

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
H01B 1/06  
H01C 7/00

(45) 공고일자 1988년07월22일  
(11) 공고번호 특1988-0001308

(21) 출원번호	특 1983-0002438	(65) 공개번호	특 1984-0005265
(22) 출원일자	1983년06월01일	(43) 공개일자	1984년11월05일
(30) 우선권주장	82-383452 1982년06월01일 미국(US) 83-460572 1983년01월24일 미국(US)		
(71) 출원인	이.아이.듀퐁 드 네모아 앤드 캄파니 도날드 에이.호 에스 미합중국 델라웨어주 19898 윌밍톤 마켓트 스트리트 10		
(72) 발명자	자콥 호르마델리 미합중국 델라웨어주 19803 윌밍톤 카슨 로드 1422		
(74) 대리인	이병호		

심사관 : 서장찬 (책자공보 제1422호)

(54) 산화 주석의 도우핑 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

산화 주석의 도우핑 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산화주석의 도우핑(doping)방법, 특히 저항체(thick film resistor)에 사용되는 주석 피로클로르-관련 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본원은 1982년 6월 1일자 출원된, 계류중인 미합중국 특허원 제383,452호의 연속출원이다.

후막 물질은 유기 매질에 분산된 금속, 유리 및/또는 세라믹 분말의 혼합물이다. 비전도성 기질에 적용시 전도성, 저항성 또는 절연성 막을 형성하는 이들 물질은 각종 전자 및 경전기 부품에 널리 사용된다.

이러한 후막 조성물의 특성은 조성물의 특성성분에 따라 좌우된다. 이 후막 조성물의 대부분은 3가지 주성분을 함유한다. 전도층은 최종막의 전기적 특성을 결정짓고, 기계적 특성에 영향을 끼친다. 결합체는 통상 유리 및/또는 결정성 산화물로서, 함께 후막을 형성하고, 후막을 기질에 결합시키며, 유기 매질(비히클)은 분산매질로서 작용하고 조성물의 적용 특성 및 특히 막의 유동성(rheology)에 영향을 끼친다.

마이크로 회로용으로 사용되는 후막 저항체에 있어서는 높은 안전성 및 낮은 공정 감도가 필수요건이다. 특히 저항체의 저항성(Rav)은 광범위한 온도조건에서 안정성을 갖는 것이 필요하다. 따라서, 열저항 계수(TCR)는 어떠한 후막 저항체에서도 임계변수가 된다. 후막 저항체 조성물은 작용(전도)층 및 영구 결합층을 포함하기 때문에, 전도층 및 결합층의 특성 및 이들 서로의 상호작용과 이들 층과 기질과의 상호 작용은 저항성 및 TCR 모두에 영향을 끼친다.

현재까지의 후막 저항체 조성물은 통상적으로 귀금속 산화물 및 다산화물과 종종 비금속(base metal)산화물 및 이의 유도체로 구성된 작용층을 포함한다. 그러나, 이들 물질은 고저항성 막을 제조하기 위해 혼합할 경우, 많은 단점을 지니게 된다. 예를들면, 적당하게 낮은 TCR이 얻어지도록 귀금속을 제형화할 경우, 매우 불량한 전력 취급 특성을 갖게되며, 이와 반대로, 귀금속을 우수한 전력 취급 특성이 얻어지도록 제형화하면, TCR치는 지나치게 네가티브(negative)가 된다. 더우기, RuO<sub>2</sub> 같은 금속 산화물 및 루테튬 피로클로르와 같은 다산화물을 저항체에 전도층으로서 사용할 경우, 이들 산화물은 공기 -연소시켜야 한다. 따라서, 이들 금속은 더욱 경제적인 비금속 정지제와 함께 사용할 수 없다. 또한 금속 핵사보라이드와 같은 물질을 사용할 경우, 이들의 전력 취급 능력을 감소시키지 않고서는 고저항치(예. ≧30 K<sup>Ω</sup>/□)를 갖는 저항체로 형성시킬 수 없다.

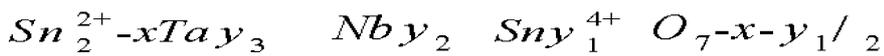
저항체에 사용하기 위해 연구된 바 있는 비금속 물질중에 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 기타 금속 산화물로 도우핑된 주석 산화물(SnO<sub>2</sub>)이 있다. 이들 물질은 문헌(참조 : US Patent 2,490,825 to Mochell and also by D.B. Binns in transactions of the British Ceramic Society, January, 1974, vol 73, P 7-17)에 기술되어 있다 그러나, 이들 물질은 반도체(Semiconductor)이다. 즉, 이들

물질은 네가티브 TCR치가 매우 높다. 높은 저항에서 네가티브 TCR치가 매우 높은 SnO<sub>2</sub> 및 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 기본으로 한 저항체를 사용하는 것은 알.엘.왈러스(R.L.Whalers) 및 케이.엠.머츠(K.M.Merz)의 캐나다 특허 제 1,063,796호에 기술되어 있다. 또한, 이들 후자의 물질은 적어도 1000°C의 가공처리 온도를 필요로 한다.

저항체 기술분야에 있어서 많은 진보가 있었음에도 불구하고, 낮은 네가티브 TCR치, 바람직하게는 30KΩ / □ 내지 30MΩ / □ 의 약간의 포지티브(positive) TCR치를 부여할 수 있는 만족할 만한 경제적인 저항체 물질을 찾아내지는 못했다. 이러한 물질은 특히 의료기구 및 전자식 네트워크 용으로 요구된다.

본 발명은 주로, SnO-SnO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 유도된 피로클로르-관련 화합물을 사용하여 탄탈륨(tantalum) 및/또는 니오븀(niobium)으로 주석 산화물을 도우핑하는 방법. 이들 도우핑된 피로클로르-관련화합물의, 아주 바람직하게 낮은 TCR치를 갖는 후막 저항체를 제조하기 위한 용도에 관한 것이다.

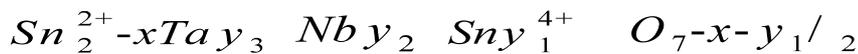
따라서, 본 발명의 제1의 양태는 비산화성 대기하에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO<sub>2</sub> 및 SnO의 미분입자의 혼합물을 500°C이상의 온도에서 연소시킴을 특징으로 하여, 다음 일반식의 피로클로르가 형성되도록 주석 산화물을 도우핑하는 방법에 관한 것이다.



상기식에서, x는 0내지 0.55이고, y<sub>3</sub>는 0 내지 2이고, y<sub>2</sub>는 0내지 2이고, y<sub>1</sub>은 0내지 0.5이고, y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>+y<sub>3</sub>는 2이다.

본 발명의 제2의 양태는 비산화성 대기하에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO<sub>2</sub> 및 SnO의 미분 입자의 혼합물(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이고, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며 총산화물의 20 내지 95중량%를 차지한다)을 900°C이상의 온도에서 연소시킴을 특징으로 하여 상술한 피로클로르를 함유하는 저항체용 전도층을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제3의 양태는 비산화성 대기하에서 다음 일반식의 피로클로르 및 SnO<sub>2</sub>의 미분 입자의 혼합물(여기에서, SnO<sub>2</sub>의 양은 혼합물의 20 내지 95중량%이다)을 연소시킴을 특징으로 하여, 상술한 피로클로르를 함유하는 저항체용 전도층을 제조하는 방법에 관한 것이다.



상기식에서, x는 0 내지 0.55이고, y<sub>3</sub>는 0내지 2이고, y<sub>2</sub>는 0내지 2이고, y<sub>1</sub>는 0내지 0.5이고, y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>+y<sub>3</sub>는 2이다.

본 발명의 제4의 양태는, a)Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO, SnO<sub>2</sub> 및 소결 온도가 900°C이하인 무기 결합체의 미분 입자를 유기매질에 분산시켜 분산액(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이며, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하고 총 산화물의 20 내지 95중량%를 차지하며, 무기 결합체는 분산액중 고체 성분의 5 내지 45 중량%를 차지한다)을 형성시키고, b)단계 a)의 분산액의 모형 박층(patterned thin layer)을 형성시키고 c) 단계 b)의 층을 건조시킨 다음 d)단계 c)의 건조된 층을 비산화성 대기하에서 연소시켜 유기 매질 및 무기 결합체의 소결 액상층을 휘발시킴으로써, 상술한 피로클로르 화합물을 함유하는 저항체 부재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제5의 양태는 a) 상기한 제2 및/또는 제3양태의 방법에 의해 제조된 전도층 또는 이의 혼합물 및 무기 결합체의 미분입자(여기에서, 무기 결합체는 분산액중 고체 함량의 5 내지 45중량%로 존재한다)를 유기 매질중에 분산시켜 분산액을 형성시키고, b)단계 a)의 분산액의 모형 박층을 형성시키고, c)단계 b)의 층을 건조시킨 다음 d) 단계 c)의 건조층을 비산화성 대기하에서 연소시켜 유기매질 및 무기 결합체의 소결 액상층을 휘발시킴으로써, 상술한 바와같은 전도층을 사용하여, 상기에서 언급된 피로클로르를 함유하는 저항체 부재를 제조하는 다른 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제6의 양태는, 상술한 피로클로르 및 SnO<sub>2</sub>로부터 저항체 부재를 제조하는 또다른 방법에 관한 것이다.

본 발명의 제7의 양태는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO, SnO<sub>2</sub> 및 소결 온도 900°C이하의 무기 결합체의 미분입자(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이고, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며 총 산화물의 5 내지 95중량%를 차지한다)를 유기매질중에 분산시킨 분산액을 함유하는 스크린-인쇄용(screen-printable)후막 저항체 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 제8의 양태는 상기한 제2 및/또는 제3의 양태의 방법에 의해 제조된 전도층 혼합물 및 무기 결합체의 미분입자(여기에서, 무기 결합체는 분산액중 고체 함량의 5 내지 45중량%로 존재한다)를 유기 매질중에 분산시킨 분산액을 함유하는 스크린-인쇄용 후막 저항체 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 제9의 양태는 다음 일반식의 피로클로르, 20 내지 95중량%(피로클로르 및 SnO<sub>2</sub> 기준으로)

의 SnO<sub>2</sub> 및 무기 결합체(여기에서, 무기 결합체는 분산액중 고체 함량의 5 내지 45중량%로 존재한다)의 미분입자 혼합물을 유기 매질에 분산시킨 분산액을 함유하는 스크린-인쇄용 후막 저항체 조성물에 관한 것이다.



