

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01C 7/00(45) 공고일자 1997년07월05일
(11) 공고번호 97-010985

(21) 출원번호	특1990-0018682	(65) 공개번호	특1991-0013307
(22) 출원일자	1990년11월17일	(43) 공개일자	1991년07월31일

(30) 우선권주장	P39 41 283.0 1989년12월14일 독일(DE) 베.체.헤레우스 게엠베하 안드레아스 바우만 · 크리스티안 헐슈 독일연방공화국, 6450 하나우 암.마인, 헤레우스슈트라쎄 12-14
------------	---

(72) 발명자
 한스-게오르그 볼크하르트
 독일연방공화국, 6000 후랑크후르트 60, 랑엔벨그슈트라쎄 24
 후리더 고라
 독일연방공화국, 8750 아샤펜불그, 프랑크-슈트라쎄 18
 칼-하인즈 굴드너르
 독일연방공화국, 8750 아샤펜불그, 하나우어슈트라쎄 4
 울겐 데호우스트
 독일연방공화국, 6450 하나우 9, 크로첸불거슈트라쎄 9
 크리스티나 모데스
 독일연방공화국, 6100 다틴슈타트, 후로토우슈트라쎄 23
 요아힘 슈미트
 독일연방공화국, 6450 하나우 1, 후리드벨거슈트라쎄 15
 라이너 키아멜
 독일연방공화국, 7400 튜빙엔, 셰프슈트라쎄 27
 시빌레 캠러-삭크
 독일연방공화국, 7400 튜빙엔, 몰트케슈트라쎄 10
 김태원

(74) 대리인

심사관 : 임영섭 (책자공보 제5100호)(54) 저항재료 및 이것의 이용방법**요약**

내용없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

저항재료 및 이것의 이용방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 온도 t [°C]에서의 저항과 0°C에서의 저항으로부터의 비, R_t/R_0 에 의하여 표현된 저항의 종속관계를 표시함.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 동과 루세늄을 함유하는 산화물과 유리원료를 함유하는 저항재료와 이것의 이용방법에 관한 것이다.

M 이온 및/또는 동, M'가 비스마스 또는 적어도 1/2의 비스마스+1/2까지의 카드뮴, 연, 이트륨, 타륨, 인듐 및/또는 회유금속으로 된 하나의 혼합물 그리고 M'가 루세늄, 이리듐 및/또는 적어도 3/4의 루세늄 및/또는 이리듐과 그리고 1/4까지의 백금 및/또는 티탄 및/또는 로듐으로부터 된 혼합물을 의미하는 곳에서 일반식 $M_xM'_2-M'_2O_{7-z}$ 의 파이로크롬과 유사한 결정구조를 가지는 전기전도가 가능한 상으로서 다종의 (polynaere) 산화물을 포함하는 전기 저항재료들은 독일공보 제24 03 667호에 기술되어 있다. 5-90%의 양에서 이 전기 저항재료들은 유리원료들 또는 다른 적합한 무기결합체들과

함께 저항재료들의 고체재료 분량을 형성하여, 이 저항재료들은 압축할 수 있게 하기 위하여 그밖에 예를들면 터피네올중에 에틸셀루로즈의 용액으로 된 액상의 유기담체를 포함한다. 약 650-950°C에서 예를들면 알루미늄옥사이드로부터 된 전매질의 기질에 저항재료의 태움에 의하여 특히 낮은 비저항을 가지며 그리고 온도에의 비저항의 평평한 응답을 가지는 저항들이 제조되게 한다.

유럽특허 제110 167호에는 큰 비표면적을 가지며 +25°C로부터 +125°C까지의 범위에서 저항의 온도계수들에 대한 비교적 작은 값들을 가지는 저항들에 적합하며 M=카드뮴, 동, 연, 인듐, 가도리늄 및/또는 은 그리고 B=루세늄 및/또는 이리듐을 가지는 일반식 $Bi_{2-x}M_xB_2O_{7-z}$ 의 파이로크를 화학물들의 제조방법에 관한 것이다.

독일 특허출원 제P 39 14 844.0호에는 M=동 및/또는 은, M'=칼슘, 스트론튬 및/또는 바륨을 가지는 일반식 $M_xM'_y(Pb,Bi)_{2-x-y}Ru_{207-z}$ 의 산화물을 포함하는 저항재료들이 공지되어 있다. 이 저항재료들로부터 제조된 저항층들은 낮은 온도계수들에 의하여 그리고 +25°C로부터 +125°C까지의 범위에서 저항의 온도계수들과 -55°C로부터 +25°C까지의 범위에 있는 저항의 온도계수들 사이의 다만 근소한 차이에 의하여 뛰어나고 있다.

