

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6931455号
(P6931455)

(45) 発行日 令和3年9月8日(2021.9.8)

(24) 登録日 令和3年8月18日(2021.8.18)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 C 7/00 (2006.01)

CO 3 C 8/04 (2006.01)

HO 1 B 1/20 (2006.01)

HO 1 C 7/00 3 2 4

CO 3 C 8/04

HO 1 B 1/20 C

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-28429 (P2017-28429)	(73) 特許権者	000183303
(22) 出願日	平成29年2月17日 (2017.2.17)		住友金属鉱山株式会社
(65) 公開番号	特開2018-133539 (P2018-133539A)		東京都港区新橋5丁目11番3号
(43) 公開日	平成30年8月23日 (2018.8.23)	(74) 代理人	100123869
審査請求日	令和1年11月8日 (2019.11.8)		弁理士 押田 良隆
		(72) 発明者	川久保 勝弘
			東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属 鉱山株式会社 青梅事業所内
		審査官	北原 昂

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抵抗体用組成物及びこれを含んだ抵抗体ペーストとそれを用いた厚膜抵抗体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉛を含有しないルテニウム系導電粒子と、
少なくとも2種類の、鉛を含有しないガラス粉末を含む抵抗体用組成物であって、
ガラス粉末の一種が、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 、 ZnO を含む $\text{Si}-\text{B}-\text{Al}-\text{Ba}-\text{Zn}-\text{O}$ 系ガラス粉末で、前記 $\text{Si}-\text{B}-\text{Al}-\text{Ba}-\text{Zn}-\text{O}$ 系
ガラス粉末の総量100質量%に対し、 SiO_2 を20質量%以上、45質量%以下、 B_2O_3 を5質量%以上、12質量%以下、 Al_2O_3 を5質量%以上、20質量%以下、 BaO を4質量%以上、35質量%以下、 ZnO を5質量%以上、35質量%以下を含有し、

10

ガラス粉末の他の一種が、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO を含む $\text{Si}-\text{B}-\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系ガラス粉末で、前記 $\text{Si}-\text{B}-\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系ガラス粉末の総量
100質量%に対し、 SiO_2 を20質量%以上、38質量%以下、 B_2O_3 を14質量%以上、25質量%以下、 Al_2O_3 を5質量%以上、15質量%以下、 BaO を4質量%以上、35質量%以下を含有する事を特徴とする抵抗体用組成物。

【請求項 2】

前記鉛を含有しないルテニウム系導電粒子が、酸化ルテニウム(RuO_2)である事を
特徴とする請求項 1 に記載の抵抗体用組成物。

【請求項 3】

前記酸化ルテニウム(RuO_2)の比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下

20

である事の特徴とする請求項2に記載の抵抗体用組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の抵抗体用組成物と有機ビヒクルを含み、前記抵抗体用組成物が、有機ビヒクル中に分散して含有している事の特徴とする抵抗体ペースト。

【請求項5】

セラミック基板上に形成された、請求項4に記載の抵抗体ペーストの焼成体である事の特徴とする厚膜抵抗体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、チップ抵抗器、ハイブリットIC、または、抵抗ネットワーク等の電子部品の製造に用いられる抵抗体を形成するための抵抗体ペーストと、その抵抗体ペーストを構成する抵抗体用組成物、及び、その抵抗体ペーストを用いて形成した厚膜抵抗体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、チップ抵抗器、ハイブリットIC、又は、抵抗ネットワーク等の電子部品の製造に用いられる厚膜抵抗体は、セラミック基板に抵抗体ペーストを印刷、焼成する事によって形成されている。この厚膜抵抗体の形成に用いられる組成物は、導電粒子として酸化ルテニウムを代表とするルテニウム系導電粒子とガラス粉末を主な成分としたものが広く用いられている。なお、厚膜抵抗体とは、前述の様に抵抗体ペーストを用いて、印刷、焼成して得られる比較的厚みのある抵抗体のことであり、スパッタリング又は真空蒸着により形成される非常に薄い薄膜抵抗体と区別して用いられる一般的な名称である。

このルテニウム系導電粒子とガラス粉末が厚膜抵抗体用の組成物に広く用いられる理由は、空気中での焼成ができ、抵抗温度係数(TCR)を0に近づける事が可能である事に加え、広い領域の抵抗値の抵抗体が形成可能である事などが挙げられる。

【0003】

このようなルテニウム系導電粒子とガラス粉末からなる抵抗体用組成物は、その配合比によって抵抗値を変える事ができる。即ち、ルテニウム系導電粒子の配合比を多くすると抵抗値が下がり、ルテニウム系導電粒子の配合比を少なくすると抵抗値が上がる。この事を利用して、厚膜抵抗体では、ルテニウム系導電粒子とガラス粉末の配合比を調整して所望する抵抗値を出現させている。

【0004】

従来、厚膜抵抗体にもっとも多く使用されているルテニウム系導電粒子としては、ルチル型の結晶構造を有する酸化ルテニウム(RuO_2)、パイロクロア型の結晶構造を有するルテニウム酸鉛($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)があげられる。これらはいずれも金属的な導電性を示す酸化物である。

【0005】

一方、厚膜抵抗体に使用されるガラス粉末には、一般的に抵抗体ペーストの焼成温度よりも低い軟化点のガラスが用いられており、従来は酸化鉛(PbO)を含むガラス粉末が多く用いられていた。その理由としては、 PbO にはガラス粉末の軟化点を下げる効果があるため、含有率を変える事によって広範囲に渡り厚膜抵抗体に適した軟化点に容易に変更できる事、また PbO を含有させる事により、比較的化学的な耐久性が高いガラス粉末が作れる事、絶縁性が高く耐圧性に優れる事が挙げられる。