상기식에서, x는 0내지 0.55이고 y<sub>3</sub>는 0내지 2이고, y<sub>2</sub>는 0내지 2이고, y<sub>1</sub>은 0내지 0.5이고, y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>+y<sub>3</sub>는 2이다.

본 발명의 마지막 양태는 비산화성 대기하에 유기매질 및 무기 결합체의 소결 액상층이 휘발되도록 건조 및 연소시킨 상술한 조성물 또는 이의 혼합물중의 어느 하나의 분산액의 모형 박층을 함유하는 저항체에 관한 것이다.

A. 피로클로르 성분

SnO-SnO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계에서 유도된 상술한 화합물은 피로클로르-관련 구조를 갖는 것이 X-선 분석에서 명백히 나타났다. 그러나, 그 피로클로르-관련 구조의 정확한 특성은 측정되지 않았다. 여기에서는 편의상 "피로클로르" 및 "피로클로르-관련 화합물"은 같은 의미로서 사용된다.

상술한 피로클로르를 후막 저항체 조성물에 첨가하기 위해 별도로 제조하거나 전도층 또는 완전하게 형성된 저항체 물질의 한 성분으로서 직접 제조하거나 간에, 사용된 각 금속 산화물은 여러 조각 조건하에 저항체 특성, 특히 TCR에 역효과를 주는 화학적 부반응이 일어나지 않도록 높은 순도를 갖는 것이 바람직하다. 금속 산화물은 전형적으로 순도 99중량%, 바람직하게는 99.5중량% 또는 이보다 더 높은 순도를 갖는다. 순도는 SnO<sub>2</sub>의 경우에 있어서 특히 중요한 요인이 된다.

피로클로르-형성 성분(예 : SnO, SnO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 및/또는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 입자 크기는 피로클로르 제조시 이들 성분의 공업적 효용면에서 크게 문제가 되는 것은 아니다. 그러나, 혼합 및 반응 완결을 촉진시키기 위해서는 이들 성분을 미분하는 것이 바람직하다. 입자크기는 0.1내지 80 μm가 통상 바람직하고, 10 내지 14 μm가 특히 적합하다.

피로 클로르-관련 화합물(피로클로르)자체는 SnO, SnO<sub>2</sub> 및 금속 5산화물의 미분입자의 혼합물을 비산화대기하 500 내지 1100°C에서 연소시켜 제조하며, 연소온도는 700 내지 1000°C가 바람직하다.

상술한 피로클로르를 함유하는 후막 저항체의 제조에 적합한 전도층은 두가지 기본적 방법에 의해 제조할 수 있다. 제1의 방법은 5 내지 95중량%의 분말 피로클로르를 95 내지 5중량%의 분말 SnO<sub>2</sub>와 혼합하고, 이 혼합물을 연소시켜 전도층을 제조한다. 이때 피로클로르를 20 내지 95중량%가 바람직하다.

전도층을 제조하는 제2의 방법에서는, SnO, SnO<sub>2</sub> 및 금속 5산화물의 미분입자의 혼합물(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이고, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며, SnO<sub>2</sub>는 통 산화물의 5 내지 95중량%를 차지한다)을 형성시키고, 이 혼합물을 600 내지 1100°C에서 연소시킴으로써, 피로클로르는 하나의 고체층으로서 형성되고 과량의 SnO<sub>2</sub>는 연소 반응 생성물의 제2층을 이룬다. 피로클로르 자체로 제조하는 경우, 바람직한 연소온도는 600 내지 1000°C이다.

이들 방법으로 제조된 전도층은 무기 결합체 및 유기 매질과 혼합시켜 스크린-인쇄용 후막 조성물을 형성시킬 수 있다. 어떤 경우에는, 저항의 수준을 변화시키거나 저항의 온도 계수를 변화시키기 위해 조성물에 SnO<sub>2</sub>를 가하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 이것은 사용되는 무기 결합체의 조성을 변화시킴으로써 이루어질 수도 있다.

B. 무기 결합체

유리는 상술한 피로클로르-함유 저항체용 무기 결합체로서 가장 자주 사용되며, 실제로 용점 900°C 이하의 납-, 카드뮴-, 또는 비스무스-비함유 유리조성물 어느 것이나 가능하다. 바람직한 유리 프리트(frit)는 바륨, 칼슘 또는 기타 알칼리토보로실리케이트 프리트와 같은 보로실리케이트 프리트이다. 이러한 유리 프리트의 제법은 공지되어 있으며, 예를들면, 산화물 형태의 유리 성분을 함께 용융시키고 종성물을 물에 부어 프리트를 형성시킨다. 물론 배치 성분은 프리트를 제조하는 통상의 조건하에서 목적인 산화물을 생성시킬수 있는 어떠한 화합물이나 가능하다. 예를들면, 산화 붕소는 붕산으로부터 수득할 수 있으며, 이산화실린콘은 플린트(flint)로부터 제조할 수 있고, 산화바륨은 탄산바륨으로부터 제조할 수 있다. 유리는 프리트의 입자 크기를 감소시키고 프리트의 크기가 거의 균일 하도록 물과 함께 볼밀(ball mill)내에서 분쇄하는 것이 바람직하다.

본 발명의 저항체 조성물에서 사용되는 특히 바람직한 유리 프리트는 10 내지 50몰%의 SiO<sub>2</sub>, 20 내지 60몰%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 내지 35몰%의 BaO, 0내지 20몰%의 CaO, 0 내지 15몰%의 MgO, 0 내지 15몰%의 NiO, 0 내지 15몰%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0내지 5몰%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 내지 5몰%의 SnO<sub>2</sub>, 0내지 7몰%의 ZrO<sub>2</sub> 및 0 내지 5몰%의 금속 플루오라이드를 함유하는 Bi-, cd-및 pb-비함유 프리트[여기에서, 금속의 알카리 금속, 알카리 토금속 및 닉켈중에서 선택되고, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub>+ZnO<sub>2</sub>의 몰비는 0.8 내지 4이고, BaO, CaO, MgO, NiO 및 CaF<sub>2</sub>는 총 5 내지 50몰%이며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>는 총 50 내지 85몰% (바람직하게는 60 내지 85몰%)]이다. 이러한 유리는 상술한 피로클로르와 혼합시, 고정항치에서 매우 높은 포지티브 고온 TCR치를 생성하기 때문에 특히 바람직하다.

유리는 목적하는 성분을 목적하는 비율로 혼합하고 혼합물을 가열하여 용융물을 형성시키는 통상적

인 유리-제조방법으로 제조한다. 당해 분야에서 공지되어 있는 바와같이, 가열은 최고온도로, 용융물이 완전히 액체가 되어 균질성을 갖도록 하기에 충분한 시간동안 수행한다. 본 발명의 수행시, 성분들을 폴리에틸렌 병 내에서 플라스틱 볼로 진탕시켜 미리 혼합한 다음 목적인 온도하 병금 도가니 내에서 용융시킨다. 용융물을 1 내지 1 1/2시간 동안 최고 온도 1100 내지 1400°C에서 가열한 후, 냉수에 붓는다. 급냉시키는 동안의 물의 최고온도는 용융물에 대한 물의 용적비를 증가시킴으로써 가능한 한 낮게 유지시킨다. 물로부터 분리시킨후 불순한 프리트를 공기건조 또는 메탄올로 세척하여, 물을 제거함으로써 잔류물로부터 유리시킨다. 이어서, 불순한 프리트를 알루미늄 불을 사용하여 알루미늄 용기내에서 3 내지 15시간 동안 불밀한다. 물질에 의해 포착된 알루미늄(존재하는 경우)은 X-선 회절분석에서 측정된 바와같이 가시량 만큼은 존재하지 않는다.

분쇄된 프리트 슬러리를 밀(mill)에서 방출시킨 후, 과량의 용매를 경사 분리하여 제거하고 프리트 분말은 실온에서 공기-건조한다. 건조된 분말을 325 메쉬체에 통과시켜 큰 입자는 모두 제거한다.

프리트의 주요한 두가지 특성은 무기 결정성 입상 물질의 액상 소결을 보조하며 후막 저항기의 제조시 가열-냉각 사이클(연소 사이클)동안의 실투 공정(devitrification)에 의해 비결정성(무정형) 또는 결정성 물질을 형성하는 것이다. 이 실투 공정으로, 비결정성(유리질)전구 물질과 동일한 조성을 갖는 단일 결정층이 생성되거나, 유리질 전구 물질의 조성과는 상이한 조성을 가진 다결정층이 생성될 수 있다.

본 발명의 피로글로르-함유 저항체에 사용되는 특히 바람직한 결합체 조성물은 95 내지 99.9중량%의 상술한 비스무스-, 카드뮴-및 납-비함유 유리 및,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ , 또는  $\text{NiF}_2$  중에서 선택된 금속 플루오라이드 5 내지 0.1중량%로 이루어진다. 금속 플루오라이드를 프리트와 함께 사용하면 이들 물질로 제조된 저항체의 저항은 감소된다.

### C. 유기 매질

유기 매질의 주목적은, 세라믹 또는 다른 기질에 용이하게 적용할 수 있도록, 조성물의 미분된 고체의 분산액의 비히클로서 작용하는 데 있다. 따라서, 유기 매질은 무엇보다도 고체가 적합한 안정도를 지니면서 분산될 수 있게 해야한다. 두번째는, 유기 매질의 유동 특성은 분산액에서 우수한 적용성을 부여할 수 있어야 한다.

대부분의 후막 조성물은 스크린 인쇄 방법에 의해 기질에 부착시킨다. 그러므로, 이들 조성물의 스크린을 용이하게 통과할 수 있는 적합한 정도를 가져야 한다. 이밖에도, 이들 조성물은 스크린 한 후 신속하게 정착됨으로써 우수한 분리능을 갖도록 요변적(thixotropic)이어야 한다. 유동 특성은 매우 중요하므로, 유기 매질을 고체 및 기질의 적합한 습윤능, 우수한 건조속도, 거친 취급에 견딜 수 있는 충분한 건조된 막의 강도 및 우수한 연소성을 부여하도록 제형화하는 것이 바람직하다. 연소된 조성물의 만족할 만한 외관도 또한 중요하다.