비교적 높은 표면고유저항의 경우에 저항의 높은 온도계수들을 가지는 후층-저항요소들의 제조를 위하여 처음에 특징지워진 종류의 공기중에서 태울 수 있는 저항재료를 발견하는 것이 본 발명의 과제이다.

이 과제의 해결을 나타내는 저항재료는 본 발명에 따라서 산화물이 $CaCu_3Ru_4O_{12}$ 및/또는 $LaCu_3Ru_4O_{12}$ 로부터 되어 있는 것에 의하여 특징지워진다.

저항재료가 5-90중량%, 바람직하게는 10-50중량%의 산화물 그리고 10-95중량%, 바람직하게는 50-90중량%의 유리원료로부터 되어 있다면 이 저항재료는 특히 좋은 것으로 입증되었다.

페로우스키트와 유사한 결정구조를 가지는 산화물들 $CaCu_3Ru_4O_{12}$ 및 $LaCu_3Ru_4O_{12}$ 는 Journal of Solid State Chemistry, 33, 357-261(1980)으로부터 공지된 바와 같이 산화동 및 루세늄옥사이드로 칼슘카보네이트 내지 란탄옥사이드의 치환에 의하여 제조되어질 수 있다.

이 저항재료는 유리원료로서 상기의 목적에 대하여 통상적인 유리원료의 각각을 포함할 수 있다. 레드 알루미노실리케이트-유리원료 또는 레드 알루미노보로실리케이트-유리원료와 함께 산화물 $CaCu_3Ru_4O_{12}$ 및/또는 $LaCu_3Ru_4O_{12}$ 를 포함하는 하나의 저항재료가 특히 유리한 것으로 나타났다.

저항재료는 고체재료 이외에 대개 또 액상의 담체로서 유기매질을 포함하며 이때에 약 65-85%의 고체재료로서 포함하는 페이스트가 존재하게 되며, 이 페이스트는 예를들면 스크린 가압법에서 전매질 기질로 만들어질 수 있다. 액상의 담체는 이것의 통상적으로 저항 페이스트에 대하여 사용되는 것과 같이 대개 예를들면 터피네올 또는 부치카비롤(부칠다이그리콜아세테이트)과 같은 유기용제중에 예를들면 아크릴수지 또는 에칠셀룰로즈로 된 유리폴리머의 용액으로부터 되어 있다.

저항 페이스트들은 공지된 방법으로 이들을 형성하는 성분들의 혼합에 의하여 제조된다. 예를들면 알루미늄옥사이드로 되어 있는 기질에의 페이스트의 가압후 그리고 용제의 증발에 의한 페이스트의 건조후에 가압된 기질은 공기에서 약 700-900°C에서 태워진다.

본 발명에 따르는 저항재료로부터 만들어진 저항층들은 저항의 높은 정의 온도계수들에 의하여 뛰어나고 있다. 정사각형당 약 10-500오옴(10-500ohm/Quadrat)의 표면고유저항의 경우에 이들은 +25°C로부터 +125°C의 범위에서 1000ppm/K보다 더 큰 저항의 온도계수를 갖는다.

그래서 이 저항재료는 특히 온도측정을 위한 센서들에 있어서 온도에 의존하는 저항층들의 제조를 위하여 적합하다.

더 상세한 설명을 위하여 다음의 예들에서는 저항 페이스트로서 존재하는 본 발명에 따르는 저항재료들의 제조 및 상기의 페이스트로부터 저항층들의 제조가 기술되어진다.

알루미늄옥사이드-기질에로의 페이스트의 태움에 의하여 얻어진 저항층들의 층두께 $d[\mu m]$, 표면고유저항 $R_f [\Omega/?]$ 그리고 +25°C로부터 +125°C까지의 범위에서의 저항의 온도계수 $HTCR[ppm/K]('Hot Temperature Coefficient of Resistance')$ 가 제시된다.

예 1

3-6마이크로메터의 평균 입자크기를 가지며, 22.2중량%의 $CaCu_3Ru_4O_{12}$ 와 그리고 62중량%의 PbO , 29중량%의 SiO_2 , 6중량%의 Al_2O_3 그리고 3중량%의 CdO 로 된 유리원료의 77.8중량%와 그리고 터피네올중의 에칠셀루로즈의 5% 용액으로부터 된 혼합물이 하나의 룰링체어에서 3 : 1의 비율로 페이스트에 가공되어진다. 이 페이스트는 특수강-스크린(200메쉬)을 통하여 $50 \times 50 \times 0.63$ 밀리메터 크기의 Al_2O_3 -기질로 놀려지고, 10분간 150°C에서 공기에서 건조되고 그리고 다음에 연속로에서 850°C에서 10분 동안 태워졌다(로중의 체재시간 1시간).