【0006】

ところで、ルテニウム系導電粒子とガラス粉末からなる抵抗体用組成物では、低い抵抗値が望まれる場合にはルテニウム系導電粒子を多く、ガラス粉末を少なく配合し、高い抵抗値が望まれる場合にはルテニウム系導電粒子を少なく、ガラス粉末を多く配合して抵抗値を調整している。この時、ルテニウム系導電粒子を多く配合する低い抵抗値領域では抵抗温度係数が大きく正の値になりやすく、ルテニウム系導電粒子の配合が少ない高い抵抗

10

20

30

40

50

値領域では抵抗温度係数が負の値になりやすい特徴がある。

なお、抵抗温度係数とは、温度変化に対する抵抗値の変化の割合を表したもので、抵抗体の重要な特性の一つである。

【0007】

一般的に各種電子部品は動作中に発熱するが、発熱により抵抗値が変化してしまうと電子部品の動作が変化してしまうため、0に近い抵抗温度係数が求められる場合が多い。

この抵抗温度係数は、調整剤と呼ばれる主に金属酸化物からなる添加物を、抵抗体用組成物に加える事で調整が可能である。この調整の内、温度係数を負側に調整する事は比較的容易であり、そのような調整剤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。

10

しかし、抵抗温度係数を正の値に調整する調整剤はほとんど無く、負の値の抵抗温度係数を有する抵抗体用組成物の抵抗温度係数を0付近に調整する事は実質上行えなかった。

したがって、抵抗温度係数が負になりやすい高い抵抗値領域において、抵抗温度係数が正の値になる、導電粒子とガラス粉末の組み合わせの利用が必要であった。

その様な組み合わせとして利用されるルテニウム酸鉛 ($Pb_2Ru_2O_7$) は酸化ルテニウム (RuO_2) よりも比抵抗が高く、厚膜抵抗体を形成した時の抵抗温度係数が高く正の値になる特徴がある。このため、高い抵抗値領域では導電粒子としてルテニウム酸鉛 ($Pb_2Ru_2O_7$) が多く使用されてきた。

【0008】

このように、特に高い抵抗値領域の従来の抵抗体用組成物には、導電粒子及びガラス粉末の両方に鉛成分を含有した材料が用いられていた。

20

しかしながら、鉛成分は人体への影響および公害の点から望ましくなく、RoHS指令などで規制対象物質となっており、鉛を含有しない抵抗体用組成物の開発が強く求められている。

【0009】

そのような抵抗体用組成物として特許文献1では、ルテニウム系導電粒子としてルテニウム酸カルシウム、ルテニウム酸ストロンチウム、ルテニウム酸バリウムを抵抗体用組成物に用いた抵抗体ペーストが開示され、その特徴として、平均粒径が5 μm 以上50 μm 以下である導電粒子が用いられている。

しかしながら、通常、粒径の大きい導電粒子を用いると、その形成された抵抗体は電流ノイズが大きく、良好な負荷特性を得る事ができない場合があり、特許文献1に記載の粒径ではノイズを低く抑える事が困難である、という課題を抱えている。

30

【0010】

特許文献2には、酸化ルテニウムを溶解させたガラスを用いる事によって鉛を含有しないルテニウム系導電粒子の分解を抑制する方法が提案されている。

しかし、ガラス粉末中に溶解する酸化ルテニウムの量は、製造条件のばらつきによって大きく影響され変動が大きいため、抵抗値が安定しないという課題がある。

【0011】

特許文献3では、ルテニウム系導電粒子としてルテニウム酸ビスマスとビスマスを含有するガラスとの抵抗体用組成物が開示されているが、この組み合わせで形成された抵抗体の抵抗温度係数は負の値に大きくなってしまいうため、抵抗温度係数を $\pm 100 ppm /$ 以内の0に近い値にする事ができない。

40

【0012】

特許文献4では、ガラス粉末の塩基度をルテニウム複合酸化物の塩基度に近づけ、さらにガラス中に結晶相を析出させる事によってルテニウム複合酸化物の酸化ルテニウムへの分解を抑制する方法が提案されている。この方法では、厚膜抵抗体中に $MSi_2Al_2O_8$ 結晶 (M: Ba及び/又はSr) が存在する事を特徴としているが、この様な結晶を均一に分散させる事は困難であり、抵抗値が安定しない場合がある。

【0013】

さらに、特許文献5には、酸化ルテニウムと $SiO_2 - B_2O_3 - K_2O$ ガラス粉末を

50

含む厚膜抵抗体が開示され、この厚膜抵抗体は、その抵抗温度係数が負の値にはならないと記載されている。

しかし、ガラス組成中に1重量部以上のアルカリ金属酸化物を含有させているため、ガラスの絶縁性が低下し、抵抗体の負荷特性が低下する恐れがある。

【0014】

以上のように、ルテニウム系導電粒子とガラス粉末からなる抵抗体用組成物では、ルテニウム系導電粒子を多く配合する低い抵抗値領域では抵抗温度係数が正の値に大きくなりやすく、ルテニウム系導電粒子の配合が少ない高い抵抗値領域では抵抗温度係数が負の値になりやすい特徴がある。そこで、主に金属酸化物からなる調整剤を抵抗体用組成物に加える事で、抵抗温度係数を調整する事が行われているが、負の値の抵抗温度係数を、正側に調整する調整剤はほとんど無く、非常に困難である。また、非常に大きい正の値を示す抵抗温度係数を負方向に調整し、 $\pm 100 \text{ ppm/}$ 以内と0に近づける様に調整する事も難しい。

