

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C01B 35/20  
H01B 1/08

(45) 공고일자 1987년03월06일  
(11) 공고번호 특1987-0000364

(21) 출원번호	특1983-0005155	(65) 공개번호	특1984-0007220
(22) 출원일자	1983년10월31일	(43) 공개일자	1984년12월06일
(30) 우선권주장	438717 1982년11월01일 미국(US)		
(71) 출원인	이 아이 듀우판 디 네모아 앤드 캄파니 도날드 에이 호오즈 미합중국 데라웨어주 19898 월밍톤시 제10 및 마마켓트 스트리이츠		

(72) 발명자 오거스트 페리티  
미합중국 데라웨어주 19809 월밍톤시 원저어 로오드 16  
(74) 대리인 차윤근, 차순영

심사관 : 강석주 (특허공보 제1263호)

(54) 표면적이 큰 비스머스 함유 피로클로르(pyrochlores)의 제조방법

### 요약

내용 없음.

### 대표도

### 도1

### 명세서

[발명의 명칭]

표면적이 큰 비스머스 함유 피로클로르(pyrochlores)의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

첨부도면은 본 발명의 진행과정을 일련의 단계로 도시한 블록 흐름도이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 후막(trick film) 저항기에 사용되는 비스머스 함유 피로클로르의 제법에 관한 것이다.

후막물질은 유기매질중에 분산된 금속, 유리 및/또는 세라믹 분말의 혼합물이다. 비전도성 기재(substrates)에 적용되어 전도성, 저항성 또는 절연성 막을 형성하는 이들 물질은 전자 및 조명용 전기제품 구성체로서 광범위하게 사용되고 있다.

대부분의 후막 조성물은 3가지 주요성분을 함유하고 있다. 전도성상은 전기특성을 결정지으며 또 최종막의 기계특성에 영향을 미친다. 통상 유리 및/또는 결정질 산화물인 결합제는 후막을 상호 연결시키고, 이를 기재에 접착시키며, 유기매질(매개체)은 분산매질로서 조성물의 적용특성, 특히 유동성에 영향을 미친다.

후막 저항기의 전도성상으로 널리 사용되며 또 가장 중요한 물질중의 하나는 A가 전형적으로는 비스머스 또는 납이고 또 B가 루테튬 또는 이리듐인 기본 피로클로르 구조  $A_2B_2O_7$  을 갖는 귀금속 폴리옥사이드이다. 이에 부연해서, 이들 물질의 결정격자는 기타 금속원소로 치환시킬 수도 있다. 예를 들어, Bouchard는 미합중국 특허 제3,583,931호에서 M이 이트륨, 탈륨, 인듐, 카드뮴, 납과 특정 희토류 금속이고, M'가 백금, 티탄, 크롬, 로듐 또는 안티몬이고, M''가 이리듐 또는 루테튬인 일반식  $(Bi_{2-x}M_x)(M'_yM''_{2-y})_{0.7-1}$  의 비스머스 함유 피로클로르를 후막 저항기에 사용하는 것에 대해 기술하고 있다. Horowitz 등의 수많은 미합중국특허에는 A가 비스머스 또는 납이고, 또 B가 루테튬 또는 이리듐인 일반식  $A_2[B_{2-x}A_x]_{0.7-y}$  의 피로클로르가 기술되어 있다.

일반적으로 전술한 피로클로르는 2가지 제법중 어느 한 방법에 따라 제조되었었다. 제1방법은 고체상 반응이며, 제2방법은 수성 알칼리 매질 중에서의 액체상 반응이다. Bouchard의 미합중국특허 제3,583,931호에는 금속산화물 또는 산화물 전구체 혼합물을 600 내지 1200°C, 바람직하게는 750 내지 1000°C에서 1 내지 30시간동안 연소시켜 위에 나온 일반식을 갖는 비스머스 함유 피로클로르를 제조하는 고체상 반응공정이 기술되어 있다. Horowitz 등의 미합중국특허 제4,124,539호에는 Ru 및/또는 Ir에 대한 Pb의 몰비율이 1 : 1 이상, 바람직하게는 1.3 : 1 내지 5.0 : 1.00이 되도록 선정된 질산 납과 같은 분말상 납공급원과 분말상 루테튬 및/또는 이리듐 공급원의 혼합물을 산소 함유 분위기속

에서 약 600℃ 이하의 온도에서 반응시켜,  $0 < x < 1.2$ 인 일반식  $Pb_2(B_{2-x}Pb_x)O_{7-y}$ 의 납이 풍부한 피로클로르를 제조하는 고체상 반응공정이 기술되어 있다.

액체 알칼리 반응매질르 사용하는 제법이 몇개 있는 바(Horowitz 등의 미합중국특허 제4,129,525호, 동제4,176,094호, 동제4,192,780호, 동제4,225,469호), 이들 각각은 비스머스 및/또는 납 양이온을 200℃ 이하 온도의 액체 알칼리 매질 중에서 루테늄 및/또는 이리듐 양이온과 반응시키는 단계를 포함하고 있다. 이들 방법에 따라 제조된 생성물은 바람직하게 작은 입도(큰 표면적)를 갖는다는 장점이 있으나, 이 방법은 일반적으로 반응시간이 길어지는 관계로 비경제적이다.

따라서, 고온에서 연소시키는 고체상 제법은 경제적이지는 하나, 수득된 생성물의 표면적은 요구치보다 떨어지게 된다. 더구나, 미합중국특허 제4,124,539호의 고체상 반응과 유사한 제법을 따르는 경우 비스머스 피로클로르는 일반적으로 제2의 상을 함유하게 된다. 한편, 두번째 방법에 의하면 아주 표면적이 큰 피로클로르가 제조되기는 하지만, 이 제법은 아주 비경제적이다. 결론적으로, 표면적이 큰 생성물을 만들어 내며 또한 경제적이기도 한 비스머스 피로클로르 제조방법의 개발을 필요로 하게 되었다.

