



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1974457 B

(45) 授权公告日 2011.01.12

(21) 申请号 200610163612.8

H01C 17/06(2006.01)

(22) 申请日 2006.12.01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2005-348575 2005.12.02 JP

2006-276256 2006.10.10 JP

JP 特开 2005-317432 A, 2005.11.10, 全文.

CN 1116612 A, 1996.02.14, 说明书第 2-3

页.

US 5645765 A, 1997.07.08, 说明书第 2 栏第 50-55 行.

(73) 专利权人 昭荣化学工业株式会社

地址 日本东京都

审查员 张华山

(72) 发明人 田中哲也 远藤忠 真岛浩

金作整 山添干夫

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 蔡胜有

(51) Int. Cl.

C03C 12/00(2006.01)

C03C 3/066(2006.01)

C03C 3/093(2006.01)

H05K 3/28(2006.01)

H01C 7/00(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

保护涂层用玻璃膏及厚膜电阻元件

(57) 摘要

提供一种保护涂层用玻璃膏,其基本上不含铅,并且是能在低温下特别在 700℃ 以下的温度下烧成的,气密性及化学的耐久性特别是耐酸性优良的保护涂层用玻璃膏,在作为厚膜电阻元件的预涂层玻璃使用时,可以容易地进行不损坏电阻稳定性的激光微调。一种保护涂层用玻璃膏,其是含有低熔点玻璃粉末和有机载体的玻璃膏,其特征在于,上述低熔点玻璃基本上不含有 Pb,用氧化物换算的摩尔%表示,含有 SiO<sub>2</sub>:20 ~ 50%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5 ~ 10%、选自 BaO 及 SrO 的至少一种 :5 ~ 35%、ZnO :5 ~ 35%、TiO<sub>2</sub>:1 ~ 10%、选自 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 及 K<sub>2</sub>O 的至少一种 :1 ~ 13%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0 ~ 20%、选自 WO<sub>3</sub>及 MoO<sub>3</sub>的至少一种 :0 ~ 5%。

1. 用于厚膜电阻元件的保护涂层用玻璃膏,其是含有低熔点玻璃粉末和有机载体的玻璃膏,上述低熔点玻璃不含 Pb,用氧化物换算的摩尔%表示,以下述的比率含有下述的成分,

SiO<sub>2</sub>:20 ~ 50%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5 ~ 10%

选自 BaO 及 SrO 的至少一种:5 ~ 35%

ZnO:5 ~ 35%

TiO<sub>2</sub>:1 ~ 10%

选自 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 及 K<sub>2</sub>O 的至少一种:1 ~ 13%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0 ~ 20%

选自 WO<sub>3</sub> 及 MoO<sub>3</sub> 的至少一种:0 ~ 5%,

其特征在于,Ba/Zn 按摩尔比为 2.0 以下,

上述低熔点玻璃的杨氏模量为 70 ~ 85GPa。

2. 如权利要求 1 所述的用于厚膜电阻元件的保护涂层用玻璃膏,其特征在于,含有合计量以摩尔%表示为 1 ~ 4%的选自 WO<sub>3</sub> 及 MoO<sub>3</sub> 的至少一种。

3. 如权利要求 1 所述的用于厚膜电阻元件的保护涂层用玻璃膏,其特征在于,还含有氧化物填料。

4. 如权利要求 3 所述的用于厚膜电阻元件的保护涂层用玻璃膏,其特征在于,上述氧化物填料是选自 WO<sub>3</sub>、CaWO<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 的至少一种。

5. 如权利要求 3 所述的用于厚膜电阻元件的保护涂层用玻璃膏,其特征在于,相对于 100 重量份上述低熔点玻璃粉末,上述氧化物填料的含有量为 0.5 ~ 20 重量份。

6. 厚膜电阻元件,是在绝缘基板上形成一对电极、至少一部分与该电极重叠的厚膜电阻、和覆盖该厚膜电阻的保护涂层而构成的厚膜电阻元件,其特征在于,保护涂层是用权利要求 1 至 5 的任一项所述的保护涂层用玻璃膏形成的。

7. 如权利要求 6 所述的厚膜电阻元件,其特征在于,上述厚膜电阻在不含有铅成分的玻璃基体中存在不含有铅成分的钆系导电相和 MSi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 结晶,其中 M 为 Ba 和 / 或 Sr。

## 保护涂层用玻璃膏及厚膜电阻元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于保护电阻和电极、厚膜导体电路等的基本上不含铅 (Pb) 的保护涂层用玻璃膏,还涉及用其制造的厚膜电阻元件。

### 背景技术

[0002] 在厚膜片电阻器等厚膜电阻元件上使用的厚膜电阻,为了从外部进行电气的、机械的、化学的保护,通常用保护涂层玻璃覆盖。另外,电子零件、显示元件、多层基板等的厚膜电极和厚膜导体有时也用保护涂层玻璃保护覆盖。

