



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년04월25일
(11) 등록번호 10-1258329
(24) 등록일자 2013년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 8/02 (2006.01) C03C 8/22 (2006.01)
H01B 1/14 (2006.01) H01C 17/065 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7025884
(22) 출원일자(국제) 2009년04월17일
심사청구일자 2010년11월18일
(85) 번역문제출일자 2010년11월18일
(65) 공개번호 10-2010-0134768
(43) 공개일자 2010년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/040967
(87) 국제공개번호 WO 2009/129468
국제공개일자 2009년10월22일
(30) 우선권주장
61/046,268 2008년04월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US05474711 A*

EP0548865 A

US5534194 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 Cu-함유 유리 프럿을 사용하는 저항 조성물

(57) 요약

본 발명은 산화루테늄 및/또는 폴리너리(polynary) 산화루테늄을 전도성 성분으로서 사용하고, Cu 함유 유리 프럿을 사용하는 조성물에 관한 것이다.

(72) 발명자

오가타, 유코

일본 3211264 우츠노미야-시 나카이마이즈미
5-18-8-803

라브란슈, 마크, 에이치.

미국 27514 노스 캐롤리나주 채플 힐 미코 로드
1500

행, 케네스, 위렌

미국 27278 노스 캐롤리나주 힐스보로 스티플頓 코
트 9

특허청구의 범위

청구항 1

유기 비히클 내에 분산된 저항 조성물을 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물로서,

상기 저항 조성물은

- (a) 산화루테늄 및 루테늄 파이로클로어 산화물(ruthenium pyrochlore oxide)을 포함하는 전도성 조성물, 및
- (b) 적어도 제1 유리 프릿 및 제2 유리 프릿을 포함하고,

상기 제1 유리 프릿은 구리를 포함하며,

상기 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로, 상기 제1 유리 프릿은 (i) 5 내지 15 중량%의 B_2O_3 , (ii) 40 내지 55 중량%의 SiO_2 , (iii) BaO , CaO , ZnO , SrO 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 15 내지 35 중량%의 산화물을 포함하고; (iv) 상기 구리는 2 내지 8 중량%의 CuO 이고, (v) Ta_2O_5 는 2 내지 8 중량%이고, (vi) Na_2O , K_2O , Li_2O 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물이 1 내지 8 중량%이고, 상기 제1 유리 프릿은 추가로 (vii) 0 내지 6 중량%의 ZrO_2 및 (viii) 0 내지 8 중량%의 Al_2O_3 을 포함할 수 있는,

후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 2

유기 비히클 내에 분산된 저항 조성물을 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물로서,

상기 저항 조성물은

- (a) 산화루테늄 및 루테늄 파이로클로어 산화물(ruthenium pyrochlore oxide)을 포함하는 전도성 조성물, 및
- (b) 적어도 제1 유리 프릿 및 제2 유리 프릿을 포함하고,

상기 제1 유리 프릿은 구리를 포함하며,

상기 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로, 상기 제1 유리 프릿은 (i) 5 내지 36 중량%의 B_2O_3 , (ii) 23 내지 54 중량%의 SiO_2 , (iii) 6 내지 54 중량%의 BaO , CaO , 2 내지 13 중량%의 ZnO , 0.5 내지 5.0 중량%의 SrO , 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물을 포함하고; (iv) 상기 구리는 1 내지 9 중량%의 CuO 이고, (v) Ta_2O_5 는 0.3 내지 7 중량%이며; 상기 제1 유리 프릿은 (vi) 0.5 내지 6.0 중량%의 Na_2O , 0.3 내지 8.0 중량%의 K_2O , Li_2O 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물, 및 (vii) 2 내지 7 중량%의 Al_2O_3 을 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화루테늄은 평균 비표면적이 $15 m^2/g$ 초파인 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 루테늄 파이로클로어 산화물은 납 루테늄 파이로클로어 산화물인 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 유리 프릿은, 상기 후막 저항 페이스트 조성물의 중량을 기준으로, 상기 후막 저항 페이스트 조성물의 8 중량% 내지 20 중량%로 포함되는 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 6

