

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H01C 17/06(45) 공고일자 1997년04월12일  
(11) 공고번호 97-005085

|            |  |           |               |
|------------|--|-----------|---------------|
| (21) 출원번호  | 특1992-0025499  | (65) 공개번호 | 특1993-0013877 |
| (22) 출원일자  | 1992년12월24일  | (43) 공개일자 | 1993년07월22일   |
| (30) 우선권주장 | 91-343610 1991년12월25일 일본(JP)<br>01. 아이. 듀우판 드 네모아 앤드 캄파니 미리안 디 메코너 헤이<br>미합중국 19898 데라웨어주 월밍تون 마킷트 스트리트 1007  |           |               |
| (73) 특허권자  | 미합중국 19898 데라웨어주 월밍تون 마킷트 스트리트 1007   |           |               |
| (72) 발명자   | 윌리암 버랜드<br>일본국 231 가나가와쿄 요꼬하마시 혼모꾸 나까꾸 서니-밸 에이 와다<br>게이이찌로 하야까와<br>일본국 238-03 가나가와쿄 요꼬스카시 다께 3-17-12-602<br>히사시 마쓰노<br>일본국 194 도쿄도 마찌다시 오가와 4-6-13-302<br>다께시 사또<br>일본국 182 도쿄도 쪼후시 쪼후가오카 3-73-1-103<br>제로메 데이비드 스미쓰 |           |               |
| (74) 대리인   | 주성민, 김성택   |           |               |

심사관 : 임영석 (책자공보 제4936호)(54) 후막 레지스터 조성을**요약**

내용 없음.

**대표도****도1****영세서**

[발명의 명칭]

후막 레지스터 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따라 제조된 실시예 1-7의 레지스터의 TCR에 대한 길이의 효과를 나타낸 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 전도성 성분으로서 루테늄 기재 산화물을 함유하는 후막 레지스터 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 후막 레지스터 제조에 유용한 조성물, 구체적으로 유리 결합제로서 적어도 상이한 산화납 함량 또는 연화점을 갖는 2종의 유리의 혼합물을 사용하는 조성물에 관한 것이다.

후막 레지스터 조성물을 혼성 미세 전자 회로에 또는 칩 레지스터 등으로서 사용할 경우, 후막 레지스터 조성물은 높은 전기 안정성, 특히 각종 레지스터의 패드 길이(폭), 저항값(R) 및 저항의 온도 계수(TCR)에 있어서 작은 변화폭을 나타내는 것이 중요하다. 최근, 몇 년 동안 레지스터는 그 크기에 있어서 소정 장치의 디자인에 따라서 극히 작은 크기( $0.3 \times 0.3\text{mm}$ )에서부터 수  $\mu\text{m}$  까지 폭넓은 범위를 갖는 것들이 개발되었다. 그러나, Pd/Ag 전극 또는 Ag 전극 등과 조합하여 사용할 경우, 레지스터는 그 외형이 더욱 작아짐에 따라 그의 인쇄된 외형 또는 필름 두께를 변화시키게 되거나, 상기 전극으로부터 Ag 등의 확산이 발생함에 따라 후막 레지스터의 저항값 및 TCR의 변화를 나타낸다. 레지스터값은 약간 변화된 후에도 후막 레지스터 필름의 레이저 트리밍(trimming) 부분 즉, 레이저에 의한 트리밍에 의해 지정된 레지스터값에 도달하도록 조정할 수 있다. 그러나, TCR은 일단 변화되면 능동적으로 조정할 수 없다. 그러므로, 레지스터의 패드 길이를 작게하고자 할 때에는 레지스터값 보다는 오히려 TCR에 의존하는 것이 좋다. 즉, 길이 효과를 작게하는 것이 바람직하다.

추가로, 상도(overcoat) 유리라 칭하는 유리 층이 기재 물질상에 생성된 후막 레지스터 상에 제공된다. 다시 말해서, 후막 레지스터는 그의 레이저 트리밍능을 개선시키기 위해 상도 유리와 함께 인쇄

되며, 이어서 레이저 트리밍 및 소성된다.

칩 레지스터 및 레지스터망(network) 등과 같은 전자 부품의 경우에는 추가로 1층의 상도 유리가 인쇄되고 재소성된다. 그러나, 상도 유리를 소성시키는 동안, 유리 성분들은 후막 레지스터 및 레지스터와 접촉하는 상도 유리 사이에서 서로 확산되는 경향이 있다. 이 확산은 저항값 및 후막 레지스터의 TCR을 변화시킨다.