10

【0015】

従来、用いられてきたPbOを含むガラス粉末とルテニウム系導電粒子による抵抗体用組成物では抵抗温度係数を調整する調整剤の効果が大きく、抵抗温度係数を調整できる範囲も広がったが、鉛を含まないガラス粉末では調整剤の効果が小さく、抵抗温度係数を調整できる範囲が狭くなってしまっている。そのため、広い抵抗値領域において、鉛を含有しないガラス粉末とルテニウム系導電粒子の組み合わせにおいて、調整剤を用いて抵抗温度係数を $\pm 100 \text{ ppm/}$ 以内の0に近い値にする事ができる組合せにする必要がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開2005-129806号公報

【特許文献2】特開2003-7517号公報

【特許文献3】特開平8-253342号公報

【特許文献4】特開2007-103594号公報

【特許文献5】特開2001-196201号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

上述のように、鉛を含まない導電粒子とガラス粉末を用いた試みが成されて、様々な抵抗体ペーストが開示されているが、まだ実用化の面で十分に満足できる特性を有する抵抗体ペーストは量産化されていない。

そこで、本発明は、このような状況に鑑みなされたものであり、鉛成分を含有せずに、抵抗温度係数が $\pm 100 \text{ ppm/}$ 以内の0に近い、優れた特性を有する厚膜抵抗体を形成するための抵抗体用組成物、抵抗体ペーストを提供し、さらにそれらを用いた厚膜抵抗体の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

40

【0018】

目的を達成するため、本発明者は鋭意研究を重ねた結果、鉛を含有しないルテニウム系導電粒子と、少なくとも2種類の鉛を含有しないガラス粉末を主な構成成分とする抵抗体用組成物において、一方のガラス粉末が、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 、 ZnO を含むSi-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末で、そのガラス成分に前記Si-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末の総量100質量%に対し、5質量%以上、12質量%以下の B_2O_3 を含有し、他方のガラス粉末が SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO を含むSi-B-Al-Ba-O系ガラス粉末で、そのガラス成分に前記Si-B-Al-Ba-O系ガラス粉末の総量100質量%に対し、14質量%以上、25質量%以下の B_2O_3 を含有する事によって、鉛成分を含有せずに抵抗温度係数が $\pm 100 \text{ p}$

50

ppm / 以内の0に近い優れた特性を有する厚膜抵抗体、及びその抵抗体を形成するための抵抗体用組成物、抵抗体ペーストが得られる事を見出し、本発明に至ったものである。

【0019】

本発明の第1の発明は、鉛を含有しないルテニウム系導電粒子と、少なくとも2種類の、鉛を含有しないガラス粉末を含む抵抗体用組成物であって、そのガラス粉末の一種が、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 、 ZnO を含むSi-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末で、前記Si-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末の総量100質量%に対し、 SiO_2 を20質量%以上、45質量%以下、 B_2O_3 を5質量%以上、12質量%以下、 Al_2O_3 を5質量%以上、20質量%以下、 BaO を4質量%以上、35質量%以下、 ZnO を5質量%以上、35質量%以下を含有し、ガラス粉末の他の一種が、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO を含むSi-B-Al-Ba-O系ガラス粉末で、前記Si-B-Al-Ba-O系ガラス粉末の総量100質量%に対し、 SiO_2 を20質量%以上、38質量%以下、 B_2O_3 を14質量%以上、25質量%以下、 Al_2O_3 を5質量%以上、15質量%以下、 BaO を4質量%以上、35質量%以下を含有する事を特徴とする抵抗体用組成物である。

10

【0020】

本発明の第2の発明は、第1の発明における鉛を含有しないルテニウム系導電粒子が、酸化ルテニウム(RuO_2)である事を特徴とする抵抗体用組成物である。

【0021】

本発明の第3の発明は、第2の発明における酸化ルテニウム(RuO_2)の比表面積が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である事を特徴とする抵抗体用組成物である。

20

【0022】

本発明の第4の発明は、第1から第3の発明における抵抗体用組成物と有機ビヒクルを含み、前記抵抗体用組成物が、有機ビヒクル中に分散して含有している事を特徴とする抵抗体ペーストである。

【0023】

本発明の第5の発明は、セラミック基板上に形成された、第4の発明における抵抗体ペーストの焼成体である事を特徴とする厚膜抵抗体である。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、従来困難であった鉛を含有しないルテニウム系導電粒子と、鉛を含有しないガラス粉末を原料とする厚膜抵抗体の抵抗温度係数を、低い抵抗値領域から高い抵抗値領域に渡って、 $\pm 100\text{ ppm}/$ 以内の0に近い値に容易に調整する事が可能となり、工業上顕著な効果を奏するものである。

30

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明は、従来では困難であった広い抵抗値領域で抵抗温度係数が0に近い鉛を含有しない抵抗体を提供するもので、本発明は鉛を含有しないルテニウム系導電粒子と、鉛を含有しないガラス粉末を主な構成成分とする抵抗体用組成物において、ガラス粉末の成分を限定する事によって、この抵抗体用組成物の焼成体である抵抗体の抵抗温度係数を $\pm 100\text{ ppm}/$ 以内の0に近づける事が可能となる事を利用している。