저항기에 사용되는 일반식  $Bi_{2-x}M_xB_2O_{7-z}$ 의 피로클로르를 제조하기 위한 선행제법에서의 문제점은 본 발명에 의해 완전히 극복될 수 있었던 바, 본 발명의 제법은, (a)  $BO_2$ ,  $Bi_2O_2CO_3$  및  $x$ 가 0보다 큰 경우에는 M의 탄산염(들)의 미분쇄립으로된 균질 혼합물(intimate mixture)을  $Bi_2O_2CO_3$ 의 열분해온도 내지 650℃ 온도범위의 산화분위기속에서 연소시켜,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_{2-x}M_xB_2O_{7-z}$ 와 M산화물(들)로 구성되는 반응생성물을 제조하고(이때 Bi/Bdmf 몰비율은 1.4 : 1 이상으로함); (b) 반응생성물 중의  $Bi_2O_3$ 와, 만일 존재하는 경우에는 M 산화물을 실질상 모두 용해시키는데 충분한 시간동안 그리고 그에 충분한 양 만큼의 묽은 수성 무기산 속에서 (a)단계의 연소 반응 생성물을 분산시킨 분산액을 제조하고; (c) (b)단계의 산처리 반응 생성물을 분산매질로부터 분리시키는 연속 단계들을 이용하여, M이 카드뮴, 구리, 납, 인듐, 가돌리늄, 은과 이들 혼합물로 구성되는 군으로부터 선정되며, B가 루테늄, 이리듐 및 이들 혼합물로 구성되는 군으로부터 선정되고,  $x$ 가 0 내지 0.5이고 2가 0 내지 1이며, 표면적이  $15m^2/g$ 을 초과하는 피로클로르를 제조하는 것이다. M이 생성물속에 존재하게 되는 경우, 이는 M질산염 또는 M염화염 상태로 (a)단계에서 첨가할 수 있다.

본 발명의 이밖의 특징은  $BO_2$ ,  $Bi_2O_2CO_3$ 와 탄산염의 미분쇄립균질 혼합물을 하기 위한 단계(a)-(c)에 의하여 얻는 것이다: (a)  $BiX_3$ 와  $x$ 가 0보다 큰 경우에는  $MX_m$ (역시서 X는 질산염과 염화염 및 그의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선정되고 m은 M의 원자기이다)의 산성수용액중에  $BO_2$ 의 미분쇄립(微粉碎粒)을 분산시킨 분산액을 제조하고; (b) 분산 효과를 증대시키기 위하여 교반을 하면서 (a)단계에서의 분산액에다 탄산나트륨, 탄산칼륨 및, M이 구리가 아닌 경우에는 탄산암모늄과 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선정된 알칼리 탄산염 수용액을 첨가하여 전 분산액중의  $Bi_2O_2CO_3$ 와 M탄산염(들)의 미분쇄립을 침전시키고(이때 알칼리 탄산염의 양은 용액중의 Bi와 M을 실질상 모두 침전시키기에는 충분한 양으로 한다); (c)(b)단계의 분산액을 건조시킨다.

첨부도면은  $BO_2$ 의 미분쇄립 수성분산액중에 용해된  $BiX_3$ 를 알칼리 탄산염으로 침전시킴으로서  $Bi_2O_2CO_3$  및  $BO_2$ 의 혼합물을 유도하는 본 발명의 바람직한 진행과정을 일련의 단계로 도시한 블록 흐름도이다.

비스머스 함유 피로클로르의 제법이 아래에 상세히 기술되어 있다. 비스머스 함유 피로클로르는 전술한 바와같이 일반식이  $(Bi_{2-x}M_x)B_2O_{7-z}$ 인 피로클로르를 의미한다.

$Bi_2$ 와  $Bi_2O_2CO_3$ (또 경우에 따라  $x$ 는 0보다 큰 경우는 M탄산염)의 혼합물은 이들 분말의 건식배합이나 습식배합방법 또는  $BO_2$ 수성분산액중에서의  $Bi_2O_2CO_3$ 의 침전 방법과 같은 각종 방법에 따라 수득될 수 있다. 따라서 반응혼합물이 제조되는 상세한 방식은 이들 물질의 혼합물의 균질성만큼 중요하지는 않다. 즉, 혼합물은 산화물과 탄산염 물질의 미분쇄립으로 제조되어야 하며, 또 이들 입자는 조성에 있어 균일한 혼합물을 형성할 수 있도록 아주 충분히 혼합시켜야만 한다.

그러나, 표면적이 큰 피로클로르를 이 방법에 따라 제조하기 위해서는 Bi양이  $BO_2$  몰량보다 과잉이어야 한다. 적어도 1.4 : 1의 Bi/B 몰비율은 필수적인 것으로 생각되며 또 4 : 1의 비율이 바람직하다. 특히, 이 제법이  $Bi_2O_2CO_3$ 와  $BO_2$ 의 건조혼합물로 출발하는 경우라면, 5 : 1 이상의 Bi/B 몰비율이 바람직하다. 10 : 1과 같은 보다 높은 몰비율로 사용하는 것이 보다 유익할 수 있다. 그러나 5 : 1을 초과하는 Bi/B비율은 원가면에서 바람직하지 못하고 또 피로클로르 반응 생성물로부터 과잉의 산화물을 추출하는 추가비용이 소요되는 관계로 바람직하지 못하다.

과잉의 Bi는 불순물상의 형성을 방지하는 기능 이외에도, 다음과 같은 점에서 유리하다: (a) 최초 혼합물에 고체로 투입된 루테늄 및/또는 이리듐 산화물의 분산을 보다 우수하게 증대시키고, (b) 분쇄 및 재연소의 필요없이 반응을 완전히 진행시키며, (c) 생성된 피로클로르상(相)이 그 입자 주변에서 용해되거나 유착되는 경향을 감소시킨다.