특히 레이저 트리밍 후 저항값이 변화되는 것은 바람직하지 못하다.

후막 레지스터의 저항값 및 TCR에 영향을 미치는 것은 후막 레지스터 조성을 내의 전기 전도성 성분 및 유리 결합제의 특성이다.

후막 레지스터 조성을 전기 전도성 성분으로서 로듐, 이리듐, 루테늄 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물, 납 루테늄 피로클로르 옥사이드 또는 이들의 혼합물을 사용한다. 유리 결합제는 보로실리케이트 납 유리, Pb<sub>0</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 형 유리 등을 사용한다. 유리 결합제의 조성을 기재 물질의 열팽창 계수와 조화시키고 적합한 노화(aging) 또는 결합 온도 범위를 갖도록 성분의 함량을 제한한다. 예를들면, 35중량% 이하의 실리카 및 51중량% 이상의 산화납을 함유하는 보로실리케이트 납 유리를 사용한다. 이들 전기 전도성 성분 및 유리 결합제는 그의 저온 소성능(예, 580°C) 및 저항값 및 TCR의 조정에 유용하나 TCR의 길이 효과 및 상도 유리와의 접촉시의 그의 안전성면에서는 만족스럽지 못하다.

본 발명은 TCR에 대한 길이 효과가 작고 상도 유리와 함께 소성시킨 후 저항값 및 TCR의 변화가 적은 후막 레지스터 조성을 관한 것이다.

구체적으로, 본 발명은 전기 전도성 성분으로서 산화루테늄 및(또는) 루테늄 피로클로르 옥사이드와, SiO<sub>2</sub> 30-60중량%, CaO 5-30중량%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-40중량%, PbO 0-50중량% 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-20중량%로 이루어지고, SiO<sub>2</sub>, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총량이 전체의 95중량% 이상을 차지하는 제1 유리 및 규산납형 유리와 그의 50중량% 이상을 차지하는 PbO로 이루어진 제2 유리의 혼합물을 이루어진 유리 결합제로 이루어지고, 여기서 상기 전도성 성분의 비율이 10-50중량%이고 제1 유리의 비율이 5-35중량%이고, 제2 유리의 비율이 5-40중량%인 후막 레지스터 조성을 관한 것이다.

본 발명의 후막 레지스터 조성을 전기 조성을 성분으로서 산화루테늄 또는 루테늄 피로클로르 옥사이드를 함유한다. 루테늄 피로클로르 옥사이드는 하기 일반식



으로 표시되는 Ru<sup>+4</sup>, Ir<sup>+4</sup> 또는 이들의 혼합물(M)의 다성분 화합물인 피로클로르 옥사이드형이다. 상기 일반식에서 M은 이리듐, 탈륨, 인듐, 카드뮴, 납, 구리 및 화토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, M'은 백금, 티타늄, 크롬, 로듐 및 안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택되고, M은 루테늄, 이리듐 또는 이들의 혼합물이고, x는 1가 구리인 경우(이 경우 x≤1임)를 제외하고는 0-2이고, y는 0-0.50이 되 M'이 로듐이거나 또는 백금, 티타늄, 크롬, 로듐 및 안티몬 중의 하나 이상일 경우 y=0-10이고, z는 0-10이 되 M이 2가 납 또는 카드뮴일 경우 약 x/2 이상이다. 상기 루테늄 피로클로르 옥사이드는 미합중국 특허 제3,583,931호에 상세히 기재되어 있다.

바람직한 루테늄 피로클로르 옥사이드 비스무트 루테네이트(Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) 및 루테네이트(Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)이다. 그 이유는 이들이 순수한 형태로 용이하게 얻을 수 있고, 유리 결합제에 의한 악영향이 없으며, 비교적 작은 TCR을 나타내고, 공기중에서 1,000°C로 가열했을 때에도 안정하고, 감압 분위기에서도 비교적 안정하기 때문이다. 특히 바람직한 것은 납 루테네이트(Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)이다. 이외에, Pb<sub>1.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6.20</sub> 및 CdBiRu<sub>2</sub>O<sub>6.5</sub>와 같은 피로클로르를 사용할 수 있다. 이 경우에는 모두 y가 0이다.