이러한 모든 조건을 감안해 볼 때, 각종 불활성 액체를 유기 매질로서 사용할 수 있다. 대부분의 후막 조성물에 사용되는 유기 매질은 전형적으로는 용매중의 수지용액이며, 때로는 수지 및 요변제(thixotropic agent)들 다 함유한 용매 용액도 가능하다. 용매는 통상 130 내지 350°C에서 비등하는 것을 사용한다.

이 목적에 자주 사용되는 수지는 에틸 셀룰로즈이다. 그러나, 에틸 하이드록시에틸 셀룰로즈, 나무 송진, 에틸 셀룰로즈 및 페놀 수지의 혼합물, 저급 알콜의 폴리메타아크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르와 같은 수지를 사용할 수도 있다.

후막용으로 가장 널리 사용되는 용매는  $\alpha$ -또는  $\beta$ -테르핀올, 또는 케로센, 디부틸 푸탈레이트, 부틸 카비톨, 부틸 카비톨 아세테이트, 핵실렌 글리콜 및 고비점 알콜과 같은 다른 용매와의 혼합물 및 알콜 에스테르이다. 이들 용매 및 다른 용매와의 각종 혼합물을 각 적용에서 요구되는 정도 및 휘발성을 갖도록 제형화한다.

통상 사용되는 요변제 중에는 수소화 피마자유 및 이의 유도체와 에틸 셀룰로즈가 있다. 물론, 어느 현탁액에서나 고유 전단 약화와 결부되는 용매/수지 특성만으로도 적합할 수 있기 때문에 요변제를 혼합하는 것이 항상 필요한 것은 아니다.

분산액중의 고체에 대한 유기 매질의 비율은 넓게 변화시킬 수 있으며, 분산액의 적용 방법 및 사용된 유기 매질의 종류에 따라 좌우된다. 통상적으로, 우수한 특성을 갖도록 하기 위해서는 분산액에 60 내지 90중량%의 고체와 40 내지 10중량%의 유기 매질을 보충적으로 함유시킬 수 있다. 이러한 분산액은 반유체 점성을 갖는 데, 통상 "페이스트(paste)"로서 불리운다.

페이스트는 통상적으로 3-로울 밀(3-roll mill)상에서 제조한다. 페이스트의 정도는 실온에서 브루크필드 점도계로 고, 저 및 중간 전단 속도에서 측정할 경우 전형적으로 다음과 같은 정도를 갖는다.

전달속도(초 <sup>-1</sup> )	점도(Pa.S)	
전달속도(초 <sup>-1</sup> )	점도(Pa.S)	
0.2	100 - 5000	-
	300 - 2000	바람직하다
	600 - 1500	가장 바람직하다
4	40 - 400	--
	100 - 250	바람직하다
	140 - 200	가장 바람직하다
384	7 - 40	-
	10 - 25	바람직하다
	12 - 18	가장 바람직하다

사용되는 유기 매질(비히클)의 양 및 형태는 주로 목적한 최종 조성물의 점도 및 인쇄 두께로써 측정한다.

**제형 및 적용**

본 발명의 조성물의 있어서, 입상 무기 고체를 유기 매질과 혼합하고 3-로울 밀과 같은 적합한 기구를 사용하여 분산시켜 현탁액을 얻어진 조성물의 점도는 전달속도 4초<sup>-1</sup>에서 약 100 내지 150 PaS의 범위일 것이다.

다음 실시예에서, 제형은 다음과 같은 방법으로 수행한다.

필요한 것으로 추산된 유기 성분 약 5중량%를 뺀 페이스트 성분을 용기내에서 함께 평량한다. 성분을 격렬하게 혼합하여 균일한 혼합물을 형성시키고, 혼합물을 3-로울 밀과 같은 분산 장치에 통과시켜 입자의 우수한 분산액을 얻는다. 헤그만 게이지를 사용하여 페이스트중 입자의 분산상태를 측정한다. 이 기구는 한쪽 말단상의 25µm깊이(1밀)의 스틸블럭내의 채널로 이루어지며 다른 쪽 말단은"0"깊이로 경사져 있다. 블레이드를 사용하여 채널의 깊이를 따라 페리스트를 끌어내린다. 응집체의 직경이 채널 깊이보다 큰 위치의 채널에서 스크래치가 나타날 수 있다. 전형적으로 10 내지 18µm의 제4스크래치 점에서 만족할만한 분산액이 얻어질 수 있다. 채널의 절반이 잘 분산된 페이스트로 덮이지 않은 지점은 전형적으로 3 내지 8µm이다. 측정결과 제4스크래치가 20µm에서 나타나고 "반-채널(half-CHANNE)"이 10µm에서 나타나는 경우, 이것은 분산이 불량한 현탁액을 암시하는 것이다.

페이스트의 유기성분중 나머지 5%를 가한 후, 페이스트의 수지 함량을, 완전히 제형화할 경우, 전달속도 4초<sup>-1</sup>에서 140 내지 200 Pa.S의 점도를 갖도록 조정한다.

본 조성물은 통상적으로 스크린 인쇄 공정에 의해, 약 30 내지 80미크론, 바람직하게는 35 내지 70미크론, 더욱 바람직하게는 40 내지 50미크론의 습윤두께를 갖도록, 알루미늄 세라미과 같은 기질에 적용시킨다. 본 발명의 전극 조성물은 통상적인 방법을 자동 인쇄기 또는 수동식 인쇄기를 사용하여 기질상에 인쇄할 수 있다. 바람직하게는 200 내지 325메쉬 스크린을 자동 스크린 스텐실 방법을 이용하는 것이다. 인쇄 모형을 연소시키기 전에, 200°C이하, 예를들면 약 150°C에서 5 내지 15분간 건조한다. 무기 결합체 및 미분된 금속입자 둘 다 소결시키기 위한 연소는 유기물질이 약 300내지 600°C에서 연소되고 약 800 내지 950°C의 최고온도에서 약 5 내지 15분간 지속될 수 있는 온도를 가진 통기가 잘된 벨트 콘베이어 노(furnace)에서 수행하고 이어서 과-소결, 중간온도에서의 화학적 부반응 또는 지나친 급냉시에 발생할 수 있는 기질의 균열이 방지되도록 냉각 사이클을 조절하는 것이 바람직하다. 총 연소 과정은 약 1시간 동안에 걸쳐, 연소 온도 근처에서 20 내지 25분, 연소 온도에서 약 10분, 냉각시 약 20내지 25분의 기간을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 때로는, 전체 사이클에 소요되는 시간으로서 30분 정도의 짧은 시간을 사용할 수도 있다.

**시료 제조**

저항온도 계수(TCR)에 시험될 시료는 다음과 같이 제조한다 :

시험할 저항체 제형의 모형을 10개의 코딩된 알시매그(Alsimag)614 1×1"세라믹 기질 각각에 스크린 인쇄하고 방치하여 실온에서 평형화한 후 150°C에서 건조한다. 연소시키기 전 건조된 10개의 각 막 세트의 평균두께는 브러쉬 서프분석기(Brush Surf analyzer)로 측정하여 22 내지 28마이크론이 되어야 한다. 건조 및 인쇄된 기질은 850°C까지 분당 35°C의 속도로 가열하고, 850°C에서 9내지 10분간 유지시킨 후 분당 30°C의 속도로 주변 온도까지 냉가시키는 주기를 사용하여 약 60분간 연소시킨다.

**저항 측정 및 계산**

상술한 바와같이 제조된 기질을 온도가 조절된 챔버내의 터미널 포스트상에 올려놓고 다지탈 오옴미터로 전원을 연결시킨다. 챔버내의 온도를 25°C로 조정하고 방치하여 평형화한 후, 각 기질의 저항을 측정하고 기록한다.

챔버내의 온도를 125°C로 올린 다음 평형이 되도록 방치한 다음 기질의 저항을 다시 측정하고 기록

한다.

챔버내의 온도를 -55℃로 냉각한 후 평형이 되도록 방지하고 냉각 상태의 저항을 측정하고 기록한다. 저항의 고온 및 저온 계수(TCR)은 다음과 같이 계산한다.

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

$$\text{저온 TCR} = \frac{R_{-55^{\circ}\text{C}} - R_{25^{\circ}\text{C}}}{R_{25^{\circ}\text{C}}} \times (-12,500) \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$$

R 25℃ 및 고온 및 저온 TCR치를 평균하고 R 25℃ 치를 건조 인쇄 두께 25미크론으로 표준화 하고 저항성을 건조 인쇄 두께 25미크론에서 제곱당 오옴으로서 기록한다. 수회 시험치의 표준은 다음 식으로 계산한다 :

$$\text{표준저항} = \frac{\text{측정된평균저항} \times \text{평균건조인쇄두께(미크론)}}{25\text{미크론}}$$

레이저 트림 안정도

후막 저항체의 레이저 트리밍은 하이브리드 마이크로전자 회로의 제조에 사용되는 중요한 기술이다. [참조 : Thick Film Hybrid Microcircuit Technology by D.W. Hamer and J.V. Biggers(Willy, 1972) P.173ff.]. 이러한공정을 사용하는 것은 1군의 기질상에 동일한 저항성을 가진 잉크로 인쇄된 특수한 저항체의 저항이 가우시안-형분산(Gaussian-like distribution)을 갖는 것을 침착할 때 납득할 수 있을 것이다. 적합한 회로 성능을 위해 동일한 디자인의 저항체를 만들기 위해서는 레이저를 사용하여 저항체 물질의 소부분을 제거(증발)시킴으로써 저항을 트리밍한다. 트림된 저항체의 안정도는 레이저 트리밍후 발생되는 저항으로 교체이동(drift)되는 작용 측정치이다. 저항이 적합한 회로 성능을 위한 설계기준치에 근사하게 잔류될 수 있기 위해서는 낮은 저항이동(높은 안정도)이 필요하다.