표면적이 크면 반응속도가 보다 빨라지는 관계로, 적정가격으로 구입할 수 있는 가장 큰 표면적의  $BO_2$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 이같은 이유 때문에  $20m^2/g$  이상의 표면적에 해당하는 입도의 사용이 바람직하다.  $30m^2/g$  이상의 표면적에 해당하는 입도의 사용이 보다 바람직하다. 전형적으로는 30 내지  $60m^2/g$ 에 해당하는 평균입도가 사용된다. 더구나,  $BO_2$ 가  $Bi_2O_2CO_3$  분말과 혼합될 때에는 표면적이 큰  $Bi_2O_2CO_3$ 의 사용이 비슷한 이유로 요구된다. 따라서  $Bi_2O_2CO_3$ 의 입도 또한  $20m^2/g$  이상의 표면적에 상응하는 것이 바람직하다.

최종 피로클로르 생성물내에 함유되는 Bi와 M의 상대량은 반응 분산액 중에서의 양과 다소 달라질

수도 있음은 본 기술분야에 숙련된 자라면 쉽게 이해할 수 있다. 미반응 Bi 또는 M중의 어떤 것은 후술하는 바와 같이 산에 의해 쉽게 추출되는 산화물 상태로 존재할 것이다.

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ , M탄산염 및  $\text{BO}_2$ 의 균질반응혼합물을 형성하는 바람직한 방법은 가용성 비스머스와  $x > 0$ 인 경우에는, 가용성 M염도 포함한 용액내의  $\text{BO}_2$  수성 분산액을 알칼리 탄산염으로 처리하여 침전시키는 것이다.

$\text{BO}_2$  분산액을 제조하는데 있어서, 수성 HCl 또는  $\text{HNO}_3$  또는 이들의 혼합물이 분산매질로서 사용될 수 있다. 더우기, 분산매질이 영화 비스머스 또는 질산 비스머스를 용액으로 유지하는데 충분한 정도의 산성을 띠는 한에는 산의 강도는 그다지 중요한 문제가 되지 않는다. 그럼에도 불구하고,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 를 침전시키기 위해서 첨가해야만 하는 알칼리탄산염의 양을 최소로 유지하기 위해서는 산도를 최저 수준으로 유지하는 것이 바람직하다.

질산비스머스 또는 영화비스머스는 직접 수성산 속에 첨가될 수도 있고, 또는  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  등의 적합한 비스머스 화합물을  $\text{HNO}_3$  또는 HCl 용액에 용해시켜 질산비스머스 또는 영화비스머스를 제조할 수 있다.

같은 방법으로 원소 M의 가용성염을 동일 방법으로 취급할 수 있다. 그러나, 이후 연속되는 침전 단계에서 기대될 수 있는 용해도 변화에 따라 가용성 M염의 상대량을 일부 조정할 필요가 있을 수 있다.

침전 단계에서 사용하기 적합한 알칼리 탄산염의 예로는 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산암모늄이 있다. 그러나, M이 구리인 경우, 탄산암모늄이 구리화합물과 가용성 착화합물을 형성하여 침전으로 되지 않기 때문에 탄산암모늄은 침전제로서 효과적으로 사용될 수 없다. 따라서, M이 구리인 경우에는 단지 탄산나트륨 및 칼륨과 중탄산 나트륨만이 사용될 수 있다. 바람직한 것은 탄산나트륨이다.

알칼리 탄산염 용액의 농도는 중요하다고 생각되지 않는다. 탄산염의 총량, 수성 분산액내에 용해된 모든 Bi를 침전시키기에는 충분하지만 하다면 용액의 농도가 짙고 열음은 아무 문제가 되지 않는다. 일반적으로 주어진 양의  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 를 침전시키는데 있어서 더 적은 부피의 액체로도 처리할 수 있는 관계로, 짙은 농도의 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

특히 Bi/B비율이 낮은 경우 침전단계의 아주 중요한 특징은, 분산액을 아주 고분산 상태로 유지시킴으로써, 첨가된 탄산염 침전물이 전체 시스템을 통하여 급속히 분산되고 또 이 시스템내에 유의한 국부적 농도 구배가 생기지 않게 하는데 있다. 이는, 다른 피로클로르 관련물질과 같은 불필요한 부산물의 생성을 방지하고 또 미반응  $\text{BO}_2$ 를 분산액중에 잔존시키는 것을 방지하는데 자주 필수적인 사항이다. 따라서 고전단 혼합장치를 사용해서 얻을 수 있는 것과 같은 아주 강력한 교반을 필요로 하게 된다. 이같은 농도 구배를 극소화해야하는 필요성 때문에, 분산도가 낮을 때에는 알칼리 탄산염의 첨가속도를 낮추어야 하고, 또 분산도가 높을 때에는 첨가속도를 증대시킬 수 있다. 즉, 교반정도를 증대시킴으로써 어떠한 역작용의 발생도없이 침전제의 첨가속도를 증대시킬 수 있다. 이와 관련하여 고속배합기와 초음파 및 제트흐름형 혼합장치를 사용함으로써 적합한 고도의 혼합을 달성할 수 있음이 밝혀졌다.

침전단계에서의 온도는 규정되어 있지 않고, 분산매질이 액체로 유지되는 온도라면 실질상 어떤 온도에서든지 진행시킬 수 있다. 따라서, 침전온도는 통상 20 내지 100°C, 또 흔히 50 내지 70°C이다. 이와 유사하게, 침전시간 또한 규정되어 있지 않다.

침전이 종료되면 연소에 앞서 고형물을 여과 또는 원심분리함으로써  $\text{BO}_2$ 와  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  혼합물을 완전 탈수시킨다. 이어 고형물을 건조시킨다. 필수적인 사항은 아니지만, 여과 침전물을 물로 세척해서 연소전에 수용성부산물을 제거해주는 것이 바람직하다.