유기 비히클 내에 분산된 저항 조성물을 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물로서,

상기 저항 조성물은

(a) 산화루테늄을 포함하고, 추가로 루테늄 파이로클로어 산화물을 포함할 수 있는 전도성 조성물, 및

(b) 적어도 제1 유리 프릿 및 제2 유리 프릿을 포함하고,

상기 제1 유리 프릿은 구리를 포함하며,

상기 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로, 상기 제1 유리 프릿은 (i) 5 내지 15 중량%의 B_2O_3 , (ii) 40 내지 55 중량%의 SiO_2 , (iii) BaO , CaO , ZnO , SrO 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 15 내지 35 중량%의 산화물을 포함하고; (iv) 상기 구리는 2 내지 8 중량%의 CuO 이고, (v) Ta_2O_5 는 2 내지 8 중량%이고, (vi) Na_2O , K_2O , Li_2O 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물이 1 내지 8 중량%이고, 상기 제1 유리 프릿은 추가로 (vii) 0 내지 6 중량%의 ZrO_2 및 (viii) 0 내지 8 중량%의 Al_2O_3 을 포함할 수 있는,

후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 7

유기 비히클 내에 분산된 저항 조성물을 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물로서,

상기 저항 조성물은

(a) 산화루테늄을 포함하고, 추가로 루테늄 파이로클로어 산화물을 포함할 수 있는 전도성 조성물, 및

(b) 적어도 제1 유리 프릿 및 제2 유리 프릿을 포함하고,

상기 제1 유리 프릿은 구리를 포함하며,

상기 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로, 상기 제1 유리 프릿은 (i) 5 내지 36 중량%의 B_2O_3 , (ii) 23 내지 54 중량%의 SiO_2 , (iii) 6 내지 54 중량%의 BaO , CaO , 2 내지 13 중량%의 ZnO , 0.5 내지 5.0 중량%의 SrO , 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물을 포함하며; (iv) 상기 구리는 1 내지 9 중량%의 CuO 이고, (v) Ta_2O_5 는 0.3 내지 7 중량%이며; 상기 제1 유리 프릿은 (vi) 0.5 내지 6.0 중량%의 Na_2O , 0.3 내지 8.0 중량%의 K_2O , Li_2O 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물, (vii) 2 내지 7 중량%의 Al_2O_3 를 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 산화루테늄은 평균 비표면적이 $15 m^2/g$ 초파인 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 제1 유리 프릿은, 상기 후막 저항 페이스트 조성물의 중량을 기준으로, 상기 후막 저항 페이스트 조성물의 8 중량% 내지 20 중량%로 포함되는 후막 저항 페이스트 조성물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 후막 저항기를 제조하기에 유용한 조성물, 및 구체적으로는 전도성 성분으로서 산화루테늄 및/또는 폴리너리(polynary) 산화루테늄을 사용하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 후막 저항기 전기 부품, 후막 하이브리드 회로 등에 널리 사용되는 후막 저항 조성물은, 절연성 기판의 표면에 형성된 도체 패턴 또는 전극 상에 조성물을 인쇄하고 이어서 이 인쇄물(print)을 거의 850°C의 온도에서 소성시킴으로써 저항기 후막을 제조하는 조성물이다.

[0003] 후막 저항 조성물은 전도성 성분 및 무기 결합제를 유기 매질(비히클) 내에 분산시킴으로써 제조된다. 전도성 성분은 후막 저항기의 전기 특성을 결정하는 역할을 하며, 이러한 성분으로서 산화루테늄이 사용될 수 있다. 무기 결합제는 유리를 포함하며, 후막을 일체적으로 유지하여 이 후막을 기재에 결합시키는 기능을 갖는다. 유기 매질은 조성물의 적용 특성, 특히 리올로지(rheology)에 영향을 주는 분산 매질이다.

[0004] 루테늄 가격의 최근 증가로 인해 더 낮은 함량의 루테늄 조성물이 바람직한 것으로 되어 왔다. 한 가지 접근법은 더 높은 표면적의 산화루테륨을 사용함으로써 조성물에 필요한 루테늄의 양을 감소시키는 것인데, 그러나 이는 저항 온도 계수(temperature coefficients of resistance, TCR)가 더 큰 음수(negative)가 되게 한다. 때때로, TCR은 허용가능한 범위 - 특히, 10 Kohm 내지 1 Mohm의 시트 저항률 범위 - 를 초과한다. 후막 저항 조성물은 양(positive)의 TCR을 유지하면서 낮은 루테륨 함량을 갖는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은, 전도성 성분으로서 0 내지 8 중량%의 산화루테늄 - 평균 비표면적이 15 m²/g 초과, 또는 다른 실시 형태에서는 20 내지 30 m²/g 임 - 의 분리된 고형물(divided solid) 및 5 내지 25%의 루테늄 파이로클로어 산화물(ruthenium pyrochlore oxide)과, 무기 결합제로서 20 내지 60 중량%의 유리 혼합물을 함유하는 후막 저항 조성물을 제공한다.