[0003] 作为一个例子,说明厚膜片电阻器的制造方法。

[0004] 例如,在氧化铝等绝缘基板上,通过印刷、烧成电极膏形成一对电极。在该电极上用至少一部分重叠的形式以规定的图案印刷、烧成电阻膏,形成厚膜电阻。接着,为了把电阻值调整到规定的范围内,进行电阻的激光微调,但为了提高微调后电阻的电阻特性的稳定性,微调前在电阻上印刷、烧成玻璃膏来形成保护涂层(预涂层)。微调后,根据需要,为了保护电阻,再用玻璃或树脂形成保护涂层(二次涂层)。接下来,在基板的端面上印刷、烧成电极膏而形成二次电极,根据需要,在二次电极部分上镀镍,再在其上镀焊锡。

[0005] 作为上述预涂层及二次涂层的玻璃层(下面叫“保护涂层”)、一般以低熔点玻璃粉末作为主要成分,将其分散在有机载体中形成玻璃膏,通过用该玻璃膏覆盖含有厚膜电阻的区域并烧成来形成。这时的烧成通常在 500 ~ 800°C 左右的低温下进行,以将电阻值的变动抑制到最小且不使厚膜电阻的特性变差。

[0006] 对于这种保护涂层用玻璃膏,要求如下特性:可以在低温下烧成;与厚膜电阻的匹配好,特别是具有比电阻的热膨胀系数小的热膨胀系数;可以形成致密的保护涂层,气密性、耐水性、耐候性良好;烧成后的保护涂层的激光的吸收良好,而且可以高效率地容易地进行激光微调;激光微调后电阻的电阻值偏差小;由激光微调引起的电阻特性的劣化少,即 TCR、噪音、负载特性等的劣化少,可以得到稳定的电阻;耐酸性良好,以至不受在上述镀覆处理中使用的酸性电镀液的侵害。

[0007] 以前,作为满足上述要求的电阻保护涂层用玻璃,主要广泛使用硼硅酸铅系玻璃等含氧化铅的低熔点玻璃。含有氧化铅的玻璃,因为软化点低、流动性、与电阻和电极的浸润性良好,因此与基板的接合性、密封性都优良,还具有热膨胀系数与陶瓷基板,特别是广泛使用的氧化铝基板适合等的适合于厚膜电阻元件的形成的优良特性。但是,铅成分有毒性,从对人体的影响及公害的观点出发不希望使用它。特别是近年来,为了解决环境问题,电子设备产品被要求符合规则(废弃电气电子设备指令 Waste Electrical and Electronic Equipment)及 RoHS(特定有害物质使用限制 Restriction of the Use of the Certain Hazardous Substances),因此与电阻材料一样,即使在保护涂层用玻璃中,也强烈要求开发无铅的材料。

[0008] 作为不含铅的保护涂层用玻璃,已知有氧化铋系玻璃和碱金属硼硅酸盐系玻璃等(例如,参照专利文献 1 ~ 3)。

[0009] 但是,采用原有的不含铅的玻璃而具有低熔性和良好的耐酸性、激光微调性,同时具有适合于电阻的热膨胀特性的材料还没有实用化。

[0010] 专利文献 1、2 的含有氧化铋的玻璃,由于基本上不含有碱金属氧化物、软化点高,因此不能在 800℃ 以下的温度下烧成。另外,对于一般地氧化铋系玻璃,与以  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  等含铋导电性材料为基础的电阻和以  $\text{RuO}_2$  为基础的电阻的匹配性好,但对于把其他的例如碱土类金属的钨酸盐等作为基础的电阻不适合。进一步的,由于毒性和环境上的问题,将来有可能铋也被限制,与铅同样,要求不含铋的玻璃。

[0011] 由于专利文献 3 的碱金属硼硅酸盐系玻璃的烧成温度也很高,而且玻璃的杨氏模量非常高,因此激光微调性不是很充分。

[0012] 另外,根据本发明者们研究,为了提高耐酸性而含有大量的氧化硅、氧化铝或氧化钙成分的低熔点玻璃、或为了低熔化而增多硼成分的无铅的低熔点玻璃,一般地因为杨氏模量高、延展性小而难以激光切割。从而切割断面不是通常的 U 字形,成为图 2 所示的 V 字形且微调容易变得不完全,而在微调槽周边上容易产生微裂纹。为此,在微调后容易产生电阻值的变化,或者电阻值的偏差变大,或者电阻特性变差,不能确保电阻的可靠性。为了增大延展性而含有大量碱土类金属元素特别是钡 (Ba) 时,耐酸性变差。从而,为了兼顾低熔性、耐酸性和激光微调性,这在以前是非常困难的。

