較低同時保持正TCR之厚膜電阻器組合物。

【發明內容】

本發明提供厚膜電阻器組合物，其含有0-8重量%之氧化鈣微細固體(其平均比表面積大於15 m²/g，或在其他實施

例中為20-30 m^2/g)及5-25重量%之鈳燒綠石氧化物作為導電組份及20-60重量%之玻璃混合物作為無機黏合劑。

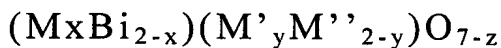
本發明提供包含分散於有機媒劑中之電阻器組合物之厚膜電阻器漿料組合物，該電阻器組合物包括：(a)包括氧化鈳及鈳燒綠石氧化物之導電組合物；及(b)至少第一及第二玻璃料，其中該第一玻璃料包括銅。本發明實施例中可包含或不包含鈳燒綠石氧化物。厚膜電阻器漿料組合物可具有平均比表面積大於約15 m^2/g 之氧化鈳。在本發明各實施例中，厚膜電阻器漿料組合物具有鈳燒綠石氧化物，其為鉛鈳燒綠石氧化物。

本發明提供以第一玻璃料之重量計包括約2重量%至約8重量%CuO之第一玻璃料。在其他實施例中，以第一玻璃料之重量計，該第一玻璃料包括：(i) 5-15重量%B₂O₃，(ii) 40-55重量%SiO₂，(iii) 15-35重量%之氧化物，其選自由BaO、CaO、ZnO、SrO及其組合組成之群；且其中(iv)該銅為2-8重量%之CuO，(v) Ta₂O₅佔2-8重量%及(vi)選自由Na₂O、K₂O、Li₂O及其組合組成之群之氧化物佔1-8重量%，且視需要包含(vii) ZrO₂ 0-6重量%及(viii) 0-8重量%Al₂O₃中之任一者。在本發明中，以該厚膜電阻器漿料組合物之重量計，第一玻璃料佔該厚膜電阻器漿料組合物之約8重量%至約20重量%。

在本發明其他實施例中，以該第一玻璃料之重量計，本發明厚膜電阻器漿料組合物之第一玻璃料(含銅)包括：(i) 5-36重量%B₂O₃，(ii) 23-54重量%SiO₂，(iii)選自由6-54重

量%BaO、CaO、2-13重量%ZnO、0.5-5.0重量%SrO、及其組合組成之群之氧化物；且其中(iv)該銅為1-9重量%之CuO，(v) Ta₂O₅佔0.3-7重量%及(vi)選自由0.5-6.0重量%Na₂O、0.3-8.0重量%K₂O、Li₂O及其組合組成之群之氧化物，及(vi) 2-7重量%Al₂O₃。

除氧化釕外，本發明之厚膜電阻器組合物亦可含有釕燒綠石氧化物作為導電組份。釕燒綠石氧化物係燒綠石氧化物類物質，其為Ru⁴⁺、Ir⁴⁺之多組份化合物或由以下通式所表示之彼等物質之混合物：



其中

M係選自由釕、鈹、鈮、鎳、鉛、銅及稀土金屬組成之群，

M'係選自由鉑、鈦、鉻、銨及銻組成之群，

M''係釕、銨或該等元素之混合物，

x表示0-2，限制條件為對於一價銅而言x小於或等於1

y表示0-0.5，限制條件為當M'為銨或鉑、鈦、鉻、銨及銻中之兩種或更多種時，y代表0-1，且

z表示0-1，限制條件為當M為二價鉛或鎳時，z至少等於約x/2。

共同讓與Bouchard之到期美國專利第3,583,931號揭示電導體材料、鉍釕氧化物、鉍銨氧化物、經取代之含鉍氧化物、所有與燒綠石有關之晶體結構。

較佳釕燒綠石氧化物為釕酸鉛(Pb₂Ru₂O₆)。該化合物可

容易地以純形式獲得、不受玻璃黏合劑負面影響、具有相對較小之TCR、即使在空氣中加熱至約1000℃時亦穩定、及即使在還原氣氛中亦相對穩定。亦可使用 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.20}$ 及 $\text{CdBiRu}_2\text{O}_{6.5}$ 等其他燒綠石。在上述化合物中，對於本發明所有燒綠石化合物而言， $y=0$ 。

在本發明中，鈦燒綠石氧化物可係微細物質，然而，對於其比表面積並無限制。

可將玻璃混合物用於黏合劑中，其與導電粉末燒結至一起。表1包含用於本發明電阻器中之玻璃組合物。電阻器組合物可包含5-12%列示為玻璃A之玻璃料、8-25%玻璃B、12-25%玻璃C、及8-20%玻璃D。在本發明中，玻璃D在本發明所述之電阻器組合物中可提供更正之TCR。

