(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월12일
(11) 등록번호 10-2820137
(24) 등록일자 2025년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01C 7/00 (2025.01) *C03C 8/10* (2006.01)
C03C 8/16 (2006.01) *H01B 1/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01C 7/003 (2013.01)
C03C 8/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7035722
(22) 출원일자(국제) 2021년04월30일
심사청구일자 2023년11월13일
(85) 번역문제출일자 2022년10월13일
(65) 공개번호 10-2023-0004487
(43) 공개일자 2023년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/017301
(87) 국제공개번호 WO 2021/221175
국제공개일자 2021년11월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-081116 2020년05월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP52054195 A*
JP53100496 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
안도 마사키
일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1쵸메 6방 1고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 오메지교쇼 나이
나가노 다카히토
일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1쵸메 6방 1고 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤 오메지교쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 방인환

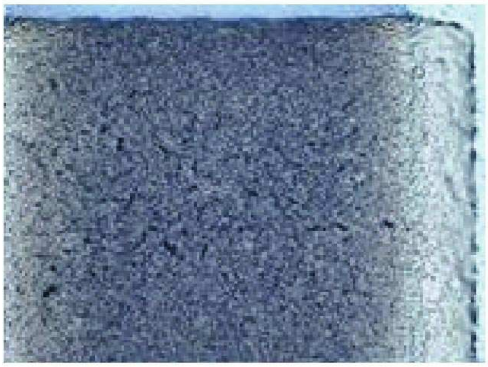
(54) 발명의 명칭 **후막 저항 페이스트, 후막 저항체, 및 전자 부품**

(57) 요 약

(과제) 절연 재료로서 붕규산납 유리를 사용하면서, 외관에 크랙의 이상이 없고, 충분한 내서지성을 갖는 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품의 제공.

(해결 수단) 산화루테늄 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어지고, 상기 산화루테늄 함유 유리 분말이, 산화루테늄을 10 질량% 이상 60 질량% 이하 함유하고, 또한, 유리 조성이 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 산화규소를 60 질량% 이하, 산화납을 30 질량% 이상 90 질량% 이하, 산화붕소를 5 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하고, 또한, 산화규소와 산화납과 산화붕소의 합계 함유량이 유리 성분 100 질량% 에 대하여 50 질량% 이상이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C03C 8/16 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

산화루테늄 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어지고,

상기 산화루테늄 함유 유리 분말이, 산화루테늄을 10 질량% 이상 60 질량% 이하 함유하고,

또한, 유리 조성이 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 산화규소를 33 질량% 이상 60 질량% 이하, 산화납을 30 질량% 이상 62 질량% 이하, 산화붕소를 5 질량% 이상 37 질량% 이하 함유하고,

또한, 산화규소와 산화납과 산화붕소의 합계 함유량이 유리 성분 100 질량% 에 대하여 68 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 후막 저항 페이스트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화루테늄 함유 유리 분말의 평균 입자경이 5 ㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 후막 저항 페이스트.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 후막 저항 페이스트의 소결체로 이루어지는 후막 저항체.

청구항 4

제 3 항에 기재된 후막 저항체를 구비한 전자 부품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 후막 저항 페이스트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 산화루테늄 함유 유리 분말을 함유하고, 특히 외관에 크랙이 없고, 내서지성이 우수한 후막 저항체를 형성할 수 있는 후막 저항 페이스트, 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 후막 저항 페이스트는, 일반적으로, 도전 분말과, 유리 분말과, 그것들을 인쇄에 적합한 페이스트상으로 하기 위한 유기 비히클로 구성된다. 이 후막 저항 페이스트를 임의의 패턴으로 인쇄하고, 통상 800 ~ 1000 ℃ 의 고온에서 유리를 소결시킴으로써, 예를 들어, 후막 칩 저항기 등의 전자 부품을 구성하는 후막 저항체로서 사용되고 있다. 도전 분말로는, 유리 분말과의 혼합 비율을 조정함으로써 완만하게 저항값을 변화시킬 수 있기 때문에, 산화루테늄 분말이나 루테늄산납 분말이 널리 사용되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 무기 입자에 멀라이트를, 유리 입자에 붕규산납 유리를, 도전 입자에 이산화루테늄을 사용한 혼합물에, 바인더로서 에틸셀룰로오스를, 용제로서 톨루엔 및 알코올을 사용한 비히클을 첨가하여 얻은 저항 페이스트를 사용하여 형성한 후막 저항체의 기술이 기재되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2 에는, 무기 입자에 지르콘을, 유리 입자에 붕규산납 유리를, 도전 입자에 산화루테늄을 사용한 혼합물에, 바인더로서 에틸셀룰로오스를, 용제로서 테르피네올과 부틸카르비톨아세테이트를 사용한 비히클을 첨가하여 얻은 저항 페이스트, 및 그 저항 페이스트를 사용하여 형성한 후막 저항체의 기술이 기재되어 있다.