[0013] [专利文献 1] 特开 2003—257702 号公报

[0014] [专利文献 2] 特开 2003—267750 号公报

[0015] [专利文献 3] 特开 2001—322831 号公报

## 发明内容

[0016] 本发明的目的在于,提供基本上不含有害物质铅、能在低温下特别是在 700℃ 以下的温度下烧成、气密性及化学的耐久性、特别是耐酸性优良的保护涂层用玻璃膏,特别在于提供在用作厚膜电阻的预涂层玻璃时,可以不损坏电阻的稳定性地容易进行激光微调的保护涂层用玻璃膏。

[0017] 鉴于上述本发明的目的,本发明者们专心的研究的结果表明,通过使玻璃的各种成分在合适的范围内,可以兼顾上述低熔性、耐酸性和激光微调性这些所谓相反的特性,且能得到满足保护涂层玻璃所要求的全部特性的优良的无铅保护涂层用玻璃膏,以及把该膏用于厚膜电阻的保护涂层时得到激光微调性优良的厚膜电阻元件,从而得到了本发明。即,本发明由下述几部分构成。

[0018] (1) 保护涂层用玻璃膏,其是含有低熔点玻璃粉末和有机载体的玻璃膏,其特征在于,上述低熔点玻璃基本上不含 Pb,用氧化物换算的摩尔%表示,其含有  $\text{SiO}_2$ :20 ~ 50%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :0.5 ~ 10%、选自 BaO 及 SrO 的至少一种:5 ~ 35%、ZnO:5 ~ 35%、 $\text{TiO}_2$ :1 ~ 10%、选自  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  及  $\text{K}_2\text{O}$  的至少一种:1 ~ 13%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :0 ~ 20%、选自  $\text{WO}_3$  及  $\text{MoO}_3$  的至少一种:0 ~ 5%。

[0019] (2) 如上述 (1) 所述的保护涂层用玻璃膏,其特征在于, Ba/Zn 的摩尔比是 2.0 以下。

[0020] (3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的保护涂层用玻璃膏,其特征在于,上述低熔点玻璃的杨氏模量是 85GPa 以下。

[0021] (4) 如上述 (1) 至 (3) 的任一项所述的保护涂层用玻璃膏,其特征在於,还含有氧化物填料。

[0022] (5) 如上述 (4) 所述的保护涂层用玻璃膏,其特征在於,上述氧化物填料是选自  $WO_3$ 、 $CaWO_4$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $CeO_2$  的至少一种。

[0023] (6) 如上述 (4) 或者 (5) 所述的保护涂层用玻璃膏,其特征在於,相对于 100 重量份上述低熔点玻璃粉末,上述氧化物填料的含有量是 0.5 ~ 20 重量份。

[0024] (7) 厚膜电阻元件,其是在绝缘基板上形成一对电极、至少一部分与其重叠而形成的厚膜电阻、和覆盖厚膜电阻的保护涂层而构成的厚膜电阻元件,其特征在於,保护涂层是用上述 (1) 至 (6) 的任一项所述的保护涂层用玻璃膏形成的。

[0025] (8) 如上述 (7) 所述的厚膜电阻元件,其特征在於,上述厚膜电阻在不含有铅成分的玻璃基体中存在不含有铅成分的钆系导电相和  $MSi_2Al_2O_8$  结晶 (M :Ba 和 / 或 Sr)。

[0026] 本发明的玻璃膏,使用特定的组成的玻璃粉末是其特徵,由於具有低的玻璃化转变点 ( $T_g$ )、即使不含有害的铅也可以在 550 ~ 700°C 左右的低温下烧成,而且可以形成气密性、耐酸性非常优良的保护涂层。由於耐酸性优良,例如在片状电阻器制造工序中,在用酸性镀液进行镀覆处理时,没有由於玻璃的溶解或者镀液的渗入而导致的电阻变差。为此,作为厚膜电阻的预涂层玻璃或二次涂层玻璃是非常有用的,也可以用作各种电子零件或显示元件等的电极和导体电路的保护涂层。

[0027] 另外,由於杨氏模量比较低而具有适当的延展性,因此在用作电阻的预涂层玻璃时,容易进行激光切割,切割断面良好而微调后的电阻值偏差小,而且在激光切割后厚膜电阻的特性的变差会被抑制在最小限度内,因此电阻的稳定性是非常良好的。尤其是如果使用杨氏模量为 85GPa 以下的玻璃,会表现出特别优良的激光微调性。

[0028] 再有,由於在本发明的玻璃膏中,除了上述玻璃粉末而外还含有氧化物填料,由此可以改善热膨胀系数等各种特性。特别是,通过使用特定的氧化物填料,可以不损害低熔性、耐酸性,而进一步改善激光微调性。