변동 계수

변동계수(CV)는 시험된 저항체의 평균 및 개개 저항의 함수이며 다음 식으로 표시된다.

$$CV = \sigma / R_{av}$$

상기식에서

$$\sigma = \frac{\sum_i (R_i - R_{av})^2}{n - 1}$$

σ는 이고, R<sub>i</sub>는 측정된 각 시료의 저항이며, R<sub>av</sub>는 모든 시료의 계산된 평

$$\frac{\sigma}{R} \times 100(\%)$$

균 저항(Σ i ; R<sub>i</sub>/n)이고, n은 시료 번호이며 CV는 이다.

[실시에]

다음 실시예에 있어서, 각종의 카드뮴-, 비스무스- 및 납-비함유 유리 프리트를 사용하고, 이의 조성은 표1에 기술하였다. 실시예에서 하기에 열거한 유리를 로마숫자로 표기하여 구분하였다.

[표1]

유 리 조 성 물

유리번호	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
성분										
BaO	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	18.31	18.5	18.5
CaO	-	-	-	-	-	-	-	9.52	5.0	5.0
MgO	5.0	10.0	10.0	5.0	-	10.0	10.0	-	6.5	6.5
NiO	-	-	-	5.0	10.0	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	37.09	40.0	42.0
SiO <sub>2</sub>	15.0	20.0	23.0	23.0	23.0	25.0	23.0	32.56	27.0	25.0
SnO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	2.51	2.0	2.0
ZrO <sub>2</sub>	-	5.0	2.0	2.0	2.0	-	1.0	-	1.0	1.0
CaF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-

[실시에 1]

피로클로르 제조 : 일반식 Sn<sup>2+</sup><sub>1.75</sub> Ta<sub>1.75</sub> Sn<sup>4+</sup><sub>0.25</sub> O<sub>6.625</sub> 에 상응하는 탄탈륨-도우핑된 주석 피로 클로 르 조성물을 본 발명의 제1의 태양에 따라 다음과 같이 제조한다.

71.42g의 SnO, 117.16g의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 11.42g의 SnO<sub>2</sub>를 분산 매질로서 물을 사용하여 볼 밀량으로써 각 200g씩의 여러개의 배치를 제조한다. 완전히 혼합이 되면, 혼합물을 건조하고 알루미나 도가니에 넣고 비산화 대기(N<sub>2</sub> 존재)하의 노에서 가열한다. 혼합물을 먼저 600°C에서 24시간 동안 가열한 다음 900°C에서 24시간 더 가열한다. 혼합물이 분쇄되지 않으면 연소공정 사이에 재분쇄한다.

[실시에 2]

전도층 제조 : 실시예 1의 방법에 의해 제조된 피로클로르를 사용하여 저항체용 전도층을 본 발명의 제3의 태양에 따라 다음과 같이 제조한다 :

각기 실시예 1의 피로클로르 100g 및 정제된 SnO<sub>2</sub> 400g을 함유하는, 별도의 두가지 물건을 액체 밀링 매질로서 이소프로필 알콜을 사용하여, 1시간 동안 볼밀링한다. 볼밀 혼합이 완전히 이루어지면, 피로클로르 및 SnO<sub>2</sub>의 혼합물을 질소로에 넣고 900°C ± 10°C에서 24시간 동안 연소시킨다. 염소 및 냉각 후, 액체 밀링 매질로서 이소프로필 알콜을 고체 2kg 당 500g의 양으로 사용하여, 분말을 각기 8시간 동안 Y-밀한다. 분말을 통풍 후드내에 넣고 실온(약 20°C)에서 대기하에 증발, 건조되도록 방치한다.

[실시에 3]

전도층 제조 : 실시예 1의 방법으로 제조된 피로클로르를 사용하여 저항체용 전도층을 본 발명의 제3의 태양에 따라 다음과 같이 제조한다.

20중량%에 상당하는 실시예 1의 피로클로르를 80중량 SnO<sub>2</sub>와 액체 밀링 매질로서 이소프로필 알콜을 사용하여 볼밀내에서 혼합한다. 생성된 혼합물을 건조한 다음 질소로에서 600°C에서 13시간 동안 가열한다. 연소된 혼합물을 냉각한 다음 밀링하여 재분쇄하고 900°C에서 24시간 동안 재가열한다. 입자크기를 더 작게하고 표면적을 증가시키기 위해서 최종 가열 생성물을 이소프로필 알콜중에서 다시 분쇄한다.

[실시에 4 내지 11]

후막 조성물의 제조 : 일련의 8가지 스크린-인쇄용 후막 페이스트를, 다음표 2에 기술된 페이스트 고체 혼합물을 24중량%의 유기 매질중에 상술한 방법으로 분산시켜 제조한다.

조성물의 평가 : 8가지 후막 페이스트를 각기 사용하여 상술한 방법으로 저항체 막을 형성시키고, 연소된 막의 평균 저항(Rav), 변동계수(CV) 및 고온 저항 계수(HTCR)를 측정한다. 저항체 페이스트의 조성물 및 이 조성물로 형성된 저항체의 전기 특성은 표 2와 같다.

[표 2]

SoN 조 성 물 효과

실시예번호	4	5	6	7	8	9	10	11
성 분								
SnO	1.18	2.50	5.00	7.50	3.68	6.70	6.70	5.86
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.11	4.08	8.16	12.24	12.24	10.75	10.75	9.64
SnO <sub>2</sub>	66.45	63.16	56.58	50.00	53.82	55.45	55.45	48.79
유리 I	-	-	-	-	-	-	27.09	-
유리 II	-	-	-	-	-	27.09	-	-
유리 III	-	-	-	-	-	-	-	31.50
유리 IV	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	-	-	3.50
유리 VIII	26.32	26.32	26.32	26.32	26.32	-	-	-
CaF <sub>2</sub>	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	-	-	0.71
저항체특성								
Rav(KΩ/□)	191.5	27.1	43.3	102.1	80.3	729.7	148.9	20,430
CV(%)	99.7	4.2	4.4	4.2	4.5	10.8	7.2	11.0
HTCR(ppm/°C)	-4254	-282	-200	-222	-177	+57.1	+70.4	-47.8

표 2의 데이터에서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 많을수록 저항이 증가되며 유리의 비율이 높을수록 저항은 1MΩ/□ 과량으로 얻어진다는 것을 알 수 있다. 또한 유리 조성물이 다르면 보다 적은 네가티브 HTCR치가 얻어지며, 실제로 포지티브 HTCR치도 동시에 얻어진다. 효과에 있어서는, 이 실시예의 조성물 및 방법을 사용하여, 피로클로르 또는 유리의 양을 증가시키거나/시키고 상이한 유리를 사용함으로써 저항을 20KΩ/□ 범위내로 조절할 수 있다.

[실시예 12 내지 19]

후막 조성물의 제조 : 일련의 8가지 스트린-인쇄용 후막 페이스트를, 상술한 방법에 따라, 다음 표 3에 기술된 양의 고체 혼합물을 24중량% 유기 매질중에 분산시켜 제조한다.

조성물의 평가 : 8가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 저항체 막을 형성시키고, 연소된 막의 평균 저항, 변동계수 및 고온저항계수를 측정한다. 저항체 페이스트의 조성물 및 이로써 형성된 저항체의 전기 특성은 표 3과 같다.

[표 3]

SoN 및 SnO<sub>2</sub> 함량이 저항체의 전기특성에 미치는 효과

실시예번호	12	13	14	15	16	17	18	19
성 분	(고체중량 %)							
SnO	-	65.66	2.50	-	61.58	5.00	-	6.70
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.08	4.08	4.08	8.16	8.16	8.16	10.75	10.75
SnO <sub>2</sub>	65.66	-	63.16	61.58	-	56.58	62.15	55.45
유리 VIII	26.32	26.32	26.32	26.32	26.32	26.32	-	-
유리 IV	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	-	-
유리 I	-	-	-	-	-	-	27.09	27.09
CaF <sub>2</sub>	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	-	-
저항체 특성								
Rav(KΩ/□)	1783.0	높다 <sup>(1)</sup>	27.1	1491.0	높다 <sup>(1)</sup>	43.3	702.9	148.9
CV(%)	78.0	-	4.2	81.4	-	4.4	188.5	7.2
HTCR(ppm/°C)	-6998	-	-282	6708	-	-200	4285	170

(1) 250MΩ/□ 이상

실시예 12에서 나타나 데이터에서 SnO가 부재할 경우 저항기는 높은 네가티브 HTCR치 및 바람직하지 못한 높은 CV치를 모두 갖게 되므로, SnO는 본 발명의 저항체에서 피로클로르 부분의 필수성분임을 알 수 있다. 한편, SnO<sub>2</sub> 부재하에 SnO만을 단독으로 사용할 경우, 생성된 연소물질은 저항체가 아니라 절연체가 된다.

실시에 14는 저항체를 SnO 및 SnO<sub>2</sub>를 기체로 할 경우, 우수한 HTCR, 우수한 CV 및 사용에 아주 적합한 저항을 모두 얻게 된다는 것을 나타낸다.

실시에 15 내지 17은 계에서 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비율을 높게 한 것으로서 실시에 12 내지 14에서와 같은 동일한 현상을 나타내고 있다. 마지막으로, 실시에 18 및 19는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비율을 더 높이고 상이한 유리 조성물을 사용한 것을 나타낸 것이다.

[실시에 20 내지 25]

후막 조성물의 제조 : 일련의 6가지 스크린-인쇄용 후막 조성물은 실시에 1의 피로클로르 조성물과 SnO<sub>2</sub> 및 무기 결합체와의 혼합물을 상술한 방법으로 24중량%의 유기 배질에 분산시켜 제조한다. 세가지 다른 유리를 무기 결합체로서 사용하며, 피로클로르/SnO<sub>2</sub> 비율을 변화시킨다.

조성물의 평가 : 6가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 저항체 막을 형성시키고 연소된 막의 평균저항, 변동 계수 및 고온 저항계수를 측정한다. 저항체 페이스트의 조성물 및 이 조성물로 제조된 저항체의 전기 특성은 표 4와 같다.