[0005] 최근, 후막 칩 저항기 등의 전자 부품의 소형화가 진행되어, 후막 저항체에는 전기적 특성의 향상이 요구되고 있고, 특히, 외관에 크랙이 없는 내서지성 등의 내전압성이 우수한 후막 저항체가 요구되고 있다. 후막 저항체에 순간적인 고전압 (서지 전압) 이 인가되었을 경우, 통상, 부 (負) 의 저항값 변화를 나타내지만, 이 저항값 변화량은 작은 편이 바람직하다. 이와 같은 부의 저항값 변화는, 전압 인가시의 발열의 영향이라고 생

각되고 있다. 종래의 후막 저항 페이스트에서는, 소결시에 유리 분말끼리가 결합되지만, 유리 분말의 연화는 표층에만 머문다. 이 때문에, 후막 저항 페이스트를 소결 후의 후막 저항체에 있어서, 유리 입자경에 상당하는 유전체층이 존재한다. 도전 분말은, 이 유전체층의 주위에 분포하여, 후막 저항체에 도전성을 갖게 하고 있다. 저저항의 저항체를 형성하는 경우에는, 도전 분말에는 산화루테늄 분말이 바람직하게 사용되고 있지만, 산화루테늄은 소결성이 없기 때문에, 특히, 산화루테늄을 다량으로 배합한 저저항의 저항체에서는 크랙이 발생하기 쉽다.

[0006] 특허문헌 3 에는, 탄소계 도전 분말과, p-t-부틸페놀과, 포름알데히드의 축합 반응에 의해 얻어진 치환 1 가 페놀 수지를 포함하는 저항 페이스트에 있어서, 폴리카르복실산계 분산제를 추가로 포함함으로써, 크랙을 저감시키는 것이 가능해지는 기술이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평4-320003호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평6-163202호

(특허문헌 0003) 일본 특허공보 4706703호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 최근의 보다 소형화가 진행되는 전자 부품의 후막 저항체에는, 보다 고온에서의 내열성 때문에, 절연 재료에 유리를 사용해도 저항체에 크랙이 잘 발생하지 않는 후막 저항 페이스트가 요구되고 있다.

[0009] 본 발명의 목적은, 절연 재료로서 붕규산납 유리를 사용하면서, 외관에 크랙의 이상이 없고, 충분한 내서지성을 갖는 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 여러 가지 연구를 실시한 결과, 특정한 조성으로 구성된 산화루테늄 함유 유리 분말을 사용한 후막 저항 페이스트에 의해 후막 저항체를 형성했을 때, 종래보다 크랙의 발생률이 낮아지는 것을 알아내어, 본 발명을 도출하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명에 의한 후막 저항 페이스트는, 산화루테늄 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어지고, 상기 산화루테늄 함유 유리 분말이, 산화루테늄을 10 질량% 이상 60 질량% 이하 함유하고, 또한, 유리 조성이 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 산화규소를 3 질량% 이상 60 질량% 이하, 산화납을 30 질량% 이상 90 질량% 이하, 산화붕소를 5 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하고, 또한, 산화규소와 산화납과 산화붕소의 합계 함유량이 유리 성분 100 질량% 에 대하여 50 질량% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0012] 또, 본 발명의 후막 저항 페이스트에 있어서는, 상기 산화루테늄 함유 유리 분말의 평균 입자경이 5 ㎛ 이하인 것이 바람직하다.

[0013] 또, 본 발명에 의한 후막 저항체는, 상기 본 발명의 어느 후막 저항 페이스트의 소결체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또, 본 발명에 의한 전자 부품은, 상기 본 발명의 후막 저항체를 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 의하면, 종래보다 저항체 표면에 발생하는 크랙의 발생률을 저감시킬 수 있고, 또한, 충분한 내서지성을 갖는 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1 은, 실시예 1 에 관련된 저항체 표면의 금속 현미경 사진이다.

도 2 는, 비교예 1 에 관련된 저항체 표면의 금속 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명하지만, 본 발명은, 하기의 실시형태에 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 범위 내에서, 하기 실시형태에 여러 가지 변형 및 치환을 가할 수 있다.

[0018] 본 실시형태의 후막 저항 페이스트는, 산화루테늄 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어진다. 이하, 각 성분에 대해 상세하게 설명한다.