[0029] 本发明的玻璃膏适合于各种厚膜电阻,可以制造可靠性高的电阻元件,特别在用于形成在专利申请 2005—290216 号公报记载的在不含铅成分的玻璃基体中存在不含铅成分的钆系导电相和  $MSi_2Al_2O_8$  结晶 (M :Ba 和 / 或 Sr) 的厚膜电阻的保护涂层,特别是预涂层时,获得优良的效果。

## 附图说明

[0030] 图 1 是表示激光微调后的电阻的微调形状 (U 字形) 的切削孔断面的 SEM 照片。

[0031] 图 2 是表示激光微调后的电阻的微调形状 (V 字形) 的切削孔断面的 SEM 照片。

## 具体实施方式

[0032] 在本发明中使用的低熔点玻璃作为必要成份含有  $SiO_2$ 、BaO 及 SrO 的至少一种、ZnO、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$  及碱金属氧化物,再根据需要含有  $B_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$  等成分。

[0033] 下面对玻璃组成进行说明,在此,只要没有特殊说明, % 是摩尔 %。

[0034]  $SiO_2$  是本发明的玻璃网状形成体,为了得到稳定的耐酸性好的玻璃,必须至少含有 20%。但是,当超过 50% 时,由於在低温下烧成时玻璃难以流动,因此不理想。最好在

30 ~ 45% 的范围内进行混合。

[0035] BaO、SrO、ZnO 是玻璃改性氧化物,起到降低玻璃的杨氏模量并改善激光微调性的作用。BaO 和 SrO 合计少于 5% 时,没有这种改善效果,而超过 35% 时,玻璃的耐酸性变差。当 ZnO 少于 5% 时,没有上述的效果,而超过 35% 时结晶性过强,使激光微调变得困难。最好 BaO 和 SrO 合计占 8 ~ 30%、ZnO 在 8 ~ 32% 的范围,特别好的是 Ba/Zn 的摩尔比是 2.0 以下,其耐酸性非常优良。

[0036] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 使玻璃的稳定性、耐氧化性提高。当少于 0.5% 时没有这种效果,当超过 10% 时 T<sub>g</sub> 变高,另外,玻璃的杨氏模量变高而激光微调性降低。最好是在 1 ~ 5% 的范围内。

[0037] TiO<sub>2</sub> 也改善耐酸性,当少于 1% 时没有这种效果,当超过 10%,在玻璃制造时容易失透。在 3 ~ 9% 的范围内进行混合特别好。

[0038] 碱金属氧化物使 T<sub>g</sub> 降低,使低温烧成成为可能。作为碱金属氧化物,可使用 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 的至少 1 种。特别是, Li<sub>2</sub>O 和 Na<sub>2</sub>O 效果显著,因此优选使用。碱金属氧化物的合计量少于 1% 时,没有上述的效果,当超过 13% 时,耐酸性降低。特别的,优选在 2 ~ 11% 的范围内混合。

[0039] 虽然 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不是必需成分,但与 SiO<sub>2</sub> 一样是玻璃网状形成体,使玻璃的 T<sub>g</sub> 降低而低熔点化,当超过 20% 时,耐酸性下降。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最好的范围是 3 ~ 15%,为了使结晶性不过分高,希望不少于 3%。

[0040] 虽然 WO<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub> 也不是必需成分,但通过含有它们,玻璃的耐酸性提高。但是当合计量超过 5% 时,由于在玻璃制造时失透倾向增强,因此不理想。特别是,最好在 1 ~ 4% 的范围内混合。

[0041] 本发明的低熔点玻璃含有 90% 以上的上述的构成成分,除此而外,在不损害本发明的效果的范围内,可以含有其他成分,例如, Ca、Mn、Sn、Cu 等,用氧化物换算的合计表示可以达到 10%。

[0042] 再有,本发明的低熔点玻璃,基本上不含有作为有害物质的铅。在此,所谓基本上不含有铅,意味着不主动地添加铅,不排除含有例如不可避免的杂质的情况。同样地,本发明的低熔点玻璃希望基本上不含有作为有害物质的铋,但由于铋比铅的毒性弱,因此不排除可以在毒性不成为问题的程度的量作为杂质含有。

[0043] 上述的低熔点玻璃的玻璃化转变点 (T<sub>g</sub>) 大约是 600℃ 以下,在用 700℃ 以下的温度烧成时,表现出良好的流动性。特别是,最好具有 450 ~ 580℃ 的范围的 T<sub>g</sub>。

[0044] 从激光微调性的观点出发,希望使用杨氏模量 85GPa 以下的玻璃。特别在杨氏模量处于 70 ~ 85GPa 的范围时,在耐酸性优良的同时,玻璃的延展性比较大,切削性良好。为此,在电阻的激光微调中,可以高效率地并且把断面微调成 U 字型,另外,由于切削槽周边的微小裂纹的产生被抑制,因此,微调后的电阻值变动小,稳定性非常好。