전기 전도성 성분은 유기 매질을 함유하는 조성을의 전체 중량을 기준으로 10-50중량%, 바람직하기로는 12-40중량%의 양으로 사용된다. 이 양은 전체 무기 고형분을 기준으로 14-75중량%, 바람직하기로는 17-57중량%이다. 전체 무기 고형분이라는 용어는 전도성 성분 및 유리 결합제의 합을 의미한다. 본 발명의 조성을 전기 전도성 성분 및 유리결합제 이외에 무기 첨가제를 함유하는 경우, 전체 무기 고형분이라는 말은 상기 무기 첨가제를 포함한 총합을 의미한다.

본 발명의 후막 레지스터 조성을 유리 결합제로서 전술한 바와 같은 조성을 갖는 제1 유리 및 제2 유리의 혼합물을 사용한다. 일반적으로 50중량% 이하의 산화납을 함유하는 제1 유리는 고 연화점의 유리이고, 최소 50중량%의 산화납을 함유하는 제2 유리는 일반적으로 저 연화점의 유리이다. 본 발명의 유리 결합제는 이와 같은 산화납의 함량 또는 연화점이 상이한 사용기 2종의 유리를 사용함을 특징으로 한다.

제1 유리 및 제2 유리는 후막 레지스터 조성을 유리 결합제로서 개별적으로 사용될 수 있다. 전자는 소성되지 않으며 후자는 너무 연하여 레지스터의 형태가 붕괴되는 것을 방지할 수 없다. 개별적으로 사용이 불가능한 것으로 여겨졌던 이들 유리의 혼합물의 사용이 TCR에 대한 길이 효과가 작고, 상도 유리의 소성 후의 저항값 및 TCR의 변화가 작은 후막 레지스터를 제공하리라고는 예기치 못했던 것이었다.

제1 유리는 SiO<sub>2</sub>, CaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 총량이 그의 95중량% 이상을 차지하는 유리이다. SiO<sub>2</sub>는 30중량% 이상이 필요하다. 그 이유는 이 범위 보다 낮은 수준에서는 충분한 고 연화점을 얻기 어렵기 때문이다. 그러나, 이 양은 60중량% 이하이다. 그 이유는 이 범위를 초과하는 수준에서는 SiO<sub>2</sub>가 결정화될 수 있는 가능성이 있기 때문이다. CaO는 5중량% 이상이 필요하다. 그러나, 30중량%를 초과해서는 안된다. 30중량%를 초과하는 수준에서는 Ca가 다른 원소들과 함께 결정화될 가능성이 있다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1중량% 이상이 필요하다. 그런, 40중량%를 초과해서는 안된다. 40중량%를 초과하는 수준에서

는 유리의 형성이 일어나지 않을 가능성이 있다. PbO는 50중량% 이하이어야 한다. 그 이유는 50중량%를 초과하는 수준에서는 충분히 높은 연화점에 도달하기 어렵기 때문이다. 바람직한 수준은 0-30중량%, 더욱 구체적으로 0-20중량%이다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 20중량% 이하의 양이어야 한다. 20중량%를 초과하는 수준은 유리의 형성을 방지한다. 바람직한 양은 0-5중량%이다.

제1 유리는 유기 매질을 포함한 전체 조성물의 중량을 기준으로 5-35중량%, 바람직하기로는 10-25중량%의 양으로 사용된다. 이 양은 전체 무기 고형분을 기준으로 할 경우 7-50중량%, 바람직하기로는 14-36중량%이다.

제2 유리는 PbO가 50중량% 이상을 차지하는 PbO-SiO<sub>2</sub>형 유리이다. 제1 유리는 제2 유리와 혼합될 경우에만 레지스터의 TCR의 길이 효과를 감소시키며, 상도 유리의 소성 후의 저항값 및 TCR의 변화를 감소시킬 수 있다.

제2 유리는 50-80중량%의 PbO, 10-35중량%의 SiO<sub>2</sub>, 0-10중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-10중량%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1-10중량%의 CuO 및 1-10중량%의 ZnO를 함유하며, PbO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO 및 ZnO의 양이 95중량% 이상을 차지하는 유리가 바람직하다. 그 이유는 이러한 범위의 조성을 내에서 제2 유리와 제1 유리를 혼입시키면 TCR에 대한 길이 효과의 감소 및 상도 유리를 소성시킨 후의 저항값 및 TCR의 변화가 작은 것 이외에 추가로 소성능을 증가시킬 수 있기 때문이다.