[0019] (도전물)

[0020] 본 발명의 후막 저항 페이스트에 있어서의 도전물에는, 산화루테늄을 사용한다. 일반적인 후막 저항 페이스트는, 도전성 재료와, 유리를, 각각 분말상으로 함유한 구조이지만, 본 발명의 후막 저항 페이스트에 있어서는, 도전물인 산화루테늄 분말을 단독으로는 사용하지 않고, 도전물인 산화루테늄 분말을 원료의 일부로서 사용하여 제조된 산화루테늄 함유 유리를 분쇄하여 얻어지는, 산화루테늄 함유 유리 분말을 함유한 구조로 되어 있다.

[0021] 산화루테늄 함유 유리 분말을 형성하는 데에 사용하는 산화루테늄의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 비표면적 5 m^2/g 이상이 되는 입경으로 하는 것이 바람직하다. 비표면적 5 m^2/g 미만에서는, 산화루테늄의 입경이 지나치게 커, 후막 저항체 내의 도전역의 균일성을 저하시켜, 내서지성을 악화시킬 우려가 있다.

[0022] (유리 성분)

[0023] 본 발명의 후막 저항 페이스트 중의 산화루테늄 함유 유리에 사용하는 유리 성분은, 산화규소 (SiO_2), 산화납 (PbO) 및 산화붕소 (B_2O_3) 를 함유한다. 그 밖에, 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화바륨 (BaO), 산화스트론튬 (SrO), 산화카드뮴 (CdO), 산화주석 (SnO), 산화아연 (ZnO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 등을 함유시켜도 된다. 또, 산화알루미늄 (Al_2O_3) 을 함유시켜도 된다.

[0024] (산화규소 : SiO_2)

[0025] SiO_2 는, 본 발명의 유리 성분의 골격이 되는 성분이고, 배합량은 산화루테늄 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 3 질량% 이상 60 질량% 이하이다. 60 질량% 보다 많으면, 형성하는 유리의 연화점이 지나치게 높아져 버린다. 또, 3 질량% 보다 적으면 화학적으로 안정적인 유리가 얻어지지 않는다.

[0026] (산화납 : PbO)

[0027] PbO 는, 연화점을 저하시키는 작용과, 산화루테늄의 젖음을 촉진시켜, 분산성을 높이는 작용을 갖는다. 배합량은 산화루테늄 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 30 질량% 이상 90 질량% 이하이다. 30 질량% 미만이면, 형성하는 유리의 연화점이 지나치게 높아져 버린다. 또, 90 질량% 보다 많으면, 화학적으로 안정적인 유리 상태를 얻는 것이 어려워진다.

[0028] (산화붕소 : B_2O_3)

[0029] B_2O_3 은, SiO_2 와 함께 본 발명의 유리 성분의 골격이 되는 성분이고, 형성하는 유리의 연화점을 저하시키는 효과가 있다. 배합량은 산화루테늄 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 5 질량% 이상 50 질량% 이하이다. 5 질량% 미만에서는 형성하는 유리의 인성이 저하되고, 크랙이 발생하기 쉬워져, 레이저 트리밍성이 악화된다. 또, 50 질량% 보다 많으면 유리 성분의 분상 (分相) 을 일으키기 쉽고, 내수성도 저하된다.

[0030] (필수 유리 성분의 합계 함유량)

[0031] SiO_2, PbO, 및 B_2O_3 의 합계 함유량은, 산화루테늄 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 50 질량% 이상이다. 50 질량% 미만에서는, 유리를 안정적으로 형성하는 것이 곤란하고, 본 발명의 후막 저항

체의 전기 특성에 있어서, 내서지성을 만족시키는 것이 곤란해진다.

[0032] (그 밖의 유리 성분)

[0033] 상기 필수 유리 성분 외에, 각종 특성을 향상시키기 위해서, 산화루테늄 함유 유리의 특성을 악화시키지 않는 범위에서, 산화물을 유리 성분으로서 추가로 함유시킬 수 있다. 구체적으로는, Al_2O_3, MgO, CaO, BaO, SrO, CdO, SnO, ZnO, Bi_2O_3 등을 함유시킬 수 있다. 이들 유리 성분의 배합량은, 산화루테늄 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 각각 20 질량% 이하이다.