[0045] 玻璃的热膨胀系数对于得到稳定的电阻是重要的,玻璃的热膨胀系数希望选择为使烧成后的保护涂层的热膨胀系数与电阻的热膨胀系数相当或比它们小。通过这样调整热膨胀系数,不发生起因于匹配不良和微调的裂纹等缺陷,还可以制造微调后的稳定性优良的可靠性高的电阻。玻璃的线膨胀系数可以通过玻璃的组成进行某种程度的调整。本发明的组成的玻璃的线膨胀系数大致在  $50 \sim 75 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  的范围内,由于是比较小的,与在例如氧化铝基板上形成的通常的钎系电阻的适应性非常好。

[0046] 上述的低熔点的玻璃用通常的方法制造。例如,通过把产生上述玻璃成分的氧化物、氢氧化物、碳酸盐等本发明的玻璃原料以规定的比例称量、混合后,在高温下加热、熔融、匀均化后急冷、粉碎,由此来制造。

[0047] 低熔点玻璃粉末的粒径只要是在通常玻璃膏中使用的范围内,就没有特别的限制,但最好使用平均粒径为  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  左右的玻璃粉末。

[0048] 在本发明的玻璃膏中,除了玻璃粉末外,以热膨胀系数或流动性、强度等各种特性的调整为目的,根据需要可以含有氧化物填料。作为氧化物填料,可以按通常的量混合在通常的保护涂层玻璃中使用的填料,但在本发明中希望不含有铅成分。氧化物填料的粒径只要是在通常的玻璃膏中使用的范围内,就没有特别的限制,平均粒径最好是  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  左右。

[0049] 另外,特别是,通过使用选自  $\text{WO}_3$ 、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  中的至少 1 种氧化物填料,可以不损害玻璃的低熔性而进一步改善激光微调性。在使用这种氧化物填料时,相对于 100 重量份玻璃粉末,最好混合  $0.5 \sim 20$  重量份左右。当少于 0.5 重量份时添加效果小,而当超过 20 重量份时有耐酸性降低的倾向。特别的,根据氧化物填料的种类,有的使玻璃的耐酸性下降很大,这时候希望混合量为 10 重量份以下。

[0050] 为了把玻璃粉末做成适合丝网印刷及其它涂布方法的流变性的玻璃膏,根据需要使氧化物填料一起与有机载体混合。作为有机载体,只要是能在通常的玻璃膏中使用就没有特别的限制,例如,可以使用松油醇、卡必醇、丁基卡必醇、溶纤剂、丁基溶纤剂或它们的酯类、甲苯、二甲苯等溶剂,或在它们之中溶解了乙基纤维素或硝化纤维素、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、松香等树脂的溶液。根据需要也可以添加增塑剂、粘度调整剂、表面活性剂、氧化剂、金属有机化合物等。有机载体的配合比例可以在通常的玻璃膏中使用的范围内,并根据印刷方法适当地调整。最好无机固体成分含量是  $50 \sim 80$  重量%左右、载体是  $50 \sim 20$  重量%左右。

[0051] 玻璃膏以规定的形状用丝网印刷等方法进行涂布,使之覆盖由通常方法在绝缘基板上形成的电阻或电极、导体电路,干燥后,在例如  $550 \sim 700^\circ\text{C}$  左右的温度下烧成。

[0052] 对于本发明的厚膜电阻元件是如下形成的:在氧化铝基板、玻璃陶瓷基板等绝缘基板上形成 1 对电极并在其上至少一部分重叠而形成厚膜电阻,印刷、烧成本发明的保护涂层用玻璃膏,使之覆盖该厚膜电阻,由此形成保护涂层。

[0053] 例如,制造厚膜片电阻器时,在绝缘基板上形成电极和厚膜电阻,在厚膜电阻上印刷、烧成本发明的保护涂层用玻璃膏来形成保护涂层,接着进行激光微调来把电阻值调整到规定的范围内。然后,根据需要再用玻璃或树脂形成二次涂层,在基板的端面上形成二次电极,根据需要再在二次电极部分上进行镀覆处理,得到片电阻器。在上述二次涂层的形成中,也可以使用本发明的玻璃膏。

[0054] 对于在本发明的厚膜电阻元件中使用的电极材料及厚膜电阻材料没有特别的限制,可以是通常的用于钌系厚膜电阻或银系的厚膜电阻等的那些,特别希望使用基本上不含铅成分的厚膜电阻材料。特别的,本发明的玻璃膏适合于形成专利申请 2005—290216 号中所述的在不含铅成分的玻璃基体中存在不含铅成分的钌系导电相和  $\text{MSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$  结晶 (M: Ba 和 / 或 Sr) 的厚膜电阻的预涂层。这时,作为上述钌系导电相,最好是不含铅成分的含有