제2 유리는 유기 매질을 함유하는 조성물의 총 중량을 기준으로 5-40중량%, 바람직하기로는 10-35중량%의 양으로 사용된다. 이 양은 전체 무기 고형분을 기준으로 할 경우 7-57중량%, 바람직하기로는 14-50중량%이다.

본 발명의 후막 레지스터 조성물은 추가로 유리 결합제로서 제3 유리를 함유할 수 있다. 이 제3 유리는 제1 유리보다는 작으나 제2 유리 보다는 큰 연화점을 갖도록 조정된 PbO-SiO<sub>2</sub> 유리이다. 예를 들면 65.0중량%의 PbO, 34.0중량%의 SiO<sub>2</sub> 및 11.0중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 갖는다.

제3 유리는 유기 매질을 포함하는 조성물의 총 중량을 기준으로 0-30중량%, 바람직하기로는 5-25중량%의 양으로 사용된다. 이 양은 전체 무기 고형분을 기준으로 할 경우 0-43중량%, 바람직하기로는 7-36중량%이다.

제1, 제2 및 제3 유리는 개별적으로 상기 성분들 이외에 후막 레지스터의 열팽창 계수 및 유리 결합제의 노화(aging) 온도를 조절하는 성분을 5중량% 미만 함유할 수 있다. 통상의 기재 물질인 96% 알루미나 세라믹  $75 \times 10^{-7}$  /°C의 열 팽창 계수를 갖기 때문에 후막 레지스터는 이보다 낮은 열 팽창 계수를 갖는 것이 바람직하다. 실리카, 산화납 및 산화붕소의 함량을 조정함으로써 열 팽창 계수를 조정할 수 있다. 때때로 소량의 리튬, 칼륨 또는 나트륨 옥사이드를 도입시켜 열 팽창 계수를 조정할 수 있다. 약 3중량% 이하의 산화리튬을 유리 결합제 성분에 혼입시키는 것이 유리하다. Li<sub>2</sub>O를 ZrO<sub>2</sub> 및(또는) TiO<sub>2</sub>의 소량과 함께 결합제에 도입시킴으로써 열 팽창 계수에 대한 효과 이외에 바람직한 효과를 얻는다.

약 4% 이하의 ZrO<sub>2</sub>는 알칼리 용액 중에서의 용해에 대한 유리의 내성을 증가시키는 반면에 TiO<sub>2</sub>는 산 침식에 대한 유리의 내성을 증가시킨다. 이 유리가 PbO를 함유하지 않은 아연 알루미노보로실리케이트 염 유리일 경우, Na<sub>2</sub>O를 혼입시킴으로써 바람직한 열 팽창 계수의 범위를 얻을 수 있다.

유리 결합제로서 제1, 제2 및 제3 유리는 통상의 유리제조 기술에 의해 제조될 수 있다. 다시 말해서, 바람직한 성분 또는 그의 전구체, 예를들면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대해 H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>를 적당한 비율로 혼합시키고 이 혼합물을 가열시켜 용융된 제조 생성물을 얻는다. 본 발명과 관련 있는 기술 분야에서 공지된 바와 같이 가열은 용융된 생성물이 완전히 액화되고 아직 기체 방출이 일어나지 않는 동안 최대 온도에 도달할 수록 수행된다. 본 발명에서 최대 온도는 1100-1500°C, 일반적으로 1200-1400°C의 범위이다. 이어서, 이 용융물은 전형적으로 냉각 벨트 상에 또는 급냉용 냉각 유수 중에 부어 냉각시킨다. 이어서, 임의로 생성물을 분쇄 처리하여 입도를 감소시킨다.

더욱 구체적으로, 사용된 유리는 전기 가열 탄화규소로에서 백금 도가니를 사용하여 약 1200-1400°C로 20분 내지 1시간 동안 용융시킴으로써 제조될 수 있다. 회전 또는 진동 분쇄 처리로 1-4m<sup>2</sup>/g의 수준의 최종 입도를 생성할 수 있다. 진동 분쇄 처리는 수성 매질 중에서 특정 시간 동안 알루미나와 같은 무기 분말을 함유한 용기 및 실린더를 진동시킴으로써 수행된다.