40

【0026】

実施例の説明に先立ち、本発明の構成について説明する。

抵抗体ペーストは、一般に800～900 前後の温度で焼成される。抵抗体ペーストの原料として使用されるガラス粉末の軟化点は、一般に焼成温度よりも低くする必要がある。鉛を含有しないガラス粉末では SiO_2 を骨格とし、それ以外の金属酸化物の種類と配合量によって軟化点を調整する。本発明においては、 SiO_2 以外の金属酸化物として、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 、 ZnO 等を用いる。

これらの成分の配合比を様々に変化させたガラス粉末とルテニウム系導電粒子からなる抵抗体用組成物を焼成して形成した抵抗体の特性を評価した結果、一定範囲内のガラス粉

50

未成分によって、抵抗体の抵抗温度係数に傾向がある事を見出した。

即ち、ガラス成分中の B_2O_3 の含有率が高いと抵抗体の抵抗温度係数が負の値になりやすく、 B_2O_3 の含有率が低いと抵抗体の抵抗温度係数が正の値になりやすい事を見出した。

【0027】

鉛を含有しない抵抗体用組成物では、抵抗体の抵抗温度係数を大きな正の値にさせる導電粒子であるルテニウム酸鉛 ($Pb_2Ru_2O_7$) を用いる事が出来ない。その他のルテニウム系導電粒子は抵抗温度係数を大きな正の値にする事ができないため、ガラス粉末成分の配合は重要である。即ち、抵抗温度係数が負の値になり過ぎてしまうと、調整剤を用いても $\pm 100 \text{ ppm}$ / 以内の0付近の値に調整する事が困難となるが、抵抗温度係数が正の値であれば、調整剤の添加によって、抵抗温度係数を $\pm 100 \text{ ppm}$ / 以内の0付近の値に調整する事が可能となる。

10

【0028】

また、ルテニウム系導電粒子を多く含有させる必要がある抵抗値が低い領域では、抵抗温度係数が正側に大きくなり過ぎ、調整剤の添加による抵抗温度係数の調整にも限界があるため、抵抗温度係数が低いガラス成分の配合は重要となる。

【0029】

鉛を含有しないガラス粉末の成分としては、 $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3$ 系が軟化点や化学的安定性の点から適している。

本発明ではルテニウム系導電粒子の含有が少なく抵抗温度係数が負の値になりやすい高い抵抗値領域では、 B_2O_3 の含有率が低いガラス粉末を多く含有させる事により抵抗温度係数を正側に大きくする事ができ、ルテニウム系導電粒子の含有が多く抵抗温度係数がプラスになりやすい高い抵抗値領域では、抵抗温度係数が負側になる B_2O_3 の含有率が高いガラス粉末を多く含有させる事により抵抗温度係数を負側にする事ができる事を見出し、広い抵抗値領域で抵抗温度係数を $\pm 100 \text{ ppm}$ / 以内の0付近の値に調整する事が可能となる事を見出した。

20

以下、本発明の構成部材について詳しく説明する。

【0030】

[本発明の $Si - B - Al - Ba - Zn - O$ 系ガラス粉末の成分組成]

本発明の一方のガラス粉末の組成について詳細に説明する。

30

< SiO_2 >

SiO_2 は本発明の一方のガラス粉末構造の骨格となる成分であり、含有量は一方のガラス粉末総量 100 質量% に対し、20 質量% 以上、45 質量% 以下であるのが好ましい。含有量が 20 質量% より少ないと、化学的な安定性が低下し、特性がばらついてしまう場合がある。また、45 質量% より多いと軟化点が上がり過ぎてしまう場合がある。

【0031】

< B_2O_3 >

B_2O_3 も本発明の一方のガラス粉末構造の骨格となる成分で、ガラスの軟化点を下げる効果がある。

その含有量は一方のガラス粉末総量 100 質量% に対し、5 質量% 以上、12 質量% 以下である。含有量が 5 質量% より少ないと、ガラスの靱性が低下してクラックを生じ易くなる。一方、12 質量% より多く含有しすぎると分相を起こし易く、ガラスが水に溶けやすくなる。また、抵抗体の抵抗温度係数が負の値になりやすくなってしまい、 $\pm 100 \text{ ppm}$ / 以内の0付近に調整するのが困難になってしまう。

40

【0032】

< Al_2O_3 >

Al_2O_3 は本発明の一方のガラス粉末の耐久性を向上させる働きを有するもので、その含有量は一方のガラス粉末総量 100 質量% に対し、5 質量% 以上、20 質量% 以下であるのが好ましい。含有量が 5 質量% より少ないと、ガラスの分相が起こりやすく、ガラスの耐久性が低下してしまう場合がある。20 質量% より多いと、軟化点が上がり過ぎて

50

しまう場合がある。

【 0 0 3 3 】

< B a O >

B a Oは本発明の鉛を含有しない一方のガラスで軟化点を下げる働きがあり、かつ、誘電率を高くし、電圧をかけた際の絶縁性を高める効果がある。

その含有量は一方のガラス粉末総量 1 0 0 質量% に対し、4 質量% 以上、3 5 質量% 以下であるのが好ましい。含有量が 4 質量% より少ないと、ガラスの軟化点を十分に下げる事ができない場合がある。3 5 質量% より多いと、ガラスの耐久性が低下してしまう場合がある。