[0034] (산화루테늄 함유 유리)

[0035] 본 발명의 후막 저항 페이스트에 사용하는 산화루테늄 함유 유리에 있어서, 도전물인 산화루테늄과, 유리 성분의 배합 비율은, 산화루테늄 함유 유리 조성 100 질량% 에 대하여, 산화루테늄을 10 질량% 이상 60 질량% 이하, 유리 성분을 40 질량% 이상 90 질량% 이하로 한다. 산화루테늄이 10 질량% 미만에서는 제조된 산화루테늄 함유 유리 분말의 저항값이 지나치게 높아져, 거의 도전성을 나타내지 않는다. 또, 60 질량% 보다 많으면, 유리 성분이 산화루테늄 분말을 완전히 덮지 않아, 산화루테늄 함유 유리가 취약해져 버린다. 산화루테늄과 유리 성분의 배합 비율을 조정함으로써, 후막 저항체의 저항값을 목적으로 하는 저항값 근방으로 조정하는 것이 가능하다.

[0036] 산화루테늄 함유 유리는, 평균 입경이 5 ㎛ 이하가 되도록 분쇄한다. 평균 입경이 5 ㎛ 보다 크면, 후막 저항체의 균일성이 저하되고, 내서지성이 떨어져, 후막 저항체 표면에 크랙을 발생시킬 우려가 있으므로 바람직하지 않다. 분쇄 방법은 볼 밀, 유성 밀, 비드 밀 등을 사용할 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명에 있어서, 평균 입경이란 메디안 직경을 의미하고, 헥사메타인산나트륨 수용액 2 g/L 로 측정하는 분말을 초음파 분산시키고, 순수 용매를 사용한 입도 분포계 (HPA9320-100X, 마이크로트랙 벨사 제조) 를 사용하여 측정된 수치이다.

[0038] (그 밖의 첨가제)

[0039] 본 발명의 후막 저항 페이스트에는, 후막 저항체의 저항값, TCR, 그 밖의 특성을 조정, 개선할 목적으로 도전물을 포함하지 않는 붕규산 유리, 및 일반적으로 사용되는 첨가제를 추가로 함유시켜도 된다. 또, 분산성을 향상시키기 위해서 첨가제로서 분산제를 함유시켜도 된다. 주된 첨가제로는, 산화니오브 (Nb_2O_5), 산화탄탈 (Ta_2O_5), 산화티탄 (TiO_2), 산화구리 (CuO), 산화망간 (MnO_2), 산화지르코늄 (ZrO_2), 산화알루미늄 (Al_2O_3) 등을 들 수 있다. 첨가제의 함유량은, 목적으로 하는 개선 특성에 따라 조정할 수 있지만, 무기물의 총량 100 질량% 중에 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0040] (유기 비히클)

[0041] 본 발명의 후막 저항 페이스트에 사용하는 유기 비히클은 특별히 제한이 없고, 일반적인 저항 페이스트에 사용되고 있는, 터피네올 등의 용제에 에틸셀룰로오스, 로진 등의 수지를 용해시킨 것 등을 사용할 수 있다. 유기 비히클의 배합량은, 인쇄 방법 등에 따라 적절히 조정하면 되지만, 일반적으로는 저항 페이스트의 총량 100 질량% 에 대하여, 20 질량% 이상 50 질량% 이하이다.

[0042] (후막 저항 페이스트의 제조 방법)

[0043] 산화루테늄 함유 유리, 및 유기 비히클을, 필요에 따라 추가로 붕규산납 유리 분말이나 첨가제 등을 첨가하고 혼합하여, 후막 저항 페이스트를 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 3 개 롤 밀이나 비드 밀 등을 사용할 수 있다.

[0044] (후막 저항체의 제조 방법)

[0045] 얻어진 후막 저항 페이스트를 세라믹 기판 상에 인쇄하고, 유기 용제를 건조 처리에 의해 제거한 후, 예를 들어 800 ℃ ~ 900 ℃ 의 온도에서 소성함으로써, 후막 저항체를 얻을 수 있다.

[0046] 실시예

[0047] 이하, 본 발명을 더욱 상세한 실시예에 기초하여 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0048] (실시예 1 면적 저항값 100 Ω 저항체의 평가)

[0049] 유리 재료를 60 질량% 와 산화루테늄을 40 질량% 의 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 산화루테늄 함유 유리를 제조하였다. 제조한 도전물 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량% 에 대하여, SiO_2 가 33 질량%, PbO 가 48 질량%, Al_2O_3 이 5 질량%, B_2O_3 이 7 질량%, ZnO 가 2 질량%, CaO 가 5 질량% 이다.