추가로, 본 발명의 후막 조성물은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 무기 첨가제를 함유할 수 있다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 후막 레지스터에 전기 전도성을 제공한다. 무기 첨가제는 유기 매질을 포함한 조성물의 총 중량을 기준으로 0-4중량% 또는 전체 무기 고형분을 기준으로 할 경우 0-6중량%의 양으로 사용된다.

본 발명의 무기 고형분은 유기 매질(비히클) 중에 분산되어 인쇄할 수 있는 기재 조성물을 제조한다. 이 유기 매질을 조성물의 총 중량을 기준으로 20-40중량%, 바람직하기로는 25-35중량%의 양으로 사용된다. 비히클로서는 임의의 불활성 액체를 사용할 수 있다. 비히클로서 물 또는 각종 유기 액체를 농축제 및(또는) 안정화제 및(또는) 다른 일반적인 첨가제와 함께 또는 이들 없이 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 유기 액체로는 지방족 알코올 또는 그의 에스테르(예, 아세테이트 및 프로피오네이트), 우드 터펜틴유, 테르피네올등의 테르펜, 우드 터펜틴유 및 에틸렌 글리콜 모노아세테이트 모노부틸에테르 또는 저급 알코올 중의 폴리메틸 메타크릴레이트의 용액 또는 에틸 셀룰로오스의 용액과 같은 용매 중의 수지가 있다. 비히클은 기재 물질에 도포된 후 신속한 응고를 촉진시키는 휘발성 액체를 함유할 수 있거나 이 휘발성 액체가 비히클을 함유할 수 있다. 바람직한 비히클은 에틸 셀룰로오스 및 β-테르피네올을 기재 물질로 한다. 본 발명의 후막 레지스터 조성물은 예를 들면 3-를 분쇄기로 제조될 수 있다.

본 발명의 레지스터 조성물은 통상적인 방법으로 세라믹, 알루미나 또는 기타 유전성 기재 물질에 막으로서 인쇄될 수 있다. 더욱 바람직하기로는 알루미나 기재 물질을 사용하고, 레지스터 조성물을 예비 소성된 팔라듐-은 터미날 상에 인쇄시킨다.

일반적으로, 스크린 스텐슬법을 사용하는 것이 바람직하다. 일반적으로 얻어진 인쇄 패턴은 레벨링을 위해 정치시킨 후, 고온, 예를들면 150°C에서 약 10분 동안 건조시키고, 이어서 약 850°C의 최대 온도로 공기중의 벨트로에서 소성시킨다.

이하, 후막 레지스터 조성물의 여러 특성을 시험하기 위해 사용된 시험 방법을 설명한다.

#### (1) 후막 레지스터 조성물의 페이스트 제조

바람직한 무기 고형분 및 비히클을 혼합하고 를 믹스에서 페이스트로 혼련시킨다.

#### (2) 인쇄 및 소성

Pd/Ag형 후막 전도체를 건조 막의 두께가 18±2 μm가 되도록 25mm×25mm(1인치×1인치)의 96% 알루미나 기판 상에 프린팅시킨 후 150°C에서 10분 동안 건조시킨다.

이어서, 후막 레지스터 조성물의 페이스트를 0.8mm 또는 0.5mm×0.5mm 크기로 인쇄한다. 두께는 건조막의 두께가 18±2 μm가 되도록 설정한다. 이어서, 이를 150°C에서 10분동안 건조시키고, 가열시키고 벨트로에서 소성시킨다.

벨트로의 온도 프로필은 시료를 850°C의 최대 온도에서 10분 동안 유지시킨 후, 냉각시키는 것으로 이루어져 있으며, 소성 시간은 가열 사이클에서 온도가 100°C에 도달한 시간으로부터 냉각 사이클에서 온도가 100°C 이하로 떨어진 때까지 30분이다.

#### (3) 저항값의 측정

저항값은 0.01%의 정밀도를 갖는 자동 거리 측정기, 자동 저울, 디지털식 저항 측정기를 사용하는 터미날 패턴의 프로브(probe)로 측정한다. 구체적으로, 시료를 챔버의 터미널 포스트 상에 설치하고, 이어서 이를 디지털식 저항 측정기에 전기 접속시킨다. 챔버의 온도를 평형에 도달할 때 까지 25°C로 조절한 후 각 시료의 저항을 측정하고 기록한다.