表 1

	玻璃A	玻璃B	玻璃C	玻璃D	玻璃E
Al_2O_3	14.00	3.15	1.90	2.84	2.59
B_2O_3	7.50	3.08		5.82	2.96
BaO				7.32	
CaO	21.50				
CuO		2.76		5.70	
FeO	0.25				
K_2O	0.25				
K_2O				1.50	
MgO	1.00				
Na_2O	0.25			4.93	
PbO		58.90	65.00		62.5841
SiO_2	55.00	29.52	33.10	51.65	29.13
SrO				3.30	
Ta_2O_5				5.28	
TiO_2	0.25				
ZnO		2.59		11.66	2.74

電阻器組合物可另外包含0-1%氧化銀粉末、0-10%矽酸鋇粉末、及0-3%五氧化鈮粉末。

將本發明之上述無機固體分散於有機介質或媒劑中以製備可印刷之組合物漿料。

將上述無機固體分散於有機媒劑中以容許將組合物絲網印刷至基板上。任何惰性液體皆可用作該媒劑。可使用水或各種有機液體之任一者，其中水或每一液體含或不含增稠劑及/或穩定劑及/或其他常用添加劑。可用有機液體之實例係脂肪醇、該等醇之酯(例如，乙酸酯及丙酸酯)、萜(例如松根油或萜品醇)、及樹脂(例如，較低碳數醇之聚甲基丙烯酸酯或乙基纖維素)在溶劑(例如，松根油及乙二醇單乙酸酯之單丁基醚)中之溶液。媒劑中亦可納入在施加至基板上後用於促進快速固化之揮發性液體。另外，媒劑可由該等揮發性液體組成。在本發明各實施例中，媒劑係以乙基纖維素及 β -萜品醇為主。

【實施方式】

本發明者驚訝地發現含Cu玻璃在維持正電阻溫度係數(TCR)方面極其有用。根據本發明，在增加氧化釐導體材料表面積以減少電阻器組合物中所需釐的量時，此使得可將TCR維持於期望範圍內。

以含有有機介質之組合物的總重量計，釐燒綠石氧化物之使用比例可為0-20重量%、或0-15重量%。若釐燒綠石氧化物之量係以無機固體之總含量計，則該比例可為0-30重量%、或0-25重量%。

本發明厚膜電阻器組合物中之無機黏合劑可選擇適用於厚膜電阻器組合物中之各種玻璃。其包含鉛矽酸鹽玻璃及

鉛硼矽酸鹽玻璃。

可用作本發明無機黏合劑之玻璃調配物實例示於表1中。表中所列示之該等玻璃實例可藉由常用製造方法製得。如業內所周知，實施加熱至峰值溫度直至熔融物完全變為液體且不再產生氣體為止。在本發明中，峰值溫度範圍為1100°C -1500°C，通常為1200°C -1400°C。然後，通常將熔融物傾倒至冷帶上或冷流動水中進行淬火。然後，視需要，研磨產物以降低其粒徑。

更具體而言，該等玻璃可藉由在約1200°C -1400°C下置於電加熱碳化矽爐之鉑坩堝中熔化20分鐘至1小時而製得。藉由使用旋轉或振動研磨機進行處理，最終平均粒徑可調節至0.7-2微米。藉由將無機粉末及氧化鋁圓柱體及水介質一起置入容器中、及然後將容器在特定時間內振動來實施振動研磨機處理。

在本發明之厚膜電阻器組合物中，上述玻璃可用作無機黏合劑。該等玻璃經組合使用可達成良好性質平衡，包含電阻及TCR對燒製溫度分佈之敏感性、電阻器TCR長度效應之減少，及由燒製外塗層玻璃所致之電阻及TCR的降低或變化。

本發明之厚膜電阻器組合物可另外含有無機添加劑，例如Nb₂O₅。Nb₂O₅有利於厚膜電阻器之導電性。以含有有機介質之組合物的總重量計，無機添加劑係以0-3重量%之比例使用。

本發明之無機固體係分散於有機介質(媒劑)中以製備可

印刷之組合物漿料。在本發明中，以組合物之總重量計，有機介質之使用比例為20-60重量%、或35-45重量%。

可使用任一惰性液體作為媒劑。可使用水及各種有機液體中之一種來作為媒劑，其中每一者含或不含增稠劑及/或穩定劑及/或其他常用添加劑。可用有機液體之實例係脂肪醇、該等醇之酯(例如，乙酸酯及丙酸酯)、萜(例如松根油或萜品醇)、及樹脂(例如，較低碳數醇之聚甲基丙烯酸酯或乙基纖維素)之溶液。在溶劑中(例如，松根油及乙二醇單乙酸酯之單丁基醚)。媒劑中可含有在施加至基板上後用於促進快速固化之揮發性液體。另外，媒劑可由該等揮發性液體組成。較佳媒劑係以乙基纖維素及 β -萜品醇為主。