[0050] 얻어진 산화루테늄 함유 유리를 볼 밀로 평균 입경이 약 1 ㎛ 가 되도록 분쇄하였다. 산화루테늄 함유 유리 분말을 55 질량%, 붕규산납 유리를 15 질량%, 첨가제로서 Nb_2O_5 를 1 질량% 함유하고, 잔부가 유기 비히클로 이루어지는 후막 저항체 조성물을, 3 개 롤 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 실시예 1 의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 또한, 붕규산납 유리 분말에는, 유리 성분 100 질량% 에 대하여, SiO_2 가 33 질량%, PbO 가 48 질량%, Al_2O_3 이 5 질량%, B_2O_3 이 7 질량%, ZnO 가 2 질량%, CaO 가 5 질량% 함유하는 것을, 유기 비히클에는 터피네올 100 질량부에 대하여 에틸셀룰로오스를 20 질량부 녹인 것을 사용하였다. 실시예 1 의 후막 저항 페이스트의 조성 및 후막 저항 페이스트의 제조에 사용한 산화루테늄 함유 유리의 조성을 표 1 에 나타낸다.

[0051] <평가 시험>

[0052] (평가용 시료의 제조)

[0053] 미리, 알루미나 기판 상에 인쇄된 1.0 ㎜ 간격의 5 쌍의 전극 사이에, 제조한 후막 저항 페이스트를 폭 1.0 ㎜ 로 인쇄하고, 피크 온도 150 ℃ × 5 분의 벨트로에서 건조 처리하였다. 그 후, 피크 온도 850 ℃ × 9 분의 벨트로에서 소성하였다. 동일한 처리를 한 시료를 알루미나 기판 단위로 합계 5 장 제조하고, 평가용 시료 1 의 후막 저항체 (합계 25 개) 를 얻었다.

[0054] 또, 0.3 ㎜ 간격의 전극 사이에, 폭 0.3 ㎜ 로 인쇄한 것 이외에는 평가용 시료 1 과 동일한 방법으로, 알루미나 기판 단위로 1 장, 평가용 시료 2 의 후막 저항체 (5 개) 를 얻었다.

[0055] (막두께 측정)

[0056] 막두께는, 촉침식의 표면 조도계를 사용하여, 평가용 시료 1 중에서 알루미나 기판 단위로 임의의 1 장을 선택하여, 5 개의 후막 저항체의 막두께를 각각 측정하고, 그 5 점의 평균값을 실측 막두께로 하였다.

[0057] (환산 면적 저항값)

[0058] 5 장의 알루미나 기판 상에 형성된, 각각 5 개의 평가용 시료 1 (합계 25 개) 의 25 ℃ 의 저항값을 회로계 (2001MULTIMETER, KEITHLEY 사 제조) 를 사용하여 계측하고, 그 평균값을 실측 저항값으로 하였다. 다음 식 (1) 을 사용하여, 막두께를 7 ㎛ 로 했을 때의 환산 면적 저항값을 산출하였다. 산출한 환산 면적 저항값을 표 3 에 나타낸다.

[0059] 환산 면적 저항값 (Ω) = 실측 저항값 (Ω) × (실측 막두께 (㎛)/7 (㎛)) · · · (1)

[0060] (저항 온도 계수 : TCR)

[0061] 1 장의 알루미나 기판 상에 형성된, 평가 시료 1 의 후막 저항체 5 개에 대해, 항온조에서 -55 ℃, 25 ℃, 및 125 ℃ 에서 30 분간 유지했을 때의 각각의 저항값을 측정하였다. 측정한 각각의 저항값을 R_{-55}, R_{25}, R_{125} 로 하고, 다음 식 (2) 를 사용하여 저온 TCR 을, 다음 식 (3) 을 사용하여 고온 TCR 을 각각 산출하였다. 산출한 5 점의 저온 TCR 및 고온 TCR 의 평균값을 표 3 에 나타낸다.

[0062] $$\text{저온 TCR (ppm/℃)} = [(R_{-55} - R_{25})/R_{25}]/(-80) \times 10^6 \quad \cdots (2)$$

[0063] $$\text{고온 TCR (ppm/℃)} = [(R_{125} - R_{25})/R_{25}]/(100) \times 10^6 \quad \cdots (3)$$

[0064] (내서지성의 평가 : 저항값 변화율)

[0065] 평가 시료 2 의 후막 저항체에 대해, 반도체 디바이스 정전기 시험기 (ESS-6008, 노이즈 연구소 제조) 를 사용하여, 200 pF 의 전기 용량, 내부 저항 0 Ω 의 조건에서 전압을 인가하는 정전기 방전 시험을 실시하였다. 4 kV 의 인가 전압을 1 초 간격으로 5 회, 평가 시료 2 의 후막 저항체에 인가하고, 전압 인가 전의 저항값 Rs 와 전압 인가 후의 저항값 Re 를 측정하고, 그 저항값 변화율을 다음 식 (4) 를 사용하여 산출하였다. 산출한 5 점의 저항 변화율의 평균값을 표 3 에 나타낸다.