【 0 0 3 4 】

< Z n O >

Z n Oも本発明の鉛を含有しない一方のガラスで軟化点を下げる働きがある。その含有量は一方のガラス粉末総量 1 0 0 質量% に対し、5 質量% 以上、3 5 質量% 以下であるのが好ましい。含有量が 5 質量% より少ないと、ガラスの軟化点を十分に下げる事ができない場合がある。3 5 質量% より多いと、ガラスの耐久性が低下してしまう場合がある。

【 0 0 3 5 】

< その他のガラス粉末成分 >

S i - B - A l - B a - Z n - O系ガラス粉末の必須成分は、S i O₂、B₂O₃、A l₂O₃、B a O、Z n Oであるが、その他の成分を含有させても良く、例として以下のようなものが挙げられる。

C a OはB a Oと同様に軟化点を下げる成分として使用する事ができる。

B i₂O₃を用いる事によってもガラスの軟化点を下げる事ができるが、多く含有させると結晶化しやすくなり、各種特性が悪化する場合があるため添加量に注意が必要である。

また、ガラスの化学的な安定性を高める目的でZ r O₂を含有させても良いが、多量に含有させるとガラスの軟化点を下げる事ができなくなり、軟化点が高くなり過ぎてしまう場合がある。

K、N a、L iのアルカリ金属酸化物も軟化点を下げる目的ではその効果が大きいですが、ガラスの絶縁性が低下して抵抗体の負荷特性が低下するため、添加する際は抵抗体の電気的特性の低下が問題ない範囲での添加が望ましい。

【 0 0 3 6 】

[本発明のS i - B - A l - B a - O系ガラス粉末の成分組成]

続いて、本発明の他方のガラス粉末の組成について詳細に説明する。

< S i O₂ >

S i O₂は本発明の他方のガラス構造の骨格となる成分であり、その含有量は他方のガラス粉末総量 1 0 0 質量% に対し、2 0 質量% 以上、3 8 質量% 以下であるのが好ましい。含有量が 2 0 質量% より少ないと、化学的な安定性が低下し、3 8 質量% より多いと、軟化点が上がり過ぎてしまう場合がある。

【 0 0 3 7 】

< B₂O₃ >

B₂O₃も本発明の他方のガラス構造の骨格となる成分であり、ガラスの軟化点を下げる効果を有している。その含有量は他方のガラス粉末総量 1 0 0 質量% に対し、1 4 質量% 以上、2 5 質量% 以下である。含有量が 1 4 質量% より少ないと、抵抗体の抵抗温度係数が負の値になりやすくなる。一方、2 5 質量% より多く含有すると、ガラスが水に溶けやすくなる。

【 0 0 3 8 】

< A l₂O₃ >

A l₂O₃は本発明の他方のガラスの耐久性を向上させる働きを示すもので、その含有量は他方のガラス粉末総量 1 0 0 質量% に対し、5 質量% 以上、1 5 質量% 以下であるのが好ましい。含有量が 5 質量% より少ないと、ガラスの分相が起こりやすくなり、ガラス

10

20

30

40

50

の耐久性の低下を招いてしまう場合がある。一方、15質量%より多いと、軟化点が上がり過ぎてしまう場合がある。

【0039】

< BaO >

BaOは本発明の鉛を含有しない他方のガラスでは軟化点を下げる働きがあり、誘電率が高く電圧をかけた際の絶縁性を高める効果がある。その含有量は他方のガラス粉末総量100質量%に対し、4質量%以上35質量%以下であるのが好ましい。含有量が4質量%より少ないと、ガラスの軟化点が高くなり、35質量%より多いと、ガラスの耐久性が低下してしまう場合がある。

【0040】

< その他のガラス粉末 >

Si-B-Al-Ba-O系ガラス粉末の必須成分は、SiO₂、B₂O₃、Al₂O₃、BaOであるが、その他の成分を含有させても良く、例として以下の様なものが挙げられる。

ZnOは、BaOと同様に軟化点を下げるために使用する事ができる。このZnOは先に説明した一方の「Si-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末」では必須成分であるが、もう一方の他方のガラス粉末ではB₂O₃の含有率が高く、十分に軟化点を下げる事ができるため必須成分ではない。

CaOは、BaOと同様に軟化点を下げる成分として使用する事ができる。

鉛の代わりにBi₂O₃を用いる事によってガラスの軟化点を下げる事ができるが、多く含有させると結晶化しやすくなり、各種特性が悪化する場合があるため添加量に注意が必要である。

また、ガラスの化学的な安定性を高める目的でZrO₂を含有させても良いが、多量に含有させるとガラスの軟化点を下げる事ができなくなり、軟化点が高くなり過ぎてしまう場合がある。

【0041】

K、Na、Liのアルカリ金属酸化物も軟化点を下げる目的ではその効果が大きいですが、ガラスの絶縁性が低下して抵抗体の負荷特性が低下するため、添加する際は抵抗体の電気的特性の低下が問題ない範囲での添加が望ましい。

【0042】

「Si-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末」と「Si-B-Al-Ba-O系ガラス粉末」の割合は、目的とする抵抗値と抵抗温度係数から任意に選択する事ができるが、抵抗温度係数が負の値になりやすい抵抗値の高い領域では「Si-B-Al-Ba-Zn-O系ガラス粉末」の割合を多くし、抵抗温度係数が正の値になりやすい抵抗値の低い領域では「Si-B-Al-Ba-O系ガラス粉末」の割合を多くする。