이어서, 챔버의 온도를 평형이 될 때까지 125°C로 상승시킨다. 시료의 저항을 다시 측정하고 기록한다.

TCR은 다음 식에 의해 계산한다.

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

길이 효과를 조사하기 위해  $\Delta \text{TCR}_{0.5-0.8}$ 를 다음 식에 의해 계산한다.

$$\Delta \text{TCR}_{0.5-0.8} = \text{TCR}_{0.5 \times 0.5} - \text{TCR}_{0.8 \times 0.8}$$

#### (4) 인쇄 및 소성된 상도 유리

상도 유리를 소성시킨 후의 저항값 및 TCR의 변화를 조사하기 위해 제1 상도 유리를 상기한 바와 같이 소성시킨 후, 620°C에서 소성시켜 얻은 0.8mm×0.8mm 후막 레지스터 상에 7-13μm의 소성 두께를 얻도록 인쇄한다. 제2의 상도 유리를 후막 레지스터의 상부에 10-50 μm의 두께를 얻도록 인쇄한 후 620°C에서 소성시킨다. 이를 상도 유리의 재료는 PbO-SiO<sub>2</sub>형 유리이다.

상도 유리를 인쇄하기 전의 저항( $R_{\text{소성됨}}$ ), 제1 상도 유리 소성 후의 저항( $R_{G1}$ ) 및 제2 상도 유리와 함께 소성시킨 후의 저항( $R_{G2}$ )을 25°C의 측정 온도에서 상기와 유사한 방법으로 각각 측정한다.

제1 및 제2 상도 유리의 소성 후 저항( $R_{G1}$  및  $R_{G2}$ )의 변화 및 TCR의 변화( $\Delta \text{TCR}_{G1}$  및  $\Delta \text{TCR}_{G2}$ )는 하기 식으로 계산된다.

$$\Delta R_{G1} = ([R_{G1} - R_{\text{소성됨}}]/[R_{\text{소성됨}}]) \times 100(\%)$$

$$\Delta R_{G2} = ([R_{G2} - R_{G1}]/[R_{G1}]) \times 100(\%)$$

$$\Delta \text{TCR}_{G1} = \text{TCR}_{G1} - \text{TCR}_{\text{소성됨}}$$

$$\Delta \text{TCR}_{G2} = \text{TCR}_{G2} - \text{TCR}_{G1}$$

이하 기재되는 바와 같이, 후막 레지스터 조성물(실시예 1-12)을 제조하였다. 실시예 1, 2, 4, 5, 8, 10 및 12는 본 발명의 조성물이다. 실시예 3, 6, 7, 9 및 11은 대조용이며, 이 중 7, 9 및 11의 조성물은 시판중인 조성물이다. 이들 조성물들은 모두 70:30의 중량비로 무기 고형분과 유기 비히클을 함유한다.

레지스터 조성물을 다음 방법으로 제조하였다.

전기 전도체 성분  $Pb_2Ru_2O_6$ 는  $PbO$ 를 800-1000°C의 공기 중에서  $RuO_2$ 와 반응시킨 후 약  $3-15\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 얻도록 분쇄시켜 제조하였다.

#### 실시예

유리 결합제로서 사용하기 위해 표 1에 기재한 바와 같은 상이한 조성의 9종의 유리(유리 A-1 내지 A-7, 유리 B 및 유리 C)를 제조하였다. 기체 방출이 완전히 멈출 때까지 바람직한 출발 물질을 유리의 조성에 따라 30분 내지 5시간 동안 1000°C 내지 1700°C로 가열 및 용융시키고, 이어서 둘 중에서 급냉시키고, 분쇄 처리하여 약  $2-5\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 얻었다. 비히클로서는 에틸 셀룰로오스 10-30중량부 및  $\beta$ -테르피네올 90-70 중량부의 혼합물을 사용하였다.

상기 전도체 성분 및 각종 유리 이외에, 표 2에 기재된 조성을 갖는 실시예 1-12의 조성물을 제조하는데, 무기 고형분으로서 무기 첨가제  $Nb_2O_5$ 를 사용하고, 이어서 인쇄 및 소성하였다. 실시예 1-7은 상이한 유리 결합제 조성물을 함유하며, TCR의 길이 효과를 측정하기 위해 전술한 방법을 사용하였다. 실시예 8-11에서는 전술한 방법을 사용하여 상도 유리를 인쇄 및 소성시키고 이어서 저항 및 TCR의 변화를 측정하였다. TCR 1 및 12에서는 소성된 레지스터의 외관을 관찰하여 소성능을 평가하였다.