연소단계는, 침전된  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ 의 분해온도와, M탄산염이 존재하는 경우는 이의 분해온도보다 높은 온도에서 진행시켜야 하나, 약 650°C 이하의 온도에서 진행시킨다. 비스머스 옥시카보네이트는 375°C보다 다소 높은 온도에서 분해된다.  $\text{pbCO}_3$ ,  $\text{CuCO}_3$  및  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 와 같은 대부분의 M탄산염은 375°C미만의 분해온도를 갖지만, 어떤 M탄산염의 분해온도는 이보다 높은 경우도 있다. 예를들어,  $\text{CdCO}_3$ 는 약 500°C에서 분해되며, 이 경우에는 연소 온도가 500°C를 초과해야만 한다. 어떤 경우든간에, 본 기술 분야에 숙련된 자라면, 연소된 물질을 X-선 회절로 검사하여 2개 이상의 고형물 상태 분해생성물의 존재를 관찰함으로써 적합한 최저연소온도를 결정할 수 있다.

연소중의 반응속도는 연소온도와 직접 관련이 있다. 그러나, 연소온도가 증대하는 경우, 특히 약 650°C 이상으로 증대하는 경우에는 생성된 입자의 표면적이 감소하게 된다. 연소시간은 옥시카보네이트 분해가 완결되기에 또 M탄산염이 존재하는 경우는 이의 분해가 완결되기에 충분하고 또  $\text{BO}_2$ 와 반응하는데 충분해야만 한다. 분해온도보다 약 50°C 높은 온도에서 연소시키는 경우, 그 온도에서 1시간(가열 및 냉각시간제외)이면 충분한 것으로 나타났다. 그러나 통상 수시간에 이르는 보다 긴 반응시간이 사용된다. 반응을 완료시키는 데 필요로 하는 시간보다 더 장시간 연소시키더라도, 연소생성물에 아무런 역효과가 나타나지 않는 것이 보통이다.

반응시스템으로부터 탄소를 완전 제거하기 위하여 연소단계는 산화조건하에서 진행시키는 것이 필수적 요건이다. 본 목적을 위해서 통상 공기를 사용하면 충분하다. 산소량이 보다 적은 대기가 사용될 수 있으나 반응시간이 조금 더 길어진다. 산소함량이 보다 많은 대기가 사용될 수도 있으나, 이 경우 이렇다할 장점은 없다.

냉각시킨 미분쇄형의 연소 반응 생성물은 묽은 수성 HCl 또는  $\text{HNO}_3$ 에 첨가하여 슬러리로 만든다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  산화물 또는 금속 M산화물을 용해시킨다는 면에서 볼 때, 산의 농도가 중요한 것은 아니다. 그

러나, 산농도가 너무 짙으면 산이 피로클로르와 화학적으로 반응을 일으킬 수도 있다. 한편, 수성산이 너무 묽으면 모든  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  및 기타 산화물을 제거하는데 너무 장시간이 소요된다. 어떤 경우이든, 사용되는 산의 강도에 관계없이, 모든  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 용해시키기 위하여 충분한 양의 산이 적용되어야 한다.

이 단계에서 필요로 하는 교반 정도는 그렇게 강할 필요는 없으며, 연소된 입자와 산을 접촉시킬 수 있을 정도로 충분하기만 하면 된다. 연소단계에서의 반응생성물 입자는 단지 온화한 혼합으로도 쉽게 분산을 촉진시킬 수 있을 정도로 이미 충분히 작기 때문에, 분쇄 또는 연마등과 같이 반응 생성물의 입도를 감소시키는 단계를 필요로 하지 않는다.

산처리 단계의 온도는 정해져 있지 않지만, 일반적으로 20 내지 40℃의 온도를 사용하는 것이 바람직하다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 기타 산화물의 세척시간은 배척 크기 및 제거될  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 양에 따라 좌우된다. 산농도가 짙은 경우에는 세척 시간이 짧아진다. 세척 산농도는 부피기준으로 5 내지 50%가 바람직하다. 세척단계의 적합성은 세척 생성물의 X-선 회절분석에 의하여 단지 단일 피로클로르 상만이 존재한다는 사실을 확인함으로써 쉽게 결정될 수 있다.

본 발명 공정의 최종 단계는 산체척 생성물로부터 잔유산을 제거한 후 생성물을 건조시키는 일이다. 이단계는 산성세척 용액을 여과하고, 세척수의 pH가 거의 일정한 될 때까지 여과 고형물을 물로 세척해줌으로써 쉽게 이루어질 수 있다.

생성물은 여과, 원심분리, 진공건조, 냉동건조 및 그 유사방법은 물론 이들의 결합방법과 같은 각종 방법을 사용하여 분리 및 건조시킬 수 있다. 상술한 방법 중 어느 방법을 사용하는 경우라도, 생성물은 아주 작은 입도를 보유하며, 스크린 프린트가 가능한 두꺼운 필름조성물에 사용하기 위해 입도를 감소시키기 위한 추가 공정을 필요로 하지 않는다.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 M산화물을 세척 제거하는데 사용되는 산용액은  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  또는  $\text{BiCl}_3$ 의 귀중한 공급원이므로 이들을 적당한 농도로 조절한 후에 재순환하여 사용할 수도 있다. 이같이 함으로써 생성물의 제조원가를 낮춤과 동시에 잠재 폐기물 처분 문제를 감소시킬 수 있게 된다.

전술한 내용과 다음의 실시예에서는 본 발명 제법이 배척식으로 진행되는 것으로 기술되어 있으나, 각종 단계 또는 그 결합단계를 연속적으로도 진행시킬 수 있다는 것을 본 기술분야에 숙련된 자라면 누구나 알 수 있을 것이다.

실험과정 저항측정 및 계산시험 기재를 온도조절 챔버내의 말단위치에 부착하고, 디지털 옴-미터에 전기적으로 연결시킨다. 챔버내 온도를 25℃로 조정하고 온도 평형이 이루어지게 한 후, 각 시험 기재의 저항을 측정, 기록한다.