【0043】

以上、ガラス粉末の成分組成について説明してきたが、その形態について、以下詳細に説明する。

< ガラス粉末の粒径 >

ガラス粉末の粒径は特に規定されず、使用目的に応じて選定すれば良いが、大きすぎると抵抗体の抵抗値ばらつきが増大したり、負荷特性が低下したりする原因となるので好ましくない。これら为了避免するために、ガラス粉末の平均粒径を3μm以下とする事が好ましく、1.5μm以下とする事がより好ましい。

3μmより大きいガラス粉末は、粉碎する事により小粒径化する事ができるが、この粒径を得るためのガラスの粉碎には、ボールミル、遊星ミル、ビーズミルなどを用いる事ができる。粉碎したガラス粉末の粒度をシャープにするには湿式粉碎を用いる事が好ましい。

【0044】

次に、上記ガラス粉末以外の抵抗体用組成物の構成成分について説明する。

< 導電粒子 >

本発明で使用する導電粒子の、鉛を含有しないルテニウム系導電粒子としては、酸化ル

10

20

30

40

50

テニウムを用いるのが好ましい。一般に、鉛を含有しないガラス粉末と、導電粒子として酸化ルテニウムを用いて形成した抵抗体の抵抗温度係数は負の値になりやすく、抵抗値も低くなり過ぎる課題があるが、本発明の抵抗体用組成物の構成とする事で、その課題を解決する事ができた。

その導電粒子として用いる酸化ルテニウムは、比表面積が $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下のものを用いる事が好ましい。一般に比表面積が大きい導電粒子を用いると抵抗体の出現抵抗値が低く、同抵抗値と比較すると抵抗温度係数も低くなる傾向があるので、目的とする抵抗値に応じて適切な粒径を選択するのが好ましい。

【0045】

導電粒子としては、酸化ルテニウム以外には、ルテニウム酸ビスマス、ルテニウム酸カルシウム、ルテニウム酸ストロンチウム、ルテニウム酸バリウムなどを用いる事ができる。必要に応じて2種類以上の上記導電粒子の混合物や、ルテニウム系以外の導電粒子を上記導電粒子に混合して用いる事もできる。

【0046】

< 導電粒子とガラス粉末の比率 >

所望する抵抗値等によって、ルテニウム系導電粒子とガラス粉末の比率は変える事ができる。通常は、ルテニウム系導電粒子の質量：2種類のガラス粉末の合計質量 = $50 : 50 \sim 5 : 95$ の範囲である。

導電粒子がこれより多いと厚膜抵抗体の膜構造が脆くなり、温度サイクルなどで抵抗値が変化しやすくなったり、経時変化を起こしやすくなったりする場合があるので好ましくない。また、導電粒子がこれより少ないと抵抗温度係数が負の値になりやすくなり、0に近づけるのが困難となる場合があるので好ましくない。

【0047】

< 添加剤 >

本発明の抵抗体用組成物には、抵抗体の抵抗値や抵抗温度係数や負荷特性、トリミング性の改善、調整を目的として一般に使用される添加剤を加えても良い。

代表的な添加剤としては、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 CuO 、 MnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrSiO_4 等が挙げられる。これらの添加剤を加える事でより優れた特性を有する抵抗体を作製する事ができる。

その添加剤の含有量は目的によって調整されるが、導電粒子とガラス粉末の合計100質量部に対して通常10質量部以下である。

【0048】

< 有機ビヒクル >

導電粒子とガラス粉末は、必要に応じて添加剤を加えた上で、印刷用の抵抗体ペーストとするために有機ビヒクル中に混合、分散される。

使用する有機ビヒクルには特に制限はなく、通常ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート等の溶剤にエチルセルロース、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、ロジン、マレイン酸エステル等の樹脂を溶解した溶液が用いられる。また、必要に応じて、分散剤や可塑剤などを加える事ができる。

【0049】

導電粒子、ガラス粉末、添加剤等を有機ビヒクルに分散する方法は特に制限されず、微細な粒子を分散させるのに一般的に用いられている3本ロールミルやビーズミル、遊星ミル等を用いる事ができる。

有機ビヒクルの含有量は、印刷や塗布方法によって適宜調整されるが、導電粒子、ガラス粉末、添加剤の合計100質量部に対して20～200質量部程度である。

【実施例】

【0050】

本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[試験1：ガラス粉末の特性評価]

まず、各種組成のガラス粉末を作製し、各ガラス粉末の軟化点、及び平均粒径を測定し

10

20

30

40

50

た。

結晶化が激しいガラス粉末を抵抗体に用いると、抵抗体の抵抗値のばらつきが大きく、電気的特性も低下するため、本発明の抵抗体用組成物として使用する事は出来ないため、本評価で用いたガラス粉末は、事前に結晶化がほとんど確認されなかったガラス組成を用いている。

【 0 0 5 1 】

軟化点が 8 0 0 を超すなどの、軟化点が高すぎるガラスを抵抗体に用いると、抵抗体の抵抗値のばらつきが大きく、電気的特性も低下するため、本発明の抵抗体用組成物として使用する事は出来ない。そのため、各ガラス粉末の軟化点を測定した。

軟化点の測定は、T G - D T A (セイコー電子社製 T G / D T A 3 2 0 型)を用い、D T A 曲線を測定し、得られた D T A 曲線の第三変曲点から求められる値を軟化点とした。