[표 4]

SnO<sub>2</sub>/피로클로르 조성물의 효과

실시예번호	20	21	22	23	24	25
성분	(고체중량 %)					
피로클로르 <sup>(1)</sup>	7.28	7.28	7.28	14.57	14.57	14.57
SnO <sub>2</sub>	65.56	65.56	65.56	58.28	58.28	58.28
유리 II	25.17			25.17		
유리 III		25.17			25.17	
유리 VIII			25.17			25.17
유리 IV	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
CaF <sub>2</sub>	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
저항체 특성						
Rav(KΩ/□)	112.6	69.3	19.9	423.2	139.1	29.1
CV(%)	6.9	6.3	12.5	5.3	4.7	22.3
HTCR(ppm/°C)	+174	-88	-502	+431	+396	-814

(1) Sn<sup>4+</sup><sub>1.75</sub> Ta<sub>0.75</sub> Sn<sup>4+</sup><sub>0.26</sub> O<sub>6.625</sub>

실시에 17과 20, 18과 21 및 19와 22의 데이터를 각각 비교한 결과 피로클로르의 양이 증가됨으로써 높은 저항치가 얻어지는 것을 알 수 있다. 이들 동일한 데이터에서 상이한 유리 조성물을 사용하여 HTCR을 조절 할 수 있음이 나타났다.

[실시에 26 내지 38]

후막 조성물의 제조 : 일련의 13가지 스크린-인쇄용 후막 조성물은 실시에 3의 전도층과 무기 결합체와의 혼합물을 상술한 방법에 따라 24중량%의 유기매질중에 분산시켜 제조한다. 3가지 다른 유리를 무기 결합체로서 사용한다.

조성물의 평가 : 13가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 저항체 막을 형성시키고 연소된 저항체 막의 평균 저항, 변동계수 및 고온 저항계수를 측정한다. 페이스트 조성물 및 각 저항체의 전기 특성은 표 5와 같다.

[표 5]

저항체의 전기 특성에 미치는 유리 조성물의 효과

실시예 번호	26	27	28	29	30	31	32
성분	(고체중량%)						
전도층	66.86	65.51	74.28	66.27	67.62	68.97	70.33
실시예 3							
유리 VIII	29.71	30.93	23.10	-	-	-	-
유리 III	-	-	-	30.29	29.08	27.86	26.64
유리 II	-	-	-	-	-	-	-
유리 IV	3.11	3.24	2.30	3.11	2.98	2.84	2.70
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
저항체 특성							
Rav(KΩ/□)	68.4	83.7	44.6	113.4	728.3	488.7	422.2
CV(%)	4.1	6.0	3.8	5.2	10.0	4.7	7.1
HTCR(ppm/°C)	5	-6	-126	+317	+350	+392	-398

실시예 번호	33	34	35	36	37	38
성분	(고체중량%) (고체중량%) (고체중량%) (고체중량%) (고체중량%) (고체중량%)					
전도층	67.62	66.27	62.13	60.78	60.81	61.08
실시예 3						
유리 VIII	-	-	-	-	-	-
유리 III	-	-	-	-	-	-
유리 II	29.08	30.29	34.04	35.25	36.22	35.95
유리 IV	2.98	3.11	3.51	3.65	2.97	2.98
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32	0.32	-	-
저항체 특성						
Rav(KΩ/□)	751.9	1394.3	74.59	10214	32890	85140
CV(%)	6.8	9.4	8.4	9.9	4.8	9.75
HTCR(ppm/°C)	+385	+320	+257	+100	+3	-129.5

실시예 26 내지 38은 30KΩ/□ 내지 100MΩ/□의 저항체를 보다 높은 저항을 얻도록 본 발명의 방법 및 조성물을 사용하여 전도층 내의 피로클로르의 양을 증가시킴으로써, 또한 무기 결합체가 비스무스-, 카드뮴-, 납- 비함유 형태인 경우 무기 결합체의 조성을 변화시킴으로써 제조할 수 있다는 것을 나타낸다.

[실시예 39 내지 45]

후막 조성물의 제조 : 주석 피로클로르 함유하는 일련의 스크린-인쇄용 후막 조성물을 제조하는데, 여기에서는 상술한 모든 실시예에서 사용된 탄탈륨 대신에 니오븀이 도판트(dopant)로 사용되었다. 니오븀-함유제형은 SnO : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : SnO<sub>2</sub> 각기 2 : 1 : 31.96 몰비의 혼합물을 불 밀링하여 제조한다. 불밀링된 혼합물은 100°C ± 10°C에서 대기압 오븐내에서 건조한 다음 질소로에서 900°C에서 24시간 동안 가열한다. 연소된 생성물을 더 분쇄하여 이의 표면적을 증가시킨다. 실시예 39 내지 42에서, 상술한 니오븀-함유 피로클로르는 저항체의 전도층의 유일한 성분이다. 실시예 43 내지 45에서, 니오븀-기본 물질로서 동일한 방법으로 제조된 탄탈륨-기본 피로클로르는 미량의 니오븀-기본 물질만을 제1 전도층으로서 사용한다. 탄탈륨-기본 피로클로르는 각각 2 : 1 : 28.65 몰비의 SnO : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : SnO<sub>2</sub>의 혼합물로부터 제조한다.

조성물의 평가 : 7가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 저항체를 형성시키고 연소된 막의 평균 저항, 변동계수 및 고온 저항 계수를 측정한다. 후막 페이스트 조성물 및 저항체 각각의 전기 특성은 표 6과 같다.

[표 6]

니오븀-기본 주석 피로클로로의 특성

실시에 번호	39	40	41	42	43	44	45
성분	(고체, 중량%)						
Nb-기본	67.6	67.6	67.6	67.6	2.7	4.0	5.3
전도층							
Ta-기본				-	65.4	54.1	62.7
전도층							
유리 X	29.1						
유리 VII		29.1					
유리 III			29.1		28.7	28.7	28.7
유리 II				29.1			
유리 IV	3.0	3.0	3.0	3.0	2.9	2.9	2.9
CaF <sub>2</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
저항체 특성							
Rav (MΩ/□)	2.373	0.567	13.251	16.912	0.712	0.602	0.629
CV (%)	4.9	2.7	9.1	4.6	4.7	7.2	10.6
HTCR (ppm/°C)	-3582	-3453	-3559	-3596	+176	+95	+4

실시에 39 내지 42는, Nb-기본 전도 물질이 이들의 탄탈륨-기본 동족체와 상이한 전기특성, 즉 Nb-기본 피로클로르는 매우 높은 네가티브 HTCR치로써 나타난 바와 같은 반도체 특성을 나타내는 반면, 탄탈륨-기본 피로클로르는 금속-형태 작용, 즉 온도가 상승됨에 따라 저항이 증가한다는 사실을 설명한 것이다.

실시에 43 내지 45는 탄탈륨-기본 후막 저항체 조성물의 TCR조절제로서 Nb-기본 전도 물질을 사용하는 것을 설명한 것이다. 특히, Nb-기본물질은 저항치에는 약간만의 변화를 주면서 HTCR에 실제적인 변화를 준다.

[실시에 46]

저항체용 전도층은 본 발명의 제3의 태양에 따라 다음과 같이 제조한다.

405.7g의 SnO<sub>2</sub>, 58.58g의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 35.71g의 SnO를 함유하는 미분된 입자의 혼합물은 증류수를 액체 밀링매질로서 사용하여 1시간 동안 볼 밀링하여 제조한다. 분쇄된 혼합물을 120°C에서 오븐 건조한다. 건조된 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고 875°C에서 24시간 동안 가열한다. 875°C에서 가열을 마친 후, 반응 혼합물을 액체 밀링 매질로서 증류수를 사용하여 6시간동안 Y-밀링시킨 다음, 100°C에서 오븐 건조한다.

상술한 방법에서의 반응물의 특성은 연소된 생성물이 실시에 1에서와 동일한 구조를 갖는 피로클로르 20중량% 및 유리 SnO<sub>2</sub> 80중량%를 함유하도록 한다. 물론, 이 방법에서는 피로클로르의 합성 및 전도층의 형성을 동시에 수행한다.

[실시에 47 내지 51]

후막 조성물의 제조 : 일련의 5가지 스크린-인쇄용 후막 조성물은 하기 표 7에 기술된 고체의 혼합물을 상술한 방법에 따라 26중량%의 유기 매질중에 분산시켜 제조한다.

조성물의 평가 : 5가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 저항체 막을 형성시키고 연소된 막의 평균 저항, 변동계수 및 고온 저항 계수를 측정한다. 조성물 및 이의 전기 특성은 표 7과 같다.

[표 7]

전도층 및 유리 조성물의 효과

실시에 번호	47	48	49	50	51
성분	(고체중량%)				
전도층, 실시예 46	70.33	67.62	67.62	70.30	67.62
유리 III	-	-	29.07	-	-
유리 IX	26.64	29.07	-	-	-
유리 II	-	-	-	26.63	29.07
유리 IV	2.70	2.97	2.97	2.70	2.97
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
저항체의 특성					
Rav(KΩ/□)	0.149	0.229	0.930	1.268	2.169
CV( )	2.6	5.4	4.8	5.5	7.8
HTCR(ppm/°C)	+172	÷141	÷298	÷369	÷288

표 7의 데이터에서 전도층의 농도가 증가하면 저항은 낮아지고 HTCR은 높아짐을 알 수 있다. 실시예 48, 49 및 51과 실시예 47 및 50일 각각 대조한 결과 유리 조성물의 영향으로 저항 및 HTCR 모두가 변화되는 것이 나타났다. 높은 저항 범위내의 모든 CV치는 허용 범위내의 값, 예를 들면 약 10%이하 인 것은 주목할 만하다.

[실시에 52 내지 56]

후막 조성물의 제조 : 일련의 5가지 스크린-인쇄용 후막 페이스트는 실시예 2의 전도층, Y-밀링된 SnO<sub>2</sub> 및 무기 결합체의 혼합물을 상술한 방법에 따라 26중량%의 유기매질에 분산시켜 제조한다.