이어서, 챔버온도를 125℃로 상승시키고 온도 평형이 이루어지게 한 후, 시험 기재의 저항을 다시 측정, 기록한다.

핫(hot) TCR(TCR : 저항의 온도계수)는 다음과 같이 계산한다.

$$\text{핫 TCR} = \frac{R_{125}^{\circ\text{C}} - R_{25}^{\circ\text{C}}}{R_{25}^{\circ\text{C}}} \times (10,000) \text{ppm}/^{\circ}\text{C}$$

$R_{25}^{\circ\text{C}}$  값과 핫 TCR값의 평균치를 구하고,  $R_{25}^{\circ\text{C}}$  값은 25미크론 건조프린트 두께값으로 표준화하며, 저항률은 25미크론 건조프린트 두께에서의 옴/평방으로 표시한다.

$$\text{표준화저항} = \frac{\text{평균측정저항} \times \text{평균 건조프린트 두께 (미크론)}}{25 \text{미크론}}$$

레이저트리밍(Laser Trim) 안정도 후막저항기의 레이저트리밍은 하이브리드 마이크로 전자회로 제조에 있어 중요기법의 하나이다. [이에 대해서는 Trick Film Hybrid Microcircuit Technology(Wiley, 1972) 173ff페이지에 D.W. Hamer와 J.V. Biggers에 의해 기술되어 있다]. 그 용도는 일군의 기재상에 동일한 저항성 잉크로 프린트된 특정 저항기의 저항이 가우스형의 분포를 갖는다고 생각함으로써 이해될 수 있다. 모든 저항기가 적합한 회로성능에 있어 동일설계치를 갖도록 하기 위해서는, 저항기 물질의 극일부를 제거(증발)시킴으로써 저항을 트리밍하는데 레이저가 사용된다. 트리밍이된 저항기의 안정도는 레이저트리밍 후에 발생하는 저항의 부분변화(드리프트)의 척도가 된다. 적합한 회로성능을 위한 그 설계치에 가까운 저항을 얻기 위해서는 낮은 저항드리프트(높은 안정성)를 필요로 하게 된다.

실험과정 및 장치 침전 비스머스 옥시카보네이트와 미립  $\text{RuO}_2$  분말과의 신속한 균질 혼합을 진행시키기 위한 수많은 혼합장치가 개발되었다. 수많은 제조를 위하여 사용되는 한가지 장치가 다음에 기록되어 있다.

500ml용량의 유리분액 깔때기를 표준 1250cc Hamilton Beech<sup>®</sup> 음식물 배합기의 유리혼합 용기위에 놓는다. 이 분액 깔때기 출구단에는, 혼합용기 뚜껑을 통하여 배합기 브레이드의 1.27cm 이내에까지 닿하기에 충분한 길이의 외경 10mm 유리관을 연결한다.

미세립  $\text{RuO}_2$  또는  $\text{IrO}_2$  분말은 분액 깔때기로부터 슬러리상태로 첨가하거나 또는 배합기 용기에 직접 배치함으로써 혼합물속에 도입될 수 있다.  $\text{RuO}_2$  또는  $\text{IrO}_2$  분말이 알칼리 탄산염 용액과 함께 분액 깔때기 속에 위치하는 경우, 분액 깔때기 속에 유리관을 주입하여 가스기포가 용액을 교반시키기 위해 사용될 수 있도록 함으로써 이 슬러리가 배합기 용기내의 액체에 첨가되는 동안  $\text{RuO}_2$  또는  $\text{IrO}_2$ 를

현탁액으로 유지시키는 것이 바람직하다. 배합기 용개내에서 Bi염용액과  $\text{RuO}_2$  또는  $\text{IrO}_2$ 를 직접 혼합하는 경우에도 동일한 결과를 얻게된다.

분액깎때기의 내용물은 용기내 용액에 서서히 첨가된다. 용기내의 pH변화는 용기내에 설치된 pH미터 전극을 사용해서 읽을 수 있다. 이같은 방식으로, 고속 혼합기간 중에 침전반응의 진행정도를 측정할 수 있다.

혼합과정은 15 내지 30분간에 걸쳐 진행된다. 첨가종료 후에 교반을 추가로 15 내지 30분간 지속한다. 이어 수득 침전물을 액체로부터 여과 분리하고, 증류수 세척을 행하여 수용성부산물을 제거한다. 침전물을 공기건조한 후에 이어 400 내지 650℃ 공기중에서 50분 내지 16시간에 걸쳐 연소시킨다.

연소된 시료는 이어 기계교반 또는 초음파 교반을 행하면서 수성산 용매로 처리한다. 처리시간은 30분 내지 120분 범위이다. 산농도는 농산(65부피%) 내지 2부피%산과 같은 희석산의 범위에서 사용가능하다 사용된 산은 질산, 염산 및 이들의 혼합물이다.

산화물과 산화물 전구체와의 반응을 촉진시킨다는 면에서 표면적이 큰  $\text{RuO}_2$ 의 사용이 유리하다고 밝혀졌다. 본 발명은 다음 실시예를 참고로 하면 보다 상세히 이해될 것으로 믿으며, 이들 실시예에서 모든 조성은 별도 표시가 없는 한 중량부로 나타내었다. 다음 실시예에 기술했던 모든 표면적은 BET질소 흡착분석법에 따라 측정하였다

#### [실시예 1]

전술한 장치를 사용하여, 다음 방법에 따라  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 의 큰 시료를 제조하였다.

실온하에서 용액을 만들기에 충분한 양의 물과  $\text{HNO}_3$  100ml 속에 48.0g의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 을 용해한 후 물을 추가해서 1500ml로 희석한다. 배합기의 제한된 용량에 의해서, 이  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  용액은 5개의 동일량으로 나누어서, 이 각각을 동일방법으로 진행시킨다.