また、ガラス粉末の平均粒径には、レーザー回折式粒度分布測定による D 5 0 の値を用いた。

本評価に供したガラス粉末の組成、軟化点、平均粒径を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

		ガラス粉末成分組成[質量%]								軟化点 [°C]	平均 粒径 [μm]
		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	ZnO	小計	CaO	Bi ₂ O ₃		
Si-B-Al-Ba-Zn-O系 ガラス粉末	A-1	27.0	10.0	5.0	25.0	33.0	100.0	0.0	0.0	690	1.3
	A-2	40.0	5.0	6.0	33.0	16.0	100.0	0.0	0.0	770	1.2
Si-B-Al-Ba-O系 ガラス粉末	B-1	37.0	22.0	10.0	26.0	0.0	95.0	5.0	0.0	770	1.5
	B-2	37.0	14.0	8.0	25.0	0.0	84.0	0.0	16.0	760	1.3

【 0 0 5 3 】

[試験 2 : 抵抗体用組成物評価]

実施例と比較例では、2種類の比表面積の酸化ルテニウム粒子からなる導電粒子とガラス粉末の合計 1 0 0 質量部に対し、43質量部の有機ビヒクルを加えて、3本ロールミルで十分に分散させて抵抗体ペーストを作製した。酸化ルテニウム粒子とガラス粉末の比率は抵抗体の面積抵抗値がおよそ 0 . 1 k / 、1 k / 、1 0 k / 、1 0 0 k / となるように調整した。

即ち、実施例 1 では比表面積 1 5 m² / g の R u O₂ 粉と A - 1 及び B - 1 を混合したガラス粉末を使用し、実施例 2 では比表面積 9 0 m² / g の R u O₂ 粉と A - 2 及び B - 2 を混合したガラス粉末を使用した。また、比較例 1 では比表面積 1 5 m² / g の R u O₂ 粉と A - 1 ガラス粉末を使用し、比較例 2 では比表面積 1 5 m² / g の R u O₂ 粉と B - 1 ガラス粉末を使用し、比較例 3 では比表面積 9 0 m² / g の R u O₂ 粉と A - 2 ガラス粉末を使用し、比較例 4 では比表面積 9 0 m² / g の R u O₂ 粉と B - 2 ガラス粉末を使用した。

【 0 0 5 4 】

次に、予めアルミナ基板に焼成して形成した 1 質量% P d、9 9 質量% A g の組成からなる 5 対の電極間に、作製した抵抗体ペーストを印刷し、1 5 0 × 5 分で乾燥した後、ピーク温度 8 5 0 × 9 分、トータル 3 0 分で焼成し厚膜抵抗体を形成した。厚膜抵抗体のサイズは抵抗体幅が 1 . 0 m m、抵抗体長さ(電極間)を 1 . 0 m m となるようにした。この様な基板を各試料同じ条件で 5 枚作製した。

【 0 0 5 5 】

形成された厚膜抵抗体に関して、それぞれ膜厚、及び抵抗値を測定し、膜厚を 7 μ m とした場合の換算面積抵抗値、2 5 から - 5 5 までの抵抗温度係数 (C o l d - T C R : 以下、C - T C R)、2 5 から 1 2 5 までの抵抗温度係数 (H O T - T C R : 以下

、 $H - TCR$) を算出した。

【0056】

膜厚は、任意のアルミナ基板を1枚抽出し、触針式の厚み粗さ計でアルミナ基板上に形成されている5個の厚膜抵抗体の膜厚を測定し、その平均した値をその試料全体の「実測膜厚」とした。

【0057】

面積抵抗値は、5枚のアルミナ基板上に形成した5個の厚膜抵抗体、合計25個の厚膜抵抗体の抵抗値を測定した値の平均値と上記「実測膜厚」から算出した値を、膜厚を $7\mu m$ とした場合の「換算面積抵抗値」で算出し直して評価した。

その算出は、25個の厚膜抵抗体の抵抗値を四端子法にて測定した実測値の平均値を「実測抵抗値」とした場合、以下の式(1)を用いて算出した。なお、本評価において「換算膜厚」は「 $7\mu m$ 」を用いた。

10

【0058】

【数1】

$$\text{換算面積抵抗値} [k\Omega] = \text{実測抵抗値} \times (\text{実測膜厚} / \text{換算膜厚}) \cdots (1)$$

【0059】

抵抗温度係数は、厚膜抵抗体を -55 、 25 、 125 にそれぞれ15分保持してから抵抗値を測定し、それぞれの抵抗値を R_{-55} 、 R_{25} 、 R_{125} とした時に下記の式(2)、(3)に示す計算式によって算出した値で、それぞれ5個の厚膜抵抗体から算出した値の平均値を用いた。

20

【0060】

【数2】

$$C - TCR \text{ (ppm/}^{\circ}\text{C)} = [(R_{-55} - R_{25}) / R_{25}] / (-80) \times 10^6 \cdots (2)$$

$$H - TCR \text{ (ppm/}^{\circ}\text{C)} = [(R_{125} - R_{25}) / R_{25}] / (100) \times 10^6 \cdots (3)$$

【0061】

上記算出方法により得られた各試料の、換算膜厚抵抗値、抵抗温度係数($C - TCR$ 、 $H - TCR$)の値を、各試料に用いた RUO_2 の比表面積、及び抵抗体ペースト作製時の抵抗体用組成物の含有量と共に表2に示す。