[0066] 저항값 변화율 (%) = (Re - Rs)/Rs × 100 · · · (4)

[0067] (후막 저항체 표면 관찰)

[0068] 평가 시료 1 의 후막 저항체의 표면을, 금속 현미경을 사용하여 관찰하였다. 소결에 수반하는 미세한 공극이 부분적으로 존재하는 레벨의 외관은 「○」, 복수의 공극이 연결되는 등을 하여 크랙상의 결함이 존재하는 레벨의 외관은 「×」 로 평가하였다. 평가 결과를 표 3 에, 표면 관찰한 금속 현미경의 사진을 도 1 에 나타낸다.

[0069] (실시예 2 ~ 12)

[0070] 유리 재료, 산화루테늄을 각각 표 1 에 나타내는 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 산화루테늄 함유 유리를 제조하였다. 제조한 각각의 도전물 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량% 에 대한, SiO_2, PbO, Al_2O_3, B_2O_3, ZnO, CaO 각각의 함유량이 표 1 에 나타내는 비율로 되어 있다.

[0071] 얻어진 각각의 산화루테늄 함유 유리를 볼 밀로 평균 입경이 표 1 에 나타내는 값이 되도록 분쇄하였다. 산화루테늄 함유 유리 분말, 붕규산납 유리, 첨가제, 유기 비히클을 표 1 에 나타내는 비율로 함유하여 이루어지는 후막 저항체 조성물을, 3 개 롤 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 실시예 2 ~ 12 의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 붕규산납 유리 분말, 유기 비히클은, 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 조성이다.

[0072] 또, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0073] (비교예 1)

[0074] 산화루테늄 함유 유리를 사용하지 않고, 도전물과 유리를 각각 분말상으로 첨가하는 종래의 제조 방법으로 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 단, 산화루테늄 함유 유리를 분쇄하여 얻어지는, 산화루테늄 함유 유리 분말을 사용하지 않고, 산화루테늄 분말과 유리 분말을 각각 첨가했을 경우, 후막 저항 페이스트에 적합한 저항값으로 조정하면, 전기 특성 (TCR) 등에 차가 생겨 버린다. 그 때문에, 종래의 제조 방법으로 제조하는 비교예 1 에서는, TCR 등을 조정하기 위해, 도전물로서, 산화루테늄에 더하여, 루테늄산납을 배합하여, 각 첨가 재료의 배합을 조정하였다. 즉, 산화루테늄 분말을 17 질량%, 루테늄산납 분말을 4 질량%, 유리 분말을 43 질량%, 첨가제로서 Mn_2O_3 을 1 질량%, Nb_2O_5 를 1 질량% 함유하고, 잔부가 유기 비히클로 이루어지는 배합량의 후막 저항체 조성물로 하고, 3 개 롤 밀에 의해 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 비교예 1 의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 제조한 후막 저항 페이스트 내의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량% 에 대하여, SiO_2 가 33 질량%, PbO 가 46 질량%, Al_2O_3 이 5 질량%, B_2O_3 이 7 질량%, ZnO 가 3 질량%, CaO 가 6 질량% 이다. 유기 비히클은, 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 조성이다. 비교예 1 의 후막 저항 페이스트의 조성 및 후막 저항 페이스트의 제조에 사용한 유리의 조성을 표 2 에 나타낸다.

[0075] 또, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3 에, 표면 관찰한 금속 현미경의 사진을 도 2 에 나타낸다.

[0076] (비교예 2 ~ 10)

[0077] 유리 재료, 산화루테늄을 각각 표 1 에 나타내는 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 산화루테늄 함유 유리를 제조하였다. 제조한 각각의 도전물 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량% 에 대한, SiO_2, PbO, Al_2O_3, B_2O_3, ZnO, CaO 각각의 함유량이 표 1 에 나타내는 비율로 되어 있다.

[0078] 얻어진 각각의 산화루테늄 함유 유리를 볼 밀로 평균 입경이 표 1 에 나타내는 값이 되도록 분쇄하였다. 산화루테늄 함유 유리 분말, 붕규산납 유리, 첨가제, 유기 비히클을 표 1 에 나타내는 비율로 함유하여 이루어지는 후막 저항체 조성물을, 3 개 롤 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 비교예 2 ~ 10 의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 붕규산납 유리 분말, 유기 비히클은, 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 조성이다.