추가로, 유리 A-1, 2, 4 및 5는 본 발명의 제1 유리이고, 유리 B는 본 발명의 제2 유리이다.

표 2는 실시예 1-11의 조성물의 저항값, TCR등을 요약하고 있으며, 제1도는 실시예 1-7의 조성물을 TCR에 대한 길이 효과를 도시하고 있다.

[표 1]

표 1  
유리 조성물

| 유리 번호  | A-1  | A-2  | A-3  | A-4  | A-5  | A-6  | A-7  | 유리C  | 유리B  |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PbO  | -    | -    | -    | 28.0 | 43.6 | 60.3 | 59.9 | 65.0 | 59.5 |
| SiO <sub>2</sub>                                 | 55.0 | 53.0 | 52.0 | 48.0 | 37.5 | 31.4 | 32.3 | 34.0 | 29.5 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 14.0 | 15.0 | 4.8  | 6.0  | 4.3  | 2.7  | 4.7  | 1.0  | 2.5  |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 7.5  | 10.0 | 39.6 | 10.0 | 4.9  | -    | 3.1  | -    | 3.1  |
| CuO  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 2.8  |
| ZnO  | -    | -    | 1.2  | -    | -    | -    | -    | -    | 2.6  |
| CaO  | 21.5 | 22.0 | -    | 10.0 | 9.7  | -    | -    | -    | -    |
| TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.5  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| M <sub>2</sub> O M=K, Na                         | 0.5  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| MgO  | 1.0  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    |
| BaO  | -    | -    | 2.3  | -    | -    | 1.3  | -    | -    | -    |
| ZrO <sub>2</sub>                                 | -    | -    | -    | -    | -    | 4.2  | -    | -    | -    |

## [표 2]

표 2

| 실시예 번호                              | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8    | 9    | 10     | 11     | 12   |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|--------|--------|------|
| <b>전도체 성분</b>                       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |        |        |      |
| RuO <sub>2</sub>                    | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 18.0 | 34.0 | 20.0   | 23.0   | 3.0  |
| PbRuO <sub>3</sub>                  | 17.0  | 17.0  | 17.0  | 17.0  | 17.0  | 17.0  | 17.0  | —    | —    | —      | —      | 17.0 |
| <b>유리 결합재</b>                       |       |       |       |       |       |       |       |      |      |        |        |      |
| 유리 A-1                              | 12.0  |       |       |       |       |       |       | 20.0 |      | 14.5   |        | 12.0 |
| 유리 A-2                              |       | 12.0  |       |       |       |       |       |      |      |        |        |      |
| 유리 A-3                              |       |       | 12.0  |       |       |       |       |      |      |        |        |      |
| 유리 A-4                              |       |       |       | 12.0  |       |       |       |      |      |        |        |      |
| 유리 A-5                              |       |       |       |       | 12.0  |       |       |      |      |        |        |      |
| 유리 A-6                              |       |       |       |       |       | 12.0  |       |      |      |        |        |      |
| 유리 A-7                              |       |       |       |       |       |       | 12.0  |      |      |        | 47.0   |      |
| 유리 B                                | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | 20.0  | —    | —    | —      |        |      |
| 유리 C                                | 16.8  | 16.8  | 16.8  | 16.8  | 16.8  | 16.8  | 16.8  | 4.5  | 41.0 | 12.0   |        | 30.8 |
| 첨가제 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.5  | 0.5  | 1.4    |        | 1.2  |
| 유기 매질                               | 30.0  | 30.0  | 30.0  | 30.0  | 30.0  | 30.0  | 30.0  | 30.0 | 24.5 | 33.1   | 30.0   | 30.0 |
| R <sub>as</sub> (Ω/□)               | 47600 | 56710 | 30160 | 38110 | 26570 | 28780 | 35760 |      |      |        |        |      |
| TCR <sub>03</sub><br>(ppm/°C)       | 53    | 77    | 48    | 92    | 101   | 90    | 54    |      |      |        |        |      |
| △TCR <sub>0.5~0.8</sub><br>(ppm/°C) | 11    | 11    | 38    | 17    | 24    | 45    | 34    |      |      |        |        |      |
| R(Ω/□)                              |       |       |       |       |       |       |       | 1000 | 1000 | 100000 | 100000 |      |
| G <sub>1</sub> 에 의한<br>△R(ppm/°C)   |       |       |       |       |       |       |       | 0.2  | 6.4  | 1.6    | 0.6    |      |
| G <sub>2</sub> 에 의한<br>△R(ppm/°C)   |       |       |       |       |       |       |       | 0    | 1.1  | 0.4    | 2.5    |      |
| G <sub>1</sub> 에 의한<br>△TCR(ppm/°C) |       |       |       |       |       |       |       | 5    | 28   | 8      | 13     |      |
| G <sub>2</sub> 에 의한<br>△TCR(ppm/°C) |       |       |       |       |       |       |       | 1    | 8    | 1      | 4      |      |