30

【0062】

【表 2】

		RuO ₂ の 比表面積 [m ² /g]	含有量[質量%]						換算面積 抵抗値 [kΩ/□]	TCR	
			RuO ₂	ガラス粉末				合計		C-TCR [ppm/°C]	H-TCR [ppm/°C]
				A-1	B-1	A-2	B-2				
実施例 1	実施例1-1	15	31	2	67	—	—	100	0.087	201	199
	実施例1-2	15	21	30	49	—	—	100	0.99	152	150
	実施例1-3	15	18	65	17	—	—	100	10	137	140
	実施例1-4	15	16	83	1	—	—	100	110	52	90
実施例 2	実施例2-1	90	23	—	—	2	75	100	0.085	128	145
	実施例2-2	90	14	—	—	40	46	100	0.95	82	118
	実施例2-3	90	8	—	—	20	72	100	11	55	95
	実施例2-4	90	6	—	—	2	92	100	110	21	70
比較例 1	比較例1-1	15	32	68	—	—	—	100	0.085	973	955
	比較例1-2	15	21	79	—	—	—	100	1.1	592	581
	比較例1-3	15	18	82	—	—	—	100	11	295	301
	比較例1-4	15	15.5	84.5	—	—	—	100	110	72	105
比較例 2	比較例2-1	15	30	—	70	—	—	100	0.085	198	201
	比較例2-2	15	20	—	80	—	—	100	0.95	-248	-175
	比較例2-3	15	17.5	—	82.5	—	—	100	11	-599	-447
	比較例2-4	15	16	—	84	—	—	100	110	-7350	-623
比較例 3	比較例3-1	90	22	—	—	78	—	100	0.086	873	852
	比較例3-2	90	13	—	—	87	—	100	1	623	599
	比較例3-3	90	7	—	—	93	—	100	9.8	299	300
	比較例3-4	90	6	—	—	94	—	100	110	47	80
比較例 4	比較例4-1	90	23	—	—	—	77	100	0.09	141	150
	比較例4-2	90	14	—	—	—	86	100	1	-294	-250
	比較例4-3	90	8	—	—	—	92	100	11	-652	-520
	比較例4-4	90	6	—	—	—	94	100	96	-901	-750

【0063】

表 1 及び表 2 からわかるように、実施例 1 と比較例 1 及び 2 には、比表面積 15 m²/g の酸化ルテニウム粒子を用い、実施例 1 では Si-B-Al-Ba-Zn-O 系ガラス粉末「A-1」と、Si-B-Al-Ba-O 系ガラス粉末「B-1」の両方のガラス粉末を用い、比較例 1 及び 2 ではどちらか 1 種類のガラス粉末のみを用いている。

【0064】

比較例 1 では、面積抵抗値が 1.1 kΩ/□ 以下の「抵抗値が低い領域」で抵抗温度係数が 581 ppm/°C 以上と正の値に大きくなり過ぎて、調整剤を用いても ±100 ppm/°C にする事が難しい事がわかる。比較例 2 では、面積抵抗値が 0.95 kΩ/□ 以上の「抵抗値が比較的高い領域」で抵抗温度係数が -175 ppm/°C 以下の負の値になってしまい、±100 ppm/°C にする事ができない。

【0065】

これらに対して、実施例 1 では 0.087 kΩ/□ から 110 kΩ/□ の面積抵抗値領域で抵抗温度係数が 52 ~ 201 ppm/°C の範囲であり、酸化マンガン、酸化ニオブ、酸化チタンなどの調整剤を添加する事によって容易に ±100 ppm/°C に調整する事が可能である事がわかる。

【0066】

10

20

30

40

50

また、実施例 2 と比較例 3 及び 4 には、比表面積 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化ルテニウム粒子を用い、実施例 2 では $\text{Si} - \text{B} - \text{Al} - \text{Ba} - \text{Zn} - \text{O}$ 系のガラス粉末「A - 2」と、 $\text{Si} - \text{B} - \text{Al} - \text{Ba} - \text{O}$ 系のガラス粉末「B - 2」の両方のガラス粉末を用い、比較例 3 及び 4 ではどちらか 1 種類のガラス粉末のみを用いている。

【0067】

比較例 3 でも、面積抵抗値が $1 \text{ k} /$ 以下の「抵抗値が低い領域」で抵抗温度係数が $599 \text{ ppm} /$ 以上と正の値に大きくなり過ぎて、調整剤を用いても $\pm 100 \text{ ppm} /$ にする事が困難である事がわかる。また比較例 4 では、面積抵抗値が $1 \text{ k} /$ 以上の「抵抗値が比較的高い領域」で抵抗温度係数が $-250 \text{ ppm} /$ 以下の負の値になってしまい、 $\pm 100 \text{ ppm} /$ にする事ができない。

10

【0068】

これに対して、実施例 2 では、 $0.085 \text{ k} /$ から $110 \text{ k} /$ の面積抵抗値領域で抵抗温度係数が $21 \sim 145 \text{ ppm} /$ の範囲であり、酸化マンガ、酸化ニオブ、酸化チタンなどの調整剤を添加する事によって容易に $\pm 100 \text{ ppm} /$ に調整する事ができる事がわかる。

【0069】

表 1、表 2 に示す実施例、比較例からわかるように、本発明によれば、従来困難であったルテニウム系導電粒子とガラス粉末を原料とする厚膜抵抗体の抵抗温度係数を、低い抵抗値領域から高い抵抗値領域に渡って、 $\pm 100 \text{ ppm} /$ 以内に容易に調整する事が可能である事がわかる。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2011-518104(JP,A)
特開平10-335111(JP,A)
特表2008-504667(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01C	7/00
C03C	8/04
H01B	1/20