[0079] 또, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0080]

표 1

실시예 및 비교예	후막 저항 페이스트 조성					산화루테늄 함유 유리 조성										산화 루테늄 함유 유리 분말 평균 입자경 (μm)
	산화 루테늄 함유 유리 분말 함유량 (wt%)	유기 비히클 함유량 (wt%)	봉규산납 유리 분말 함유량 (wt%)	그 밖의 첨가제		산화 루테늄	유리									
				산화니오브 함유량 (wt%)	산화 망간 함유량 (wt%)	산화 루테늄 함유량 (wt%)	필수 유리 성분				그 밖의 유리 성분					
							산화규소 함유량 (wt%)	산화납 함유량 (wt%)	산화붕소 함유량 (wt%)	합계 함유량 (wt%)	산화알루미늄 함유량 (wt%)	산화아연 함유량 (wt%)	산화칼슘 함유량 (wt%)		
실시예 1	55	29	15	1	—	40	33	48	7	88	5	2	5		1
실시예 2	55	29	15	1	—	10	33	46	7	86	5	3	6		1
실시예 3	55	29	15	1	—	70	33	46	7	86	5	3	6		1
실시예 4	55	29	15	1	—	40	3	66.6	10.1	79.7	7.3	4.3	8.7		1
실시예 5	55	29	15	1	—	40	60	30	5	95	1.8	1.2	2		1
실시예 6	55	29	15	1	—	40	42.8	30	9.1	81.9	6.5	3.8	7.8		1
실시예 7	55	29	15	1	—	40	4	90	5	99	0.4	0.2	0.4		1
실시예 8	55	29	15	1	—	40	33.7	47	5	85.7	5.1	3.1	6.1		1
실시예 9	55	29	15	1	—	40	17.7	30	50	97.7	0.8	0.5	1		1
실시예10	55	29	15	1	—	40	15	30	5	50	17.9	12.1	20		1
실시예11	55	29	15	1	—	40	33	46	7	86	5	3	6		5
실시예12	55	29	15	1	—	40	33	46	7	86	5	3	6		6
비교예 1	—	34	—	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—		—
비교예 2	55	29	15	1	—	5	33	48	7	88	5	2	5		1
비교예 3	55	29	15	—	—	75	33	48	7	88	5	2	5		1
비교예 4	55	29	15	1	—	40	1	70.2	11.2	82.4	7.3	3	7.3		1
비교예 5	55	29	15	1	—	40	70	22	5	97	1.2	0.6	1.2		1
비교예 6	55	29	15	1	—	40	46.4	20	9.6	76	10	4	10		1
비교예 7	55	29	15	1	—	40	2	95	2	99	0.5	—	0.5		1
비교예 8	55	29	15	1	—	40	34.1	49.5	3	86.6	5.7	2	5.7		1
비교예 9	55	29	15	1	—	40	7	30	60	97	1.2	0.6	1.2		1
비교예10	55	29	15	1	—	40	5	30	5	40	22.5	15	22.5		1

※ 산화루테늄 함유 유리 분말, 유기 비히클, 봉규산납 유리 분말, 산화니오브,산화망간의 함유량은 후막 저항 페이스트 조성 100 wt% 에 대한 것이다.

※ 산화루테늄의 함유량은 산화루테늄 함유 유리 조성 100 wt% 에 대한 것이다.

※ 산화규소, 산화납, 산화붕소, 그들의 합계의 함유량, 산화알루미늄, 산화아연, 산화칼슘의 함유량은 유리 성분 100 wt% 에 대한 것이다.

표 2

비교예	후막 저항 페이스트 조성						유리 조성					
	도전물			첨가제								
	산화루테늄 분말 함유량 (wt%)	루테늄산납 분말 함유량 (wt%)	유리 분말 함유량 (wt%)	유기 비히클 함유량 (wt%)	산화 니오브 함유량 (wt%)	산화 망간 함유량 (wt%)	산화규소 함유량 (wt%)	산화납 함유량 (wt%)	산화붕소 함유량 (wt%)	산화알루미늄 함유량 (wt%)	산화아연 함유량 (wt%)	산화칼슘 함유량 (wt%)
비교예1	17	4	43	34	1	1	33	46	7	5	3	6

※산화루테늄 분말, 루테늄산납 분말, 유리 분말, 유기 비히클, 산화니오브,산화망간의 함유량은 후막 저항 페이스트 조성 100 wt% 에 대한 것이다.