300ml의  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  용액과 1.40g과  $\text{RuO}_2$ 를 가장 낮은 배합속도로 배합용기내에서 혼합한다. 혼합 5분후에 배합속도를 가능한한 최대속도로 증대시키고, 15분간에 걸쳐 분액깎때기로부터 450ml의 포화  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  용액을 서서히 계속해서 첨가한다. 탄산염의 첨가가 종료된 시점에서 슬러리의 pH는 9.0 내지 9.6이다. 슬러리를 600ml용량의 프릿트 유리(fritted glass)깎때기로 옮기기 전에 추가로 10분간 교반을 계속한다. 5개 슬러리 모두를 깎때기로 옮긴후, 세척용액의 pH가 일정하게 될 때까지 증류수로 세척한다. 시료를 하룻밤 건조시킨 후, 520 내지 530℃의 최고온도에서 1시간동안 공기연소를 시킨다. 냉각후, 15부피%  $\text{HNO}_3$ -85부피%  $\text{H}_2\text{O}$  용액으로 1시간동안 용해시킨다. 이어서 순수로 세척해서 모든 질산염을 제거한다. 건조후, 생성물의 X-선 분석치는 평균입도 220Å (22mm)의 단일상  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 임을 나타내었다. 표면적은 35㎡/g임이 밝혀졌다.

#### [실시예 2]

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 와 용매로서  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  대신에  $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 를 사용하여  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  시료를 제조하였다. 이 용액을 실시예 1에서 사용한 배합용기내에 넣고 낮은 속도하에 1.40g의  $\text{RuO}_2$ 와 혼합한다. 혼합 5분후, 속도를 최대속도로 증가시키고 포화  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  용액 450ml을 15분간에 걸쳐 서서히 계속해서 첨가한다. 교반을 추가로 30분간 계속한다.

수득된 슬러리를 프릿트유리 깎때기로 옮기고, 증류수로 세척하여 가용성 염화물 부산물을 제거한다. 건조후, 그러나 연소시키기 전에 생성물을 X-선 분석해서 주로  $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 로 구성됨을 알았다.  $\text{RuO}_2$ 는 발견되지 않았다. 분말은 530℃ 공기중에서 약 4시간동안 연소시키고, 10부피%의  $\text{HNO}_3$ , 30부피%의  $\text{HCl}$  및 60부피%의  $\text{H}_2\text{O}$ 를 함유하는 용액으로 용해시킨다. 추가로 수세척한 후에 행한 X-선 분석치는 생성물이 45㎡/g의 표면적을 갖는 단일상의  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 임을 나타내었다.

#### [실시예 3 내지 8]

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 을 제조하는 다음 실시예 3 내지 8에서 사용된 과정은, 질산용액중의  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{HNO}_3$  또는  $\text{HCl}$ 수용액중의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 사용함으로써  $\text{RuO}_2$  분산액이 질산비스머스 또는 염화 비스머스를 사용하는 배합용기 중에서 제조된다는 점에서 실시예 1 및 2에서 사용된 것과 유사한 방식으로 진행된다. 알카리탄산염용액은 배합기에 첨가된다. 이밖의 모든 단계는 실시예 1 및 2에서 사용된 것과 유사한 방식으로 진행된다. 사용된  $\text{RuO}_2$ 의 양, 알카리탄산염 및 염화물 용액중에서의 질산 비스머스의 세부 사항, 연소조건, 용해 조성물 및 X-선 회절분석치에 의한 생성물 입도 및 표면적은 다음 표 1에 수록하였다.

#### [표 1]

비스머스-루테늄 피로클로르의 제법

실시예 번호	3	4	5	6	7	8
$RuO_2$ , g	2.8	1.4	1.4	2.8	3.0	1.4
Bi 용액						
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , g	—	—	20.0	40.0	40.0	20.0
$Bi_2O_3$ , g	19.2	9.6	—	—	—	—
$H_2O$ , mL	530	380	390	280	250	290
$HNO_3$ , mL	—	20	10	20	10	10
HCl, mL	70	—	—	—	—	—
알카리탄산염 용액						
$Na_2CO_3$ , mL	450	450	—	500	500	500
$NaHCO_3$ , mL	—	—	500	—	—	—
연소조건						
온도, °C	530	520	550	530	525	510
시간(시간)	4	4	4	*	4	4
용액조성물						
$HNO_3$ , 부피%	15	15	10	10	10	5
HCl, 부피%	—	—	—	30	—	15
$H_2O$ , 부피%	85	85	90	60	90	80
입도, A°	210	220	—	210	—	—
표면적, $m^2/g$	38	35	29	37	22.5	21

\* 유효가열대장 24인치(61cm)이고 벨트속도 0.25인치/분(0.64cm/분)인 벨트노(爐)속에서 연소시켰음. 제조된 모든 피로클로르는 표면적이 모두  $15cm^2/g$  훨씬 이상이었다.

[실시예 9]

침전제로서  $Na_2CO_3$  를 사용하여  $Bi_{1.9}Cu_{0.1}Ru_2O_7$  시료를 제조한다. 용액중에  $Bi(NO_3)_3$  를 유지하기에 충분한  $HNO_3$  가 함유된 200ml의  $H_2O$  속에 5.20g의  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 와  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 용해시킨다. 이 용액을 배합기 용기에 장입하고, 최대속도로 교반한다. 가스기포 흐름법을 사용해서 현탁시킨 0.34g의  $RuO_2$  가 함유된 500ml의 포화  $Na_2CO_3-H_2O$  용액을 15분간에 걸쳐서 비스머스-구리나이트레이트에 서서히 계속해서 첨가한다. 교반은 팔때기 처가가 종료된 후에 추가로 10분간 계속한다. 수득 침전물을 여과 팔때기 에 옮기고 세척하여 질산염을 제거한다. 이 혼합물을 건조시키고, 또 450°C 공기중에서 1시간동안 연소시킨 후에 온도를 520°C로 상승시키고 추가로 1시간동안 계속 연소시킨다.