钉复合氧化物的厚膜电阻。在与这种电阻组合时,可以得到不含有害物质、同时微调后在很宽的电阻值域的稳定且可靠性高的电阻。

[0055] [ 实施例 ]

[0056] 下面根据实施例更具体地说明本发明,但本发明不局限于实施例。

[0057] [ 玻璃的制造 ]

[0058] 称量、混合玻璃原料以致产生按氧化物换算的如表 1 所示的组成,用白金坩埚在高温下熔融,使之在石墨上流出后进行急冷,粉碎,从而制造平均粒径  $2.0\ \mu\text{m}$  的低熔点玻璃粉末 A ~ J、S ~ Y。玻璃粉末 S ~ Y 是本发明范围外的组成。测量玻璃粉末的 T<sub>g</sub>、杨氏模量(计算值)、热膨胀系数,分别一并表示在表 1 中。

[0059] [ 表 1 ]

[0060]

玻璃	组成 (摩尔%)													特性			
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CuO	Ba/Zn	Tg (°C)	杨氏模量 (GPa)	线膨胀系数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )
A	35.8	10.0	2.5	22.6	14.6	7.5	3.0	-	4.0	-	-	-	-	1.5	555	79	60
B	35.8	10.0	2.5	23.4	13.8	7.5	3.0	-	4.0	-	-	-	-	1.7	554	81	61
C	40.2	10.0	2.5	18.2	14.6	7.5	3.0	-	4.0	-	-	-	-	1.2	554	79	56
D	35.6	12.5	2.5	18.4	20	5.0	2.0	-	4.0	-	-	-	-	0.9	531	80	56
E	35.6	10.0	2.5	10.0	30.9	5.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	0.3	531	77	59
F	35.8	10.0	2.5	-	14.6	7.5	3.0	-	4.0	-	-	-	-	1.5	525	80	63
G	40	10.0	2.5	25.0	11.5	5.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	2.2	554	78	67
H	40.2	5.0	2.5	15.0	22.3	7.0	3.0	-	5.0	-	-	-	-	0.7	550	80	57
I	41.6	7.0	2.4	9.9	18.1	5.3	2.0	2.5	5.8	2.5	-	2.9	-	0.5	525	80	67
J	46.0	12.0	2.0	12.0	12.0	4.0	1.2	4.0	4.5	2.3	-	-	-	1.0	495	80	67
S	65.5	14.5	3.8	2.0	3.5	-	-	3.6	-	4.3	-	2.8	-	0.6	524	84	65
T	50.0	14.0	2.5	10.0	7.5	-	-	6.0	-	8.0	-	-	2.0	1.3	514	74	88
U	50.0	12.0	2.5	10.0	9.5	-	-	6.0	2.0	8.0	-	-	-	1.1	474	73	88
V	30.0	15.0	3.0	-	20.2	7.0	4.3	-	4.5	-	-	16.0	-	-	542	86	53
W	55.0	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	605	71	64
X	24.0	34.1	6.6	-	6.2	4.2	-	-	-	-	24.9	-	-	-	476	80	50
Y	36.5	10.0	2.5	40.0	-	5.0	2.0	2.0	2.0	-	-	-	-	-	519	78	74

[0061] 实施例 1

[0062] 分散、混合表 1 中记载的玻璃粉末 A100 重量份和包括乙基纤维素的 25% 松油醇溶液的有机载体 37 重量份, 制作玻璃膏。在预先形成了 1 对 Ag/Pd 系厚膜电极的氧化铝基板上, 混合 CaRuO<sub>3</sub> 粉末 40 重量份和碱度约 0.45、杨氏模量 90GPa 的 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系玻璃粉末 60 重量份, 在 600°C 下热处理 1 小时后, 使粉碎而得到的比表面积 18m<sup>2</sup>/g 的复合粉末 100 重量份和氧化铌 5 重量份分散在有机载体 30 重量份中, 以 1mm×1mm 的正方形图案丝网印刷标称薄膜电阻值 100kΩ/□ 的电阻膏, 干燥后, 在空气中在 850°C 下

烧成来制造膜厚约  $5\mu\text{m}$  的厚膜电阻。即,该电阻膏是专利申请 2005—290216 中记载的电阻膏,由烧成析出  $\text{BaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$  结晶。另外,碱度是用专利申请 2005—290216 中记载的方法算出的玻璃的碱度(Po 值)。在得到的厚膜电阻上以  $1\text{mm}\times 1\text{mm}$  的正方形图案丝网印刷上述玻璃膏,干燥使干燥膜厚为大约 15

[0063]  $\mu\text{m}$  后,在空气中在最高温度  $650^\circ\text{C}$  下,用总的烧成时间 30 分钟时间进行烧成形成预涂层,而得到厚膜电阻元件。