可使用輥磨機將無機粉末納入且分散於有機媒劑中來製備本發明之厚膜電阻器組合物。

可藉由常用方法將本發明之電阻器組合物作為膜印刷至陶瓷、氧化鋁或其他介電基板上。較佳地，使用氧化鋁基板，且將電阻器組合物印刷至預燒製之鈹銀終端上。

通常，可較佳使用網版印刷技術。通常，使所得印刷圖案靜置以達成水平，且在約150°C之高溫下將其乾燥約10分鐘。然後，在約850°C之峰值溫度下在帶式爐中於空氣中將其燒製。

下文將闡述厚膜電阻器組合物之各種特性的測試方法。

(1) 製備厚膜電阻器組合物漿料之方法

將媒劑添加至預定量無機固體中，且藉由輥磨機捏合混合物以製備漿料。

(2) 印刷及燒製

將Pd/Ag厚膜導體印刷至1英吋x1英吋(25 mm x 25 mm) 96%氧化鋁基板上直至乾燥膜厚度為 $15 \pm 2 \mu\text{m}$ ，且然後在150 DEG C下乾燥10分鐘。

然後，將厚膜電阻器組合物漿料印刷成尺寸為0.8 mm x 0.8 mm或0.5 mm x 0.5 mm。塗層厚度應使得所得乾燥膜厚度為 15 ± 5 微米。在150°C下將印刷物乾燥10分鐘，且然後在帶式爐中進行燒製。帶式爐之溫度分佈應為將約850°C之峰值溫度保持10分鐘，然後冷卻。燒製時間應使得自加熱期間之溫度超過100°C時直至冷卻期間之溫度低於100°C時之時間段為30分鐘。

(3) 電阻量測

使用精度為0.01%且能自動優化顯示範圍的自動平衡數位電阻表利用終端圖案化探針來量測電阻。具體而言，將試樣置於室中之接線柱上，且使其與數位電阻表電連接。將室之溫度調節至25°C並保持平衡。然後，量測每一試樣之電阻，並報告讀數。

然後，將室之溫度升至125°C並保持平衡。然後，再次量測每一試樣之電阻，並報告讀數。

通過以下等式來計算TCR：

$$\text{TCR} = ((R_{125^\circ\text{C}} - R_{25^\circ\text{C}}) / R_{25^\circ\text{C}}) \times 10000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$$

實例

實例1-5之厚膜電阻器組合物係以下述方式製得。實例3及5代表本發明之組合物。

	實例1	實例2	實例3	實例4	實例5
氧化鈦	3.00	3.00	3.00	10.80	10.80
玻璃C	12.08	16.02	13.65	15.65	15.65
玻璃A	9.26	11.22	8.90	10.21	10.21
玻璃B	22.21	16.02	9.66	16.16	11.08
氧化鋯		0.30		0.93	0.93
氧化銀	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
玻璃E				6.00	
玻璃D			11.35		11.08
鉛鈦燒綠石	13.20	13.20	13.20		
有機媒劑	40	40	40	40	40
總計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
薄層電阻 歐姆/sq.	7.26E+04	6.06E+04	5.40E+04	1.87E+03	1.70E+03
TCR ppm/°C	-107	-98	-57	-40	65

實例1及2之組合物各含有3重量%氧化鈦及13.2%鉛鈦燒綠石作為導電組份；9-12重量%玻璃A及16-23重量%玻璃B作為無機黏合劑；12-16重量%玻璃C、0-0.3%重量%氧化鋯及0.24重量%氧化銀作無機添加劑；及40重量%有機介質。經量測，在0.8 mmx0.8 mm電阻器上該等組合物之薄層電阻及TCR分別為72.6千歐姆/ -107 ppm/°C及60.5千歐姆/ -98 ppm/°C。在實例3中，大量使用玻璃D代替玻璃B，且使用較少部分之玻璃A及C。儘管54千歐姆/sq.之薄層電阻接近與實例1及2相同，但自-57 ppm/°C之結果可發現對TCR之正效應(對比-107 ppm/°C、-98 ppm/°C)。

在實例4及5中展示類似之比較，其中在實例5中使用玻璃D來代替實例4中之玻璃E。薄層電阻基本相同，但實例5中之TCR相對於包含玻璃D而更正。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98113101

※申請日：98.4.20

※IPC 分類：C03C 8/02, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用含銅玻璃料之電阻器組合物

RESISTOR COMPOSITIONS USING A Cu-CONTAINING GLASS FRIT

二、中文發明摘要：

本發明係關於使用氧化釐及/或多元氧化釐作為導電組份且使用含Cu玻璃料之組合物。

三、英文發明摘要：

This invention relates to a composition using a ruthenium oxide and/or a polynary ruthenium oxide as conducting components and using a Cu containing glass frit.