이 생성물을 초음파욕을 사용하여 10부피%  $HNO_3$ , 90부피%  $H_2O$ 로 용해한 후에 수세척을 행한다.

X-선 분석결과는 생성물이 단일상의  $Bi_2Ru_2O_7$  형태물질임을 나타내고 있다. 실험 X-선 형광분석 범위 내에서, 이 시료의 식은  $Bi_{1.90}Cu_{0.10}Ru_2O_7$ 임이 밝혀졌다. 표면적은  $36m^2/g$ 이라고 밝혀졌다.

[실시예 10 내지 12]

실시예 9의 제법을 사용하여, 비스머스 격자내에 구리 또는 기타 치환체를 함유치 않는, 즉  $x=0$ 인 3개의 비스머스루테네이트 피로클로르 조성물을 제조하였다.

시약 용액의 세부사항, 공정의 조건 및 수득된 비스머스루테네이트 생성물의 입도를 다음 표 2에 수록하였다.

[표 2]

비스머스 루테늄 피로클로르의 제법

실시예번호	10	11	12
$RuO_2$ , g	0.774	1.10	1.54

Bi 용액			
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O, g	14.1	20.0	28.2
H <sub>2</sub> O, ml	200	250	2500
HNO <sub>3</sub> , ml	10	10	20
알카리탄산염 용액			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ml	400	400	1000
연소조건			
온도, °C	625	600/620	515
시간(시간)	0.8	0.5/0.6	16
용해조성물			
HNO <sub>3</sub> , 부피%	65	65	10
H <sub>2</sub> O, 부피%	35	35	90
입도, A°	210	278	297
표면적, m <sup>2</sup> /g	24	20	20

모든 생성물은 20 m<sup>2</sup>/g 이상인 바람직하게 높은 표면적을 갖는다. 연소시간을 더 연장하더라도 표면적에는 어떤 탁월한 효과가 나타나지 않게 됨은 주지할 사항이다. 아주 장시간동안 연소시킨 물질(실시에 12)이 단지 약 1시간동안 연소시킨 물질(실시에 10 및 11)과 거의 동일한 표면적을 나타내고 있다.

[실시에 13 내지 15]

실시에 9 내지 12에서, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 반응혼합물은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액내에 현탁된 RuO<sub>2</sub>를 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 용액에 첨가함으로써 제조하였다. 그러나, 실시에 13 내지 15에서는, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 포화용액에 RuO<sub>2</sub>를 현탁시킨 현탁액에 Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 수용액을 첨가하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 반응혼합물을 제조한다. 다음의 표 3에 주어진 데이터로부터 알수 있는 바와 같이, 이같은 공정변화는 제조된 비스머스 루테네이트 피로클로르 조성물의 특성에 거의 변화를 가져오지 않았다.

[표 3]

비스머스 루테늄 피로클로르의 제법

실시예번호	13	14	15
RuO <sub>2</sub> , g	0.258	0.129	0.774
Bi 용액			
Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O, g	9.6	2.35	14.1
H <sub>2</sub> O, ml	350	350	350
HNO <sub>3</sub> , ml	10	10	10
알카리탄산염 용액			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ml	200	200	400
연소조건			
온도, °C	625	640	625
시간(시간)	2.0	0.8	0.8
용해조성물			
HNO <sub>3</sub> , 부피%	30	65	65
H <sub>2</sub> O, 부피%	70	35	35
입도, A°	300	280	210
표면적, m <sup>2</sup> /g	19	24	—

[실시에 16]

미분쇄 건조 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 분말은 다음 방법에 따라 제조된다. 221.42g(0.456몰)의 질산 비스머스를 80ml 질산 및 160ml 물속에 용해한다. 수득된 투명용액을 기계교반기, 냉각기 및 부가 깔때기가 부착된 2ℓ 환저플라스크에 옮겨 넣는다. 거품이 잘 이는 교반 반응혼합물에다 포화탄산나트륨 1.1ℓ를 첨가하여 백색 침전물을 수득한다. 이어 반응혼합물을 여과하고 2ℓ의 온수로 세척한다. 20°C 공기중에서 건조시킨 후의 수율은 정량적이었다. 생성물은 X-선 분석결과 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 패턴을 갖는 것으로 나타났다. 표면적은 21 m<sup>2</sup>/g이었다.

[실시에 17]

실시에 1 내지 15에서, Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응혼합물은 수성슬러리 형태로 현탁된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 존재하에서 비스머스를 침전시켜 제조하였다. 그러나, 반응 혼합물은 다음 실시예에 기술되어 있는 것처럼, 건

조물질을 배합하여 제조할 수도 있다.

미분쇄 건조  $\text{RuO}_2$  1.4g(0.015몰)과 실시예 16으로부터의  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  13.4g(0.026몰)으로 된 반응혼합물은 이들 물질을 병에 넣고 약 1분간 손으로 교반함으로써 제조될 수 있다. 이어서 이 배합물을 550℃하에 5시간동안 연소시킨다. 수득 생성물을 400cc의 20%  $\text{HNO}_3$ 에서 1시간에 걸쳐 슬러리로 만든후, 이어 여과한다. 피로클로르 생성물을 200cc 물로 세척한 후 120℃에 1시간동안 건조시킨다. 수율은 3.81g이었다(99%). 생성물은 X-선 회절분석결과 순수한  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  임이 밝혀졌다. X-선 라인확장법에 따라 측정된 입도는 244Å이다. 표면적은 36㎡/g이다. 생성물의 스캐닝 전자현미경 검사결과, 형태가 전술한 슬러리 공정에 따라 제조된 생성물과 동일하다는 사실이 판명되었다.