[0064] 接着,在形成的厚膜电阻上,用功率 3W、频率 5kHz 的激光,在微调速度  $30\text{mm}/\text{sec}$  的微调条件下,把标称薄膜电阻值的 1.5 倍设定为目标薄膜电阻值,从预涂层之上进行切入式磨削,切割断面如图 1 所示那样是良好的 U 字形。

[0065] 对激光微调后的电阻,如下面那样评价或测量微调形状和电阻值的偏差(CV)(激光微调性)、短时间过载特性(STOL)及电阻温度系数(TCR),结果表示在表 2 中。无论哪一个数值都是 20 个电阻试件的平均值。

[0066] 微调形状:将切削孔断面的形状是图 1 所示的 U 字形的评价为○、将图 2 所示的 V 字形的或没有进行充分微调的评价为×。

[0067] CV:测量薄膜电阻值,当其标准偏差为  $\sigma$ 、平均值为 A 时,用  $\text{CV} = (\sigma / A) \times 100(\%)$  表示。

[0068] STOL:测量施加  $1/4\text{W}$  额定电压的 2.5 倍的电压(最大 400V)5 秒钟后的电阻值的变化率。

[0069] TCR:在  $+25 \sim +125^\circ\text{C}$  及  $-55 \sim +25^\circ\text{C}$  下进行测量,分别表示为 H-TCR、C-TCR。

[0070] 另外,按下面的操作要领进行预涂层的耐酸性试验,结果一并表示在表 2 中。

[0071] 耐酸性:把形成了预涂层的上述厚膜电阻在磺酸系的酸性镀锡液中在室温下浸渍 2 小时。取出并水洗后,用海绵擦拭,预涂层完全未剥离的评价为◎,剥离一些但大部分残存的评价为○,相当大的部分剥离了的评价为△,全部剥离了的评价为×。

[0072] 实施例 2

[0073] 除了用玻璃粉末 B 代替玻璃粉末 A 以外,与实施例 1 同样地获得厚膜电阻元件。

[0074] 实施例 3

[0075] 相对于 100 重量份玻璃粉末 A,混合 5 重量份作为氧化物填料的平均粒径  $1.5\mu\text{m}$  的  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末,除此而外与实施例 1 同样地获得厚膜电阻元件。

[0076] 实施例 4 ~ 13

[0077] 使玻璃粉末和氧化物填料的种类和数量为表 2 所示的那样,除此而外,与实施例 1(实施例 10、11)或者实施例 3(实施例 4 ~ 9、12、13)同样地获得厚膜电阻元件。

[0078] 实施例 14 ~ 15

[0079] 使玻璃粉末的种类和数量为表 2 所示的那样,并使最高烧成温度为  $600^\circ\text{C}$ ,除此而外,与实施例 1 同样地获得厚膜电阻元件。

[0080] 比较例 1 ~ 7

[0081] 使玻璃粉末和氧化物填料的种类和数量为表 2 所示那样,除此而外,与实施例 1(比较例 1、4 ~ 6)或者实施例 3(比较例 2、3、7)同样地获得厚膜电阻元件。

[0082] 对于在上述实施例 2 ~ 15、比较例 1 ~ 7 中得到的厚膜电阻元件的每一个,与实施例 1 同样地激光调整,并对激光调整后的电阻与实施例 1 同样地进行评价或试验。结果表

示在表 2 中。

[0083] 表 2

[0084]

	玻璃的 种类	氧化物填料		激光微调性		STOL (%)	H-TCR (ppm/°C)	C-TCR (ppm/°C)	耐酸 性
		种类	量 (重量份)	微调 形状	CV (%)				
实施例 1	A	-	-	○	0.91	-0.45	-68	-28	○
实施例 2	B	-	-	○	0.94	-0.09	-63	-10	○
实施例 3	A	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	○	0.56	-0.92	-35	2	○
实施例 4	A	SnO <sub>2</sub>	5	○	0.32	-0.75	-20	16	○
实施例 5	C	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	○	0.47	-0.86	-40	-9	○
实施例 6	B	SnO <sub>2</sub>	5	○	0.76	-0.85	-69	-38	○
实施例 7	B	MoO <sub>3</sub>	5	○	0.33	-0.53	-69	-55	○
实施例 8	D	TiO <sub>2</sub>	5	○	0.95	-0.58	15	40	○
实施例 9	E	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	○	0.55	-0.84	4	12	○
实施例 10	F	-	-	○	0.96	-0.85	-70	-30	○
实施例 11	G	-	-	○	0.84	-0.83	-18	2	○
实施例 12	G	TiO <sub>2</sub>	5	○	0.82	-0.19	-80	-24	○
实施例 13	H	CeO <sub>2</sub>	5	○	0.66	-0.88	-65	-40	○
实施例 14	I	-	-	○	0.65	-0.80	-40	20	○
实施例 15	J	-	-	○	0.70	-0.85	-50	18	○
比较例 1	S	-	-	×	7.42	-42.77	-37	-20	○
比较例 2	T	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	○	2.50	-1.54	-344	-195	×
比较例 3	U	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	○	3.00	-5.61	-561	-509	×
比较例 4	V	-	-	×	2.49	-1.95	-162	-166	○
比较例 5	W	-	-	○	1.70	-1.24	-147	-153	×
比较例 6	X	-	-	○	1.56	-1.36	-128	-155	○
比较例 7	Y	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	○	1.40	-1.50	-154	-108	×