조성물의 평가 : 5가지 후막 페이스트를 각각 사용하여 상술한 방법으로 저항체 막을 형성시키고 얻어진 막의 평균 저항, 변동 계수 및 고온 저항 계수를 측정한다. 저항체 페이스트 고체의 조성물 및 이의 조성물로 제조된 저항체의 전기특성은 표 8과 같다.

[표 8]

하단(low-end)-피로클로르-기본 저항체

실시에 번호	52	53	54	55	56
성분	(고체중량%)				
전도층, 실시예 2	33.81	43.95	50.72	59.51	67.62
SnO <sub>2</sub>	33.81	23.67	16.91	8.11	-
유리 VII	29.08	29.08	29.08	29.08	29.08
유리 IV	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
저항체의 특성					
Rav(KΩ/□)	29.5	32.8	44.2	52.8	67.1
CV( )	6.2	3.2	3.9	5.1	5.0
HTCR(ppm/°C)	-78	+8	+19	÷52	÷49

표 8의 데이터는 본 발명의 방법을 사용하여 "하단" 저항체를 제조하는 것을 설명한 것이다. 특히, SnO<sub>2</sub> 에 대한 전도층의 비율을 증가시킴으로써 저항치는 상승하고 HTCR치로 포지티브가 된다. CV치는 상기 범위에 걸쳐 매우 적합하게 잔류하게 된다.

[실시에 57]

저항체용 전도층은 본 발명의 제2의 태양에 따라 다음과 같이 제조한다.

26.78g의 SnO, 43.94g의 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 492.28g의 SnO<sub>2</sub> 를 함유하는 미분된 입자 혼합물을 액체 밀링 매질로서 증류수를 사용하여 1시간 동안 볼밀링한다. 밀링된 혼합물을 100°C에서 오븐 건조한다. 건조된 혼합물을 알미늄 도가니에 넣은후 질소대기하에 약 24시간 동안 875°C로 가열한다. 냉각시킨후, 얻어진 조성물을 액체 밀링 매질로서 증류수를 사용하여 6시간 동안 다시 Y-밀링한다. 밀링된 조성물을 약 100°C에서 오븐 건조한다.

[실시예 58 내지 60]

후막 조성물의 제조 : 일련의 3가지 스크린-인쇄용 후막 페이스트를 실시예 57의 전도층, SnO<sub>2</sub> 및 유리 혼합물을 상술한 방법으로 26중량%의 유기 매질중에 분산시켜 제조한다.

조성물의 평가 : 3가지 후막 페이스트를 각각 사용하여 상술한 방법으로 저항체 막을 형성시킨 다음 연소된 막의 평균 저항, 변동 계수 및 고온 저항계수를 측정한다. 페이스트 조성물 내의 고체 함량 및 이 조성물로 제조된 전기 특성은 표 9와 같다.

[표 9]

하단(low-end)피로클로르-기본 저항체

실시예 번호	58	59	60
성분	(고체중량%)		
전도층, 실시예 57	38.95	38.95	38.95
SnO <sub>2</sub>	28.67	28.67	16.09
유리 VII	29.08	-	28.67
유리 IX	-	29.08	12.98
유리 IV	2.98	2.98	2.98
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32
저항체 특성			
Rav(kΩ/□)	32.3	59.2	38.8
CV( )	1.9	3.7	2.7
HTCR(Ω/°C)	-35	+21	-7

표 9의 데이터로 본 발명의 서로 다른 유리를 사용함으로써 평균저항 및 HTCR을 조절할 수 있음을 알 수 있다. 이들 3가지 하단 저항체의 변동계수는 모두 매우 낮다.

[실시예 61 내지 65]

후막 조성물의 제조 : 일련의 5가지 스크린-인쇄용 후막 페이스트는 실시예 57의 전도층, 실시예 39 내지 45의 니오븀-기본 전도층 및 유리 혼합물을 상술한 방법으로 25중량%의 유기 매질중에 분산시켜 제조한다.

조성물의 평가 : 5가지 후막 페이스트를 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 저항체 필름을 형성 시키고 연소된 필름의 평균저항, 변동계수 및 고온 저항계수를 측정한다. 저항체 페이스트의 조성물 및 이 조성물로 제조된 저항체의 전기 특성은 표10과 같다.

[표 10]

TCR 구동기로서 니오븀-기본 피로클로르를 함유하는 30KΩ/□ -30MΩ/□ 저항체

실시예 번호	61	62	63	64	65
성분	(고체중량%)				
Ta-기본	38.95	67.62	37.82	66.86	64.19
전도층, 실시예 57					
Ta-기본	-	-	27.01	-	-
전도층, 실시예 46					
Nb-기본 전도층	-	0.68	2.70	0.41	-
SnO <sub>2</sub>	23.67	-	-	-	-
유리 VIII	29.08	7.44	-	-	-
유리 IV	2.98	2.93	2.97	2.97	3.24
유리 IX	-	20.96	-	-	-
유리 III	-	-	29.17	-	-
유리 II	-	-	-	29.44	32.57
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32	0.32	
저항체의 특성					
Rav(KΩ/□)	30.8	92.2	1,079	8,953	31,043
CV( )	3.3	3.9	8.9	8.8	6.1
HTCR(ppm/°C)	-51	+65	+135	+115	+40

표 10의 데이터는 30KΩ/□ 내지 30MΩ/□ 전반에 걸친 저항체를 제조할 수 있는 본 발명의 가능성을 다시 한번 나타낸 것이다. 상기 데이터는 또한 니오븀-함유 피로클로르 및 이로부터 제조한 전도층의 HTCR 조절 가능성도 나타내고 있다.

[실시예 66 내지 80]

A. 피로클로르 제조

일련의 15가지 상이한 피로클로르 조성물을 본 발명의 제1의 태양에 따라 제조한다. 각 피로클로르는 각성분의 분말의 혼합물을 아세톤중에 슬러리화하고 공기중에서 건조시킨다. 공기 건조후, 혼합물을 분쇄하고 알루미늄 도가니에 넣고 질소에서 900°C ± 20°C에서 24시간 동안 가열한다. 24시간 후, 로의 전원을 차단하고 연소된 피로클로르를 질소 존재하에 로에서 서서히 냉각시킨다.

B. 평가

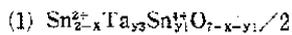
15가지 피로클로르를 CuKα 방사선을 가진 노벨코 회절계를 사용하여 X-선 회절을 조사함으로써 존재하는 고체층의 수효를 측정한다. 각 피로클로르의 조성물 및 층에 대한 데이터는 표 11과 같다.

이밖에도, 실시예 66, 67, 71, 72 및 73의 피로클로르의 강도(I), H, K 및 L의 밀러지수(Miller index) 및 D-치를 가이니어 카메라를 사용하여 조사한다. 셀의 크기는 헤그-가이니어 데이터를 사용하여 최소 제곱법에 의해 측정한다. 얻어진 셀의 파라미터는 표 12와 같다.

[표 11]

피로클로르층의 데이터

실시예	조성물 (molar)			일반식에 있어서의 각 기호치(1)	고체층(s)		
	SnO	SnO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		X	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>
66	2.00	-	1.00	0	2.00	0	(2) ÷ (3)
67	2.00	0.25	1.75/2	0	1.75	0.25	(2) ÷ (3)
68	2.00	0.50	1.50/2	0	1.50	0.50	(2) ÷ (4)
69	2.00	0.75	1.25/2	0	1.25	0.75	(2) ÷ (4)
70	1.50	1.00	1/2	0.5	1.00	1.00	(2) ÷ (4)
71	1.75	-	1.00	0.25	2.00	0	(2)
72	1.65	-	1.00	0.35	2.00	0	(2)
73	1.55	-	1.00	0.45	2.00	0	(2)
74	1.75	0.25	1.75/2	0.25	1.75	0.25	(2)
75	1.75	0.35	1.65/2	0.25	1.65	0.35	(2) ÷ (4)
76	1.75	0.45	1.55/2	0.25	1.55	0.45	(2) ÷ (4)
77	2.00	0.45	1.55/2	0	1.55	0.45	(2)
78	1.65	0.25	1.75/2	0.35	1.75	0.25	(2) ÷ (4)
79	1.65	0.45	1.55/2	0.35	1.55	0.45	(2) ÷ (4)
80	1.65	0.45	1.55/2	0.35	1.55	0.45	(2) ÷ (4)



(3) Sn 미량

(2) 피로클로르

(4) SnO<sub>2</sub>

상기 X-선 회절 데이터에서 모든 경우에 탄탈륨은 전체적으로 피로클로르 구조에 속하며, 유리 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 존재하지 않음이 나타났다. 이들 실시예 전체에서는 2층 이상의 고체층이 나타나지 않았으며, 각 경우 SnO<sub>2</sub>는 존재하지 않았다. 단일층 생성물은 실시예 77에서도 수득되었고, 실시예 66 및 67에서는 단지 주석 금속 외관을 가진 제2층 매우 소량만이 나타났다.

피로클로르 성분의 연소시, 시판용 질소를 사용한다. 시판용 질소에는 흔적량의 산소가 함유되기 때문에 각 제형내의 SnO 소량의 SnO<sub>2</sub>로 산화될 수 있다. 따라서, 표 11의 일반식의 치에서 나타난 바와 같은 피로클로르의 조성물은 이론치이며 X 및 Y<sub>3</sub>의 실제치는 각각 이론치보다 약간 낮거나 높을 수 있다.

[표 12]

피로클로르 셀의 매개 변수

실시예 번호	셀의 매개 변수(Å)
66	10.5637 ± 0.0002
67	10.5851 ± 0.0003
71	10.5589 ± 0.0004
72	10.5559 ± 0.0004
73	10.5525 ± 0.0004

상기 셀의 매개 변수로 피로클로르 구조 자체가 입방체임을 알 수 있다. X-선 회절 조사에서도 D-값에 있어서 계산치와 실측치가 잘 일치되는 것이 나타났다.