七、申請專利範圍：

1. 一種厚膜電阻器漿料組合物，其包含分散於有機媒劑中之電阻器組合物，該電阻器組合物包括：
 - (a) 包括氧化鈮及鈮燒綠石氧化物之導電組合物；及
 - (b) 至少第一及第二玻璃料，其中該第一玻璃料包括銅。
2. 如請求項1之厚膜電阻器漿料組合物，其中該氧化鈮具有大於約 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 之平均比表面積。
3. 如請求項1之厚膜電阻器漿料組合物，其中該鈮燒綠石氧化物為鉛鈮燒綠石氧化物。
4. 如請求項1之厚膜電阻器漿料組合物，其中該第一玻璃料以該第一玻璃料之重量計包括約2重量%至約8重量%之 CuO 。
5. 如請求項1之厚膜電阻器漿料組合物，其中以該第一玻璃料之重量計，該第一玻璃料包括：
 - (i) 5-15重量% B_2O_3 ，
 - (ii) 40-55重量% SiO_2 ，
 - (iii) 15-35重量%之氧化物，其選自由 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 及其組合組成之群；且其中
 - (iv) 該銅為2-8重量%之 CuO ，
 - (v) Ta_2O_5 佔2-8重量%且
 - (vi) 選自由 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 及其組合組成之群之氧化物佔1-8重量%，且視需要包含
 - (vii) 0-6重量% ZrO_2 及
 - (viii) 0-8重量% Al_2O_3 中之任一者。
6. 如請求項1之厚膜電阻器漿料組合物，其中該第一玻璃料以該厚膜電阻器漿料組合物之重量計佔該厚膜電阻器漿料組合物之約8重量%至約20重量%。

7. 如請求項1之厚膜電阻器漿料組合物，其中以該第一玻璃料之重量計，該第一玻璃料包括：(i) 5-36重量% B_2O_3 ，(ii) 23-54重量% SiO_2 ，(iii)選自由6-54重量% BaO 、 CaO 、2-13重量% ZnO 、0.5-5.0重量% SrO 、及其組合組成之群之氧化物；且其中(iv)該銅為1-9重量%之 CuO ，(v) Ta_2O_5 佔0.3-7重量%及(vi)選自由0.5-6.0重量% Na_2O 、0.3-8.0重量% K_2O 、 Li_2O 及其組合組成之群之氧化物，及(vi) 2-7重量% Al_2O_3 。
8. 一種厚膜電阻器漿料組合物，其包含分散於有機媒劑中之電阻器組合物，該電阻器組合物包括：
 - (a) 包括氧化鈣且視需要包括鈣燒綠石氧化物之導電組合物；及
 - (b) 至少第一及第二玻璃料，其中該第一玻璃料包括銅。
9. 如請求項8之厚膜電阻器漿料組合物，其中該氧化鈣具有大於約 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 之平均比表面積。
10. 如請求項8之厚膜電阻器漿料組合物，其中該第一玻璃料以該第一玻璃料之重量計包括約2重量%至約8重量%之 CuO 。
11. 如請求項8之厚膜電阻器漿料組合物，其中以該第一玻璃料之重量計，該第一玻璃料包括：(i) 5-15重量% B_2O_3 ，(ii) 40-55重量% SiO_2 ，(iii) 15-35重量%之氧化物，其選自由 BaO 、 CaO 、 ZnO 、 SrO 及其組合組成之群；且其中(iv)該銅為2-8重量%之 CuO ，(v) Ta_2O_5 佔2-8

重量%且(vi)選自由 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 及其組合組成之群之氧化物佔1-8重量%，且視需要包含(vii) 0-6重量% ZrO_2 及(viii) 0-8重量% Al_2O_3 中之任一者。

12. 如請求項8之厚膜電阻器漿料組合物，其中該第一玻璃料以該厚膜電阻器漿料組合物之重量計佔該厚膜電阻器漿料組合物之約8重量%至約20重量%。

13. 如請求項8之厚膜電阻器漿料組合物，其中以該第一玻璃料之重量計，該第一玻璃料包括：(i) 5-36重量% B_2O_3 ，(ii) 23-54重量% SiO_2 ，(iii) 選自由6-54重量% BaO 、 CaO 、2-13重量% ZnO 、0.5-5.0重量% SrO 、及其組合組成之群之氧化物；且其中(iv)該銅為1-9重量%之 CuO ，(v) Ta_2O_5 佔0.3-7重量%及(vi)選自由0.5-6.0重量% Na_2O 、0.3-8.0重量% K_2O 、 Li_2O 及其組合組成之群之氧化物，及(vi) 2-7重量% Al_2O_3 。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)