건조된 층들의 두께, 25마이크로메터의 건조된 층들의 두께에 관련하는 표면고유저항 그리고 그렇게 제조된 저항층들의 저항의 온도계수가 표에 제시된다.

표 2

3-6마이크로메터의 평균 입자크기를 가지며, 22.2중량%의 $LaCu_3Ru_4O_{12}$ 와 그리고 62중량%의 PbO , 29중량%의 SiO_2 , 6중량%의 Al_2O_3 그리고 3중량%의 CdO 로 된 유리원료의 77.8중량%와 그리고 터피네올중의 에칠셀루로즈의 5% 용액으로부터 된 혼합물이 하나의 룰링체어에서 3 : 1의 비율로 페이스트에 가공되어진다. 페이스트는 특수강-스크린(200메쉬)을 통하여 $50 \times 50 \times 0.63$ 밀리메터 크기의 Al_2O_3 -기질로

눌려지고, 10분간 150°C에서 공기에서 건조되고 그리고 다음에 연속로에서 850°C에서 10분 동안 태워졌다(로중의 체재시간 1시간).

건조된 층들의 두께, 25마이크로메터의 건조된 층들의 두께에 관련하는 표면고유저항 그리고 그렇게 제조된 저항층들의 저항의 온도계수가 표에 제시되었다.

표 3

3-6마이크로메터의 평균 입자크기를 가지며, 22.2중량%의 $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 와 그리고 49.5중량%의 PbO , 34중량%의 SiO_2 , 8.4중량%의 B_2O_3 , 3.1중량%의 Al_2O_3 그리고 5중량%의 CdO 로 된 유리원료의 77.8중량%와 그리고 터피네올중의 에칠텔루로즈의 5% 용액으로부터 된 혼합물이 하나의 룰링체어에서 3 : 1의 비율로 페이스트에 가공되어진다. 이 페이스트는 특수강-스크린(200메쉬)을 통하여 $50 \times 50 \times 0.63$ 밀리메터 크기의 Al_2O_3 -기질로 눌려지고, 10분간 150°C에서 공기에서 건조되고 그리고 다음에 연속로에서 850°C에서 10분 동안 태워졌다(로중의 체재시간 1시간).

건조된 층들의 두께, 25마이크로메터의 건조된 층들의 두께에 관련하는 표면고유저항 그리고 그렇게 제조된 저항층들의 저항의 온도계수가 표에 제시되었다.

예 3에 의하여 제조된 저항층들의 전기저항의 온도거동을 특징화하기 위하여, 0°C로부터 180°C까지의 범위에 있는 저항이 0.1mA의 전류를 사용하면서 정하여졌다. 온도 $t[\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 에서의 저항과 0°C에서의 저항의 비 R_t/R_0 에 의하면 표현된 저항의 종속성이 도면에 표시되었다.

표

예	산화물/유리[중량-부분]	$d[\mu\text{m}]$	$R[\Omega/\square]$	HTCR[ppm/K]
1	22.2/77.8	24	64.6	2247
2	22.2/77.8	24	179	2154
3	22.2/77.8	28	353	1530

(57) 청구의 범위

청구항 1

저장재료에 있어서, 저장재료는 10 내지 95% 유리원료와 그 나머지는 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 및 $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 로 된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 산화물로 되어 있으며, 상기 유리원료는 레드 알루미노실리케이트 유리원료와 레드 알루미노보로실리케이트 유리원료로 되어 있으며 상기 재료는 10 내지 500오옴/□의 쉬트 저항에서 25°C와 125°C 사이의 범위에서 1000ppm/K 보다 더 큰 저항의 온도계수를 가지는 것을 특징으로 하는 저항재료.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 이 저항재료는 10-50%의 산화물과 50-90중량%의 유리원료로 되어 있는 것을 특징으로 하는 저항 재료.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 이 저항재료는 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 및 상기한 적어도 하나의 유리원료로 되어 있는 것을 특징으로 하는 저항재료.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 이 저항재료는 $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 및 상기한 적어도 하나의 유리원료로 되어 있는 것을 특징으로 하는 저항재료.

청구항 5

온도측정을 위한 센서에 있어서, 이 센서는 10 내지 95중량%의 유리원료와 나머지는 $\text{CaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 및 $\text{LaCu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$ 로 된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 산화물로 되어 있는 저항재료를 가열하는 것에 의하여 제조된 온도의존성의 저항필름을 가지며, 상기 유리원료는 레드 알루미노실리케이트 유리원료 및 레드 알루미노보로실리케이트 유리원료로 된 그룹으로부터 선택되며, 상기 필름은 10-500오옴/□의 쉬트 저항에서 25°C와 125°C 사이의 범위에서 1000ppm/K 보다 더 큰 저항의 온도계수를 가지는 것을 특징으로 하는 센서.

도면

도면1