본 발명의 피로클로르 조성물은 피로클로르의 조성물과 구별이 되는 색상을 지니는 경향이 있다는 것은 흥미로운 일이다. 예를 들면, 실시예 66 내지 70에서 SnO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 비율은 점진적으로 증가되며, 피로클로르의 색상은 다음과 같다 :

실시예 번호	색상
66	갈색
67	크림색
68	황색
69	황, 녹색

70 담녹색  
71 황녹색

또한, 실시예 39 내지 45에서와 같은, 니오븀-함유 피로클로르르 는 선명한 황색 색상을 풍부하게 지니고 있으므로 이들은 황색 납 안료 대신에, 안료로서 여겨 방면에 사용할 수 있다. 이와 달리, 피로클로르 르 중 어떤 것은 색상을 전혀 갖고 있지 않기 때문에, 흰색을 띤 후막을 제조하는데 사용할 수 있다.

[실시예 81 내지 86]

후막 조성물의 제조 : 일련의 6가지 스크린-인쇄용 후막 필름 조성물은 실시예 66, 67, 71, 72 및 73의 피로클로르르 를 각각 SnO<sub>2</sub> 와 혼합하고 상술한 방법으로 26중량%의 유기 매질에 분산시켜 제조한다. 6가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 전도체를 형성시키고 연소된 막의 평균저항, 변동상수 및 고온 저항계수를 측정한다. 조성물 및 일련의 각 저항체의 조성물의 전기 특성은 표 13과 같다.

[표 13]

후막 저항체에 사용된 각종 피로클로르르

실시에 번호	81	82	83
성분	(고체중량%)		
피로클로르르 실시예 66	13.51	-	-
피로클로르르 실시예 67	-	13.51	-
피로클로르르 실시예 68	-	-	13.51
피로클로르르 실시예 71	-	-	-
피로클로르르 실시예 72	-	-	-
피로클로르르 실시예 73	-	-	-
SnO <sub>2</sub>	54.05	54.05	54.05
유리 IX	32.43	32.43	32.43
저항체 특성			
Rav(kΩ/□)	61.27	55.12	50.02
CV( )	5.4	2.4	2.4
HTCR(μm/°C)	÷234	÷225	-15

표 13

실시에 번호	84	85	86
성분	(고체중량%)		
피로클로르르 실시예 71	13.51	-	-
피로클로르르 실시예 72	-	13.51	-
피로클로르르 실시예 73	-	-	13.51
SnO <sub>2</sub>	54.05	54.05	54.05
유리 IX	32.43	32.43	32.43
저항체의 특성			
Rav(kΩ/□)	54.29	46.36	41.14
CV( )	5.5	5.4	3.1
HTCR(μm/°C)	÷185	÷144	-15

상기 데이터에서 본 발명의 피로클로르 조성물을 사용하여 광범위한 저항 및 HTCR 특성뿐만 아니라 매우 낮은 CV 특성을 가진 후막 저항체를 제조할 수 있음이 나타났다.

[실시에 87 내지 89]

후막 조성물의 제조 : 일련의 3가지 스크린-인쇄용 후막 조성물은 실시예 2의 전도층을 무기 결합체와 상술한 방법으로 26중량%의 유기 매질 중에서 혼합하여 제형화한다. 3가지 상이한 유리조성물에는 4가지 다른 유리가 함유되어 있으며 CaF<sub>2</sub>는 중요한 무기 결합제로서 사용된다.

조성물의 평가 : 3가지 후막 조성물을 각각 사용하여 상술한 방법으로 일련의 저항체를 형성시키고 연소된 저항체의 평균저항, 변동 계수 및 저항계수를 측정한다. 페이스트이 조성물 및 이 조성물로부터 제조된 일련의 각 저항체의 전기 특성은 표 14와 같다.

[표 14]

피로클로르-함유 전도층을 기본으로 한 90KΩ/□ 내지 9MΩ/□의 저항체

실시에 번호 성분	87	88	89
	(고체중량%)		
전도층, 실시예 2	64.86	62.16	60.77
유리 II	-	-	35.24
유리 III	-	22.86	-
유리 IV	3.27	3.51	3.65
유리 VII	31.54	12.00	-
CaF <sub>2</sub>	0.32	0.32	0.32
저항체의 특성			
Rav(kΩ/□)	92	930	9189
CV( )	4.9	7.2	10.9
HTCR(ppm/°C)	÷3	÷125	÷180

상기 데이터는 실시예 2의 전도층을 사용함으로써 크기가 2배인 저항 스패를 가진 저항체가 제조되며 이들 저항체는 모두 아주 만족할 만한 CV치와 우수한 포지티브 HTCR치를 갖고 있음을 나타내고 있다.

[실시에 90 내지 93]

시판용 후막 저항체 조성물 TRW TS 105<sup>(1)</sup>은 실시예 87의 후막 조성물과 상기에서 언급된 방법에 의해 각 물질로부터 두가지 다른 기질상에서 일련의 저항체를 제조하여 비교한다. 각 저항체의 평균저항, 변동계수 및 고온 및 저온 저항계수를 측정한다. 이들 데이터는 표 15와 같다.

[표 15]

기질의 효과-TRW TS 105와 실시예 87의 후막 조성물의 비교

실시에 번호 성분	90	91	92	93
	(고체중량%)			
후막조성물	TRW TS	105 <sup>(1)</sup>		87
기질	4275 <sup>(2)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4275 <sup>(2)</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
저항체 특성				
Rav(kΩ/□)	1380	281	45	80
CV( )	34	50	6	4
HTCR(ppm/°C)	-4550	-2830	-8	-22
CTCR(ppm/°C)	-11,000	-6900	-4	÷4

(1) 상품명 오하이오 44117 클리블랜드 소재의 TRW 사에서 제조

(2) 상품명 (델라웨어 19898 월링톤 소재의 이. 아이. 듀퐁 드 네모아 캄파니에서 제조)

상기표에서 TS105 물질은 기질 물질중에서 대단히 민감하게 변화하여 매우 높은 HTCR 및 CTCR에서 나타난 바와 같이 공정 조건에 크게 영향을 받는다는 것이 나타났다. 더우기, TS105 물질의 CV는 지나치게 높다. 대조로써, 실시예 87의 조성물은 두가지 기질상에서 비교적 근소한 차이가 있는 특성을 나타냈으며, 매우 낮은 HTCR 및 CTCR치가 이를 입증하고 있다. 이밖에도 CV치는 양경우 모두 허용 가능한 값이었다.

[실시에 94 내지 97]

상술한 시판용 후막 조성체 조성물(TRW TS105)는 실시예 87 내지 89의 후막 조성물과 이들 각각으로부터 일련의 저항체를 제조하여 비교한다. 저항체는 모두 달리 연급이 없는한 900℃에서 연소한다. 3가지 저항체를 실온에서(20℃), 150℃ 및 40℃와 90% 상대습도하에 1000시간 후에 포스트 레이저 트림 안정성을 측정하기 위해 3부분으로 나눈다. 각 저항체는 40×40mm로 측정되었고 플린저커트로 절단한다. 실시예 94 내지 96의 비절단된 저항체의 안정성도 수득하였다. 상술한 포스트 레이저 트림 안정성에 대한 데이터는 표 16과 같다. 저항 변화율(%)은 "Xav"로 나타내고 측정된 각 세트에서의 표준 편차는 "S"로 표시하였다.

[표 16]

1000시간 포스트 레이저 트림 안정도

실시예 번호	후막 조성물		숙성 조건		
			20℃	150℃	40℃ / 90% RS
94 실시예 87	트림	Xav	0.41	0.93	1.18
	트림	S	0.07	0.09	0.15
	비트림	Xav	0.06	0.41	0.52
	비트림	S	0.03	0.14	0.20
95 실시예 88	트림	Xav	0.52	1.00	1.40
	트림	S	0.39	0.20	0.45
	비트림	Xav	0.05	0.54	0.46
	비트림	S	0.07	0.27	0.13
96 실시예 89	트림	Xav	0.53	1.20	1.70
	트림	S	0.36	0.40	0.75
	비트림	Xav	0.22	0.42	1.11
	비트림	S	1.3	0.22	0.88
97 TS 105	트림	<sup>(2)</sup> Xav	-15.6	-5.6	-14.7
	트림	<sup>(2)</sup> Xav	-7.3	7.0	8.5
98 TS 105 <sup>(1)</sup>	트림	<sup>(2)</sup> Xav	0.10	1.3	2.1
	트림	S	0.3	0.2	0.6

(1) 1000℃에서 연소

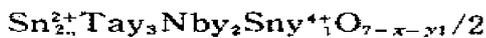
(2) 비트림 안정도는 수득되지 않음

상기 데이터로 본 발명의 피로클로르-함유 페이스트는 온도에 대한 민감성이 더욱 낮고 고온 고습 조건에 더욱 높은 내성을 갖는 저항체가 제조됨을 알 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

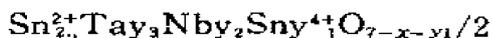
비산화성 대기하에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO<sub>2</sub> 및 SnO의 미분입자의 혼합물을 500℃이상의 온도에서 연소시킴을 특징으로 하여, 다음 일반식의 피로클로르-관련 화합물을 제조하는 방법.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.50이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 20이다.

**청구항 2**

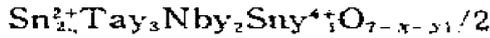
비산화성 대기하에 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>5</sub> 또는 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO<sub>2</sub> 및 SnO의 미분입자의 혼합물(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.00이고 SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며 총산화물의 20 내지 95중량%를 차지한다)을 900℃이상의 온도에서 연소시킴을 특징으로 하여, 다음 일반식의 피로클로르-관련 화합물을 함유하는 저항체용 전도층을 제조하는 방법.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.50이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 20이다.

**청구항 3**

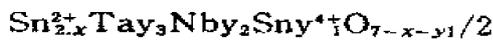
비산화성 대기하에서 다음 일반식의 피로클로르-관련 화합물 및 SnO<sub>2</sub>의 미분입자의 혼합물(여기에서, SnO<sub>2</sub>)의 함량은 혼합물의 20 내지 95중량%이다)을 연소시킴을 특징으로 하여 저항체용 전도층을 제조하는 방법.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.5이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 2이다.