※ 산화규소, 산화납, 산화붕소, 산화알루미늄, 산화아연, 산화칼슘의 함유량은 유리 성분 100 wt% 에 대한 것이다.

[0081]

표 3

실시예 및 비교예	환산 면적 저항값 (Ω)	저온 TCR (ppm/℃)	고온 TCR (ppm/℃)	저항값 변화율 (%)	표면 관찰
실시예 1	97.3	-2	55	-17.6	○
실시예 2	95000	-120	-58	-5	○
실시예 3	63	18	68	9	○
실시예 4	72	34	68	-2	○
실시예 5	209	-87	-14	-1.5	○
실시예 6	119	-39	18	-9.8	○
실시예 7	275	-103	-36	2.3	○
실시예 8	161	-95	-28	-16.6	○
실시예 9	68	2	48	6.1	○
실시예10	182	-56	8	4.3	○
실시예11	132	-33	29	10	○
실시예12	159	-41	22	14	○
비교예 1	99.5	-49	21	79	×
비교예 2	>100M	-	-	-	-
비교예 3	62	25	78	30	×
비교예 4	70	40	87	51	○
비교예 5	221	-101	-28	48	○
비교예 6	135	-46	20	35	○
비교예 7	288	-110	-34	65	○
비교예 8	180	-105	-30	28	○
비교예 9	67	14	68	45	○
비교예10	199	-58	6	42	○

[0082]

[0083] 표 3 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 산화루테늄 함유 유리 분말을 사용하여 제조한 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 실시예 1 ~ 12 의 후막 저항체는, 산화루테늄 함유 유리 분말을 사용하지 않고 제조한 종래의 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 1 의 후막 저항체에 비해, 후막 저항체 표면의 크랙 발생이 억제되어, 정전기 방전 시험 전후의 저항값 변화율도 작고 내서지성이 우수한 것이 관찰되었다.

[0084] 또, 산화루테늄의 함유량이 본 발명의 청구 범위보다 적은 산화루테늄 함유 유리를 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 2 의 후막 저항체는, 도전물 함유 유리 분말의 저항값이 지나치게 높아져, 거의 도전성을 나타내지 않는 것이 관찰되었다.

[0085] 또, 산화루테늄의 함유량이 본 발명의 청구 범위보다 많은 산화루테늄 함유 유리를 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 3 의 후막 저항체는, 표면에 크랙상의 결함이 관찰되었다.

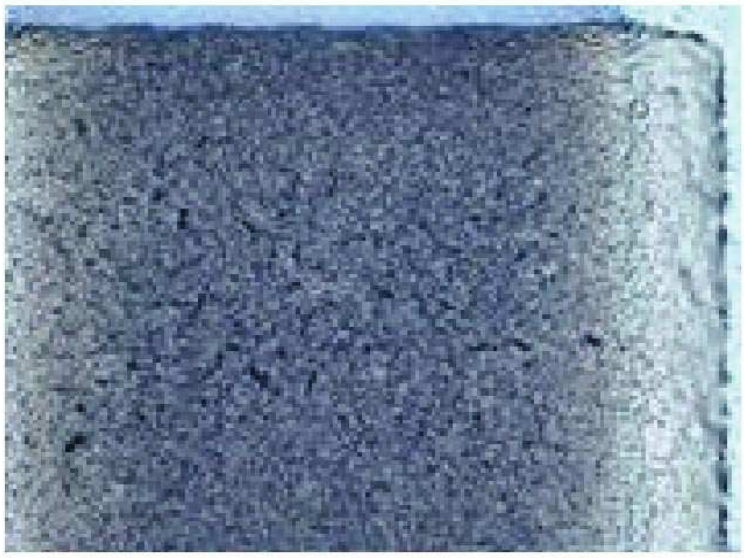
[0086] 또, 산화규소, 산화납, 혹은 산화붕소의 함유량, 또는 이들 필수 유리 성분의 합계 함유량이 본 발명의 청구 범위를 벗어난 유리 성분을 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 4 ~ 10 의 후막 저항체는, 실시예 1 ~ 12 의 후막 저항체에 비해 정전기 방전 시험 전후의 저항값 변화율이 높고, 내서지성이 떨어지는 것이 관찰되었다.

[0087] 이상의 시험 결과로부터, 본 발명의 후막 저항 페이스트를 사용하여 형성된 후막 저항체는, 크랙 발생이 억제되

고, 내서지성이 우수함으로써, 최근의 소형화가 진행되는 전자 부품에 바람직하게 사용할 수 있는 것이 관찰된다.

도면

도면1



도면2