본 발명 피로클로르를 후막 저항기에 사용하는 것이 아주 유익하다는 사실은 다음의 실시예로부터 설명될 수 있다.

#### [실시예 18 내지 23]

실시예 3의 피로클로르와 납유리 프린트의 혼합물을 후막 조성물용으로 통상 사용되는 형태의 불활성 유기매지러에 분산시킴으로써 일련의 스크린 프린트 가능 조성물을 배합한다. 각 배합물의 피로클로르/유리 중량 비율을 변화시킴으로써 시트저항이 800,000옴/평방 이상에서부터 약 350옴/평방의 낮은 값에 이르는 일련의 저항기를 제조하였다. 이들 저항기는 동일한 예비연소 Pd/Ag말단을 갖는 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기재위에 200메쉬 스크린을 통하여 전술한 분산액을 실크스크린프린팅하여 제조된다. 프린트된 이 기재를 최고 온도 850℃의 벨트녹속에서 약 10분동안연소시키고, 총 연소 순환시간은 약 1시간으로 한다. 저항기층의 최종 두께는 약 25μm이었다.

이어 각 저항기의 시트저항과 HTCR을 전술한 방법에 따라 측정하였다. 모든 저항기는 아주 만족할 정도의 작은 HTCR값을 나타내었다. 이들 데이터는 다음 표 4에 나와있다.

[표 4]

비스머스 루테늄 피로클로르 저항기의 HTCR

실시예번호	피로클로르/유리*중량비율	시트저항(옴/평방)	HTCR
18	7/63	810,400	+46
19	8/62	506,800	+54
20	9/61	26,500	+87
21	10/60	17,400	+62
22	15/55	1,500	+130
23	20/50	357	+141

\* 유리조성물 : 65.0%  $\text{PbO}$ , 34.0%  $\text{SiO}_2$ , 1.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### [실시예 24 내지 28]

이밖의 일련의 스크린 프린트 가능 조성물을 실시예 18 내지 23과 동일한 방식에 따라 실시예 3의 피로클로르를 사용하여 제조하고 이를 저항기 제조에 사용하고, 이어서 이들 저항기의 레이저 트림 안정도를 측정하는 시험을 행하였다. 이들 일련의 저항기의 연소된 상태에서의 저항은 200,000이상에서 300가치의 범위를 갖고 있었다. 이어서, 모든 저항기를 연소 저항치의 1.5배로 레이저 트리밍 하였다. 모든 저항기는 150℃에서 1178시간 후에도 저항 변화가 허용치 이내로 낮음을 알 수 있었다.

이들 데이터는 다음 표 5에 수록하였다.

[표 5]

비스머스 루테늄 피로클로르 저항기의 레이저트림 안정도

실시예번호	피로클로르/유리*중량비율	시트저항(옴/평방)	저항변화(%)
24	7/63	217,000	0.51
25	7.75/62.25	81,200	0.57
26	8.5/61.5	24,900	0.53
27	14.25/55.75	1,670	1.00
28	20/50	300	0.69

\* 유리조성물 : 65.0%  $\text{PbO}$ , 34.0%  $\text{SiO}_2$ , 1.0%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

(57) 청구의 범위



### 청구항 1

일반식이  $Bi_{2-x}M_xBi_2O_{7-z}$  인 피로클로르(이식에서 M은 카드뮴, 구리, 납, 인듐, 가돌리늄, 은과 이들 혼합물로 구성되는 군으로부터 선정되며, B는 루테튬, 이리듐 및 이들 혼합물로 구성되는 군으로부터 선정되고, x는 0 내지 0.5이며, z는 0 내지 1이다)를 재조함에 있어서, (a)  $BO_2$ 와  $Bi_2O_2CO_3$ 의 미분쇄립 또는  $BO_2$ ,  $Bi_2O_2CO_3$  및 M의 탄산염(들)의 미분쇄립으로 이루어졌으며 Bi/B 몰비율이 1.4 : 1 이상인 균질혼합물을  $Bi_2O_3CO_3$ 의 열분해온도 내지 650℃ 온도 범위의 산화분위기속에서 연소시켜,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_{2-x}M_xBi_2O_{7-x}$ 와 M산화물(들)로 구성되는 반응생성물을 제조하고 ; (b) 반응생성물중의  $Bi_2O_3$ 와 M산화물을 실질상 모두 용해시키기 위하여 묽은 수성 무기산속에 (a) 단계의 연소 반응생성물을 분산시킨 분산액을 제조하고 ; (c) (b)단계의 산처리 반응 생성물을 분산매질로부터 분리시키는 일련의 단계들로 구성되는 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, Bi/B 몰 비율이 4 : 1 이상인 방법.

### 청구항 3

$BO_2$ ,  $Bi_2O_2CO_3$  및 M탄산염(들)의 미분쇄립으로된 균질 혼합물을 하기 단계 (a)-(c)에 의하여 제조하는 방법 ; (a)  $BiX_3$ 의 산성수용액 또는  $BiX_3$ 와  $MX_m$ (여기서 X는 질산염, 염화염 또는 이들 혼합물로 구성되는 군에서 선정되고, m은 M의 원자가이다.)의 산성수용액중에  $BO_2$ 의 미분쇄립을 분산시킨 분산액을 제조하고 ; (b) 분산속도를 증대시키기 위해 교반을 하면서 (a)단계의 분산액에다 탄산나트륨, 탄산칼륨 및, M이 구리가 아닌 경우에는 탄산 암모늄과 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선정된 알카리탄산염 수용액을 첨가하여 전분산액중의  $Bi_2O_2CO_3$ 와 M탄산염(들)의 미분쇄립을 실질상 완전하게 침전시키고 ; (c) (b)단계의 분산액을 탈수시킨다.

### 청구항 4

제1항에 있어서, B가 루테튬인 방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 알카리 탄산염이 탄산나트륨인 방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서, x와 z가 0인 방법.

### 도면

도면1