**청구항 4**

a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO, SnO<sub>2</sub> 및 소결온도가 900℃ 이하인 무기결합체의 미분입자를 유기매질중에 분산시켜 분산액(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이고, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며 총 산화물의 20 내지 95중량%를 차지하고, 무기결합체의 함량은 분산액중 구체 함량의 5 내지 45중량%이다)을 형성시키고, b) 단계 a)의 분산액의 모형 박층(patterned thin layer)을 형성시키며, c) 단계 b)의 층을 건조시키고, d) 단계 c)의 건조된 층을 비산화성 대기하에서 연소시켜 유기매질 및 무기결합체의 소결 액상을 휘발시키는 연속단계를 포함하는, 다음 일반식의 피로클로르-관련 화합물-함유 저항체 부재의 제조방법.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.5이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 2이다.

**청구항 5**

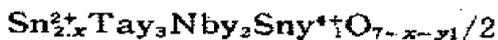
a) 상기 제2항 또는 제3항의 방법에 의해 제조된 전도층 또는 이의 혼합물 및 무기 결합체의 미분입자를 유기매질 중에 분산시켜 분산액(여기에서, 무기결합체는 분산액중 고체함량의 5 내지 45중량%로 존재한다)을 형성시키고, b) 단계 a)의 분산액의 모형 박층을 형성시키고, c) 단계 b)의 층을 건조시킨 다음, d) 단계 c)의 건조층을 비산화성 대기하에서 연소시켜 유기매질 및 무기결합체의 소결 액상을 휘발시키는 연속단계를 포함하는, 저항체 부재의 제조방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 분산액이 SnO<sub>2</sub>의 미분입자를 전도층 및 SnO<sub>2</sub> 기준으로 10 내지 90중량%의 양으로 함유하는 방법.

**청구항 7**

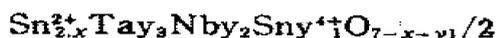
a) 다음 일반식의 피로클로르-관련 화합물 5 내지 95중량% 및 b) SnO<sub>2</sub> 95 내지 5중량%의 미분입자 혼합물을 함유하는, 전도층 제조용 조성물.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.5이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 2이다.

**청구항 8**

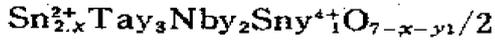
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO<sub>2</sub> 및 SnO의 미분입자의 혼합물(여기에서, 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이고, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며 총 산화물의 5 내지 95중량%를 차지한다)을 함유하는, 다음 일반식의 피로클로르-관련 화합물-함유 전도층 제조용 조성물.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 2이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.5이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 2이다.

**청구항 9**

a) 다음 일반식의 피로클로르, 피로클로르 및 SnO<sub>2</sub> 기준으로 20 내지 95중량%의 SnO<sub>2</sub> 및 무기결합체의 미분입자를 유기매질중에 분산시켜 분산액(여기에서, 무기결합체는 분산액중 고체 함량의 5 내지 45중량%로 존재한다.)을 형성시키고, b)단계 a)의 분산액의 모형 박층을 형성시키고, c) 단계 b)의 층을 건조시킨 다음, d) 단계 c)의 건조층을 비산화성 대기하에서 연소시켜 유기매질 및 무기결합체의 소결 액상을 휘발시키는 연속단계를 포함하는, 저항체 부재의 제조방법.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.5이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 20이다.

**청구항 10**

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 이의 혼합물중에서 선택된 금속 5산화물, SnO, SnO<sub>2</sub> 및 소결온도가 900℃이하인 무기결합체의 미분입자를 유기매질 중에 분산시킨 분산액(여기에서 금속 5산화물에 대한 SnO의 몰비는 1.4 내지 3.0이고, SnO<sub>2</sub>는 SnO 및 금속 5산화물의 화학양론적 과량으로 존재하며 총 산화물의 20 내지 95중량%를 차지한다)을 함유하는, 스크린-인쇄용 후막저항체 조성물.

**청구항 11**

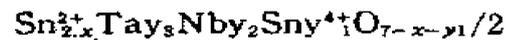
제2항 또는 제3항의 방법에 의해 제조된 전도층 또는 이의 혼합물 및 무기결합체의 미분입자를 유기매질중에 분산시킨 분산액(여기에서, 무기결합체는 분산액중 고체 함량의 5 내지 45중량%로 존재한다)을 함유하는, 스크린-인쇄용 후막 저항체 조성물.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 분산액이 또한 SnO<sub>2</sub> 미분입자를 전도층 및 SnO<sub>2</sub> 기준으로 10 내지 90중량%이 양으로 함유하는 스크린-인쇄용 조성물.

**청구항 13**

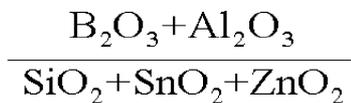
다음 일반식의 피로클로르, 피로클로르 및 SnO<sub>2</sub> 기준으로 20 내지 95중량%의 SnO<sub>2</sub> 및 무기결합체의 미분입자의 혼합물을 유기매질중에 분산시킨 분산액(여기에서, 무기결합체는 분산액중 고체 함량의 5 내지 45중량%로 존재한다)을 함유하는, 스크린-인쇄용 후막저항체 조성물.



상기식에서, X는 0 내지 0.55이고, Y<sub>3</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>2</sub>는 0 내지 20이고, Y<sub>1</sub>은 0 내지 0.5이고, Y<sub>1</sub>+Y<sub>2</sub>+Y<sub>3</sub>는 20이다.

**청구항 14**

제 10항에 있어서, 무기결합체가, 10 내지 50몰%의 SiO<sub>2</sub>, 20 내지 60몰%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 내지 35몰%의 BaO, 0 내지 20몰%의 CaO, 0 내지 15몰%의 MgO, 0 내지 15몰%의 NiO, 0 내지 15몰%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 내지 5몰%의 SnO<sub>2</sub>, 0 내지 7몰%의 ZrO 및 0 내지, 5몰%의 금속 플루오라이드(여기에서, 금속은 알카리



금속, 알카리 토금속 및 니켈중에서 선택된다)를 함유하며, 0.8 내지 4이고 BaO, CaO, MgO, NiO 및 CaF<sub>2</sub>의 총 함량이 15 내지 50몰%이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 및 ZrO<sub>2</sub>의 총 함량이 50 내지 85몰%인, Bi-, cd- 및 pb-비함유 프리트인 스크린-인쇄용 조성물.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 금속 플루오라이드(여기에서, 금속은 알카리금속, 알카리토금속 및 니켈중에서 선택된다)의 미분입자를 결합체 고체 기준으로 0 내지 5중량%로 함유하는, 스크린-인쇄용 조성물.

**청구항 16**

비산화성 대기하에서 건조시키고 연소시켜 유기매질 및 무기 결합체의 소결 액상을 휘발시킨 제10항 내지 제15항의 조성물중의 어느 하나 또는 이의 혼합물의 분산액의 모형 박층을 포함하는 저항체.

**청구항 17**

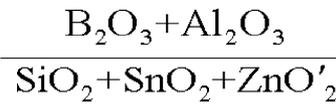
비산화성 대기하 500 내지 1100℃에서 연소시킨 제7항의 조성물의 미분입자를 함유하는, 후막 저항체 제조용 전도층.

**청구항 18**

비산화성 대기하 500 내지 1100℃에서 연소시킨 제8항의 조성물의 미분입자를 함유하는, 후막 저항체 제조용 전도층.

**청구항 19**

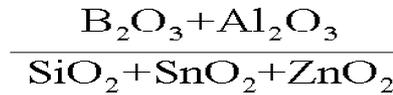
제11항에 있어서, 무기결합체가, 10 내지 50몰%의 SiO<sub>2</sub>, 20 내지 60몰%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 내지 35몰%의 BaO, 0 내지 20몰%의 CaO, 0내지 15몰%의 MgO, 0 내지 15몰%의 NiO, 0 내지 15몰%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 내지 5 몰%의 SnO<sub>2</sub>, 0 내지 7몰%의 ZrO<sub>2</sub> 및 0 내지 5몰%의 금속 플루오라이드(여기에서, 금속은 알카리



금속, 알칼리 토금속 및 니켈중에서 선택된다)를 함유하며, 0.8 내지 4이고 BaO, CaO, MgO, NiO 및 CaF<sub>2</sub>의 총 함량이 15 내지 50몰%이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>의 총 함량이 50 내지 85몰%인, Bi-, cd- 및 pb-비함유 프린트인 스크린-인쇄용 조성물.

**청구항 20**

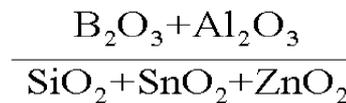
제12항에 있어서, 무기결합제가, 10 내지 50몰%의 SiO<sub>2</sub>, 20 내지 60몰%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 내지 35몰%의 BaO, 0 내지 20몰%의 CaO, 0 내지 15몰%의 MgO, 0 내지 15몰%의 NiO, 0 내지 15몰%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 내지 5몰%의 SnO<sub>2</sub>, 0 내지 7몰%의 ZrO<sub>2</sub> 및 0 내지 5몰%의 금속 플루오라이드(여기에서, 금속은 알칼리 금



속, 알칼리 토금속 및 니켈중에서 선택된다)를 함유하며, 0.8 내지 4이고 BaO, CaO, MgO, NiO 및 CaF<sub>2</sub>의 총 함량이 15 내지 50몰%이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>의 총 함량이 50 내지 85몰%인, Bi-, cd- 및 pb-비함유 프린트인 스크린-인쇄용 조성물.

**청구항 21**

제13항에 있어서, 무기결합제가, 10 내지 50몰%의 SiO<sub>2</sub>, 20 내지 60몰%의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 내지 35몰%의 BaO, 0 내지 20몰%의 CaO, 0 내지 15몰%의 MgO, 0 내지 15몰%의 NiO, 0 내지 15몰%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 내지 5몰%의 SnO<sub>2</sub>, 0 내지 7몰%의 ZrO<sub>2</sub> 및 0 내지 5몰%의 금속 플루오라이드(여기에서, 금속은 알칼리 금



속, 알칼리 토금속 및 니켈중에서 선택된다)를 함유하며, 0.8 내지 4이고 BaO, CaO, MgO, NiO 및 CaF<sub>2</sub>의 총 함량이 15 내지 50몰%이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>의 총 함량이 50 내지 85몰%인, Bi-, cd- 및 pb-비함유 프린트인 스크린-인쇄용 조성물.