[0085] 如上述的结果所表明的那样,与比较例的厚膜电阻元件比较,使用本发明实施例的玻璃膏得到的厚膜电阻元件激光微调性优良、激光微调后的特性的偏差小、具有稳定的特性、可靠性高。另外,由于耐酸性优良,能不受酸性电镀液侵害地进行电镀处理。

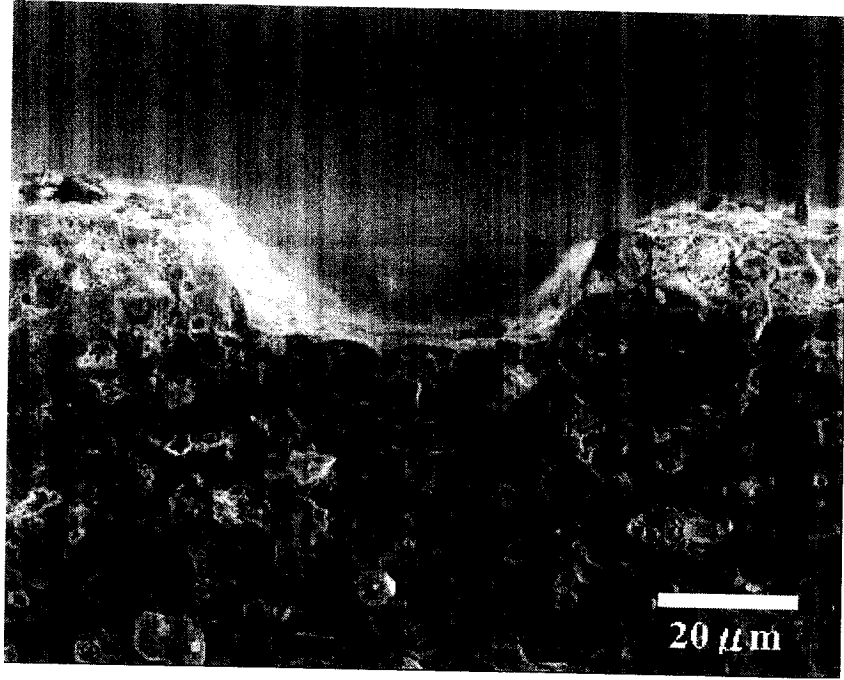


图 1

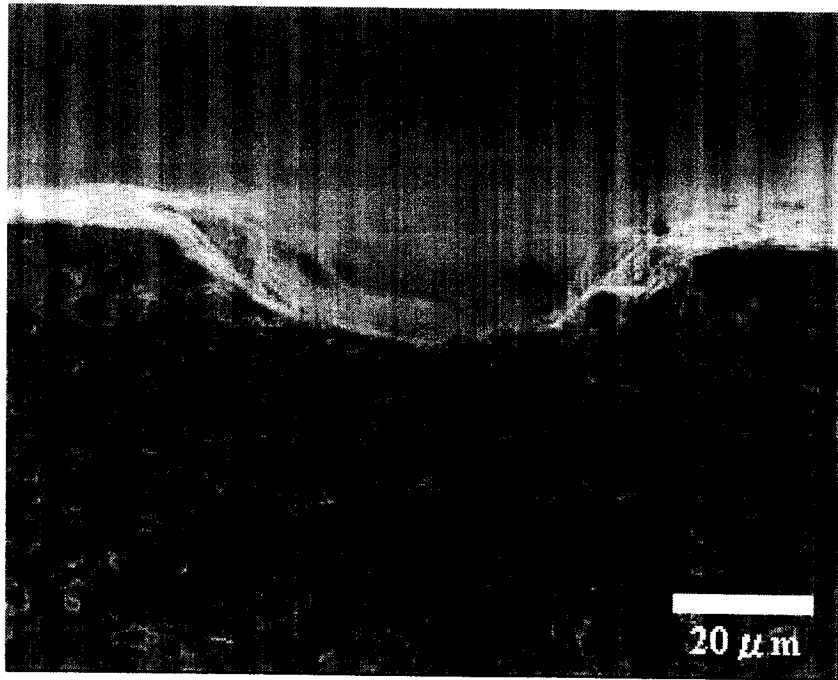


图 2