실시예 1-7중에서, 실시예 1, 2, 4, 5, 8 및 10은 본 발명의 제1 유리 성분에 속하는 유리 A-1, 2, 4 및 5, 및 제2 유리 조성물인 유리 B로 이루어진 본 발명의 조성물이다. 본 발명의 조성물은 대조용 조성물의 34-45ppm/°C의 값보다 작은 11-24ppm/°C의 TCR을 나타냈으며, 이는 본 발명이 TCR의 길이 효과를 개선시킴을 명백히 나타내는 결과이다. 특히 제1 유리 성분으로서 PbO가 없는 유리 A-1 및 2를 사용하는 실시예 1 및 2의 조성물은 가장 양호한 결과를 제공했다.

또한, 제1도에 도시된 실시예 1-7의 결과는 본 발명의 레지스터 조성물이 레지스터의 길이에 따른 TCR의 변화폭이 작음을 명백히 보여주고 있다.

표 2에 기재된 실시예 8-11의 결과는 본 발명의 레지스터 조성물의 TCR의 길이 효과를 개선시킬 뿐만 아니라 상도 유리를 소성시키기 전후의 저항 값 및 TCR의 변화폭을 매우 작은 수준으로 감소시킴을 나타내었다.

실시예 1과 실시예 12의 후막 레지스터의 표면 외관을 비교한 결과, 실시예 10이 전도체 및 기재 물질에 보다 양호한 용융 및 소성 조건을 제공함을 나타내었다.

실시예 1은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO 및 ZnO를 함유하는 제2 유리 성분으로서 PbO-SiO<sub>2</sub>형 유리 B를 사용하였으며, 반면에 실시예 12는 실시예 1에서 사용된 유리 B 대신에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO 및 ZnO가 없는 유리 C를 사용하였다. 그 결과 제2 유리 성분으로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO 및 ZnO를 함유하는 PbO-SiO<sub>2</sub>형 유리의 사용이 레지스터 조성물의 소성능을 개선시킴을 나타냈다.

앞에서 기재한 바와 같이, 본 발명의 후막 레지스터 조성물은 TCR에 대한 길이 효과가 작고, 또한 상도 유리와 함께 소성시킨 후 저항값 및 TCR의 변화가 작은 후막 레지스터를 제공하였다.

## (57) 청구의 범위

**청구항 1**

(a) 산화루테늄 기재 화합물 10-50중량%, (b) 30-60중량%의  $\text{SiO}_2$ , 5-30중량%의  $\text{CaO}$ , 1-40중량%의  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0-50중량%의  $\text{PbO}$  및 0-20중량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 함유하고,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 전체가 95중량% 이상을 차지하는 제1 유리 5-35중량% 및 (c) 50중량% 이상의  $\text{PbO}$ 를 함유하는 규산납 유리인 제2 유리 5-40 중량%가 미세하게 분쇄된 입자로 이루어지고, 상기 (a) 내지 (c)가 유기 액체 매질 중에 분산되어 있는 후막 레지스터 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 제2 유리가 50-80중량%의  $\text{PbO}$ , 10-35중량%의  $\text{SiO}_2$ , 0-10중량%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1-10중량%의  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 1-10중량%의  $\text{CuO}$  및 1-10중량%의  $\text{ZnO}$ 로 이루어지고,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  및  $\text{ZnO}$ 가 유리 전체의 95중량% 이상을 차지하는 것인 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 성분 (a)가  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ 인 조성물.

**도면****도면1**