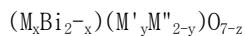
[0006] 본 발명은 유기 비히클 내에 분산된 저항 조성물을 포함하는 후막 저항 페이스트 조성물을 제공하며, 상기 저항 조성물은 (a) 산화루테늄 및 루테늄 파이로클로어 산화물을 포함하는 전도성 조성물; 및 (b) 적어도 제1 유리 프릿 및 제2 유리 프릿을 포함하며, 여기서 상기 제1 유리 프릿은 구리를 포함한다. 루테늄 파이로클로어 산화물은 본 발명의 실시 형태에 포함될 수도 있고 또는 포함되지 않을 수도 있다. 후막 저항 페이스트 조성물은 평균 비표면적이 약 15 m²/g 초과인 산화루테늄을 가질 수 있다. 본 발명의 실시 형태들에서, 후막 저항 페이스트 조성물은 납 루테늄 파이로클로어 산화물인 루테늄 파이로클로어 산화물을 갖는다.

[0007] 본 발명은 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 8 중량%의 CuO를 포함하는 제1 유리 프릿을 제공한다. 다른 실시 형태에서, 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로, 제1 유리 프릿은 (i) 5 내지 15 중량%의 B₂O₃, (ii) 40 내지 55 중량%의 SiO₂, (iii) BaO, CaO, ZnO, SrO 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 15 내지 35 중량%의 산화물을 포함하고; (iv) 상기 구리는 2 내지 8 중량%의 CuO이고, (v) Ta₂O₅는 2 내지 8 중량%이고, (vi) Na₂O, K₂O, Li₂O 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물이 1 내지 8 중량%이고, 상기 유리 프릿은 선택적으로 (vii) 0 내지 6 중량%의 ZrO₂ 및 (viii) 0 내지 8 중량%의 Al₂O₃ 중임의 것을 포함한다. 본 발명에서, 제1 유리 프릿은, 상기 후막 저항 페이스트 조성물의 중량을 기준으로, 후막 저항 페이스트 조성물의 약 8 중량% 내지 약 20 중량%로 포함된다.

[0008] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 본 발명에 따른 후막 저항 페이스트 조성물은 (구리 함유) 제1 유리 프릿을 가지며; 상기 제1 유리 프릿의 중량을 기준으로, 상기 제1 유리 프릿은 (i) 5 내지 36 중량%의 B₂O₃, (ii) 23 내지 54 중량%의 SiO₂, (iii) 6 내지 54 중량%의 BaO, CaO, 2 내지 13 중량%의 ZnO, 0.5 내지 5.0 중량%의 SrO, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물을 포함하고; (iv) 상기 구리는 1 내지 9 중량%의 CuO이고, (v) Ta₂O₅는 0.3 내지 7 중량%이고, 상기 제1 유리 프릿은 (vi) 0.5 내지 6.0 중량%의 Na₂O, 0.3 내지 8.0 중량%의 K₂O, Li₂O 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산화물, 및 (vi) 2 내지 7 중량%의 Al₂O₃를 포함한다.

[0009] 본 발명의 후막 저항 조성물은 전도성 성분으로서 산화루테늄에 더하여 루테늄 파이로클로어 산화물을 함유할

수 있다. 루테늄 파이로클로어 산화물은 파이로클로어 산화물의 종류로, 이는 하기 화학식으로 표현되는, Ru^{4+} , Ir^{4+} 또는 이들의 혼합물의 다성분 화합물이다:



[0011] (여기서,

[0012] M은 이트륨, 텔륨, 인듐, 카드뮴, 납, 구리 및 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0013] M'는 백금, 티타늄, 크롬, 로듐 및 안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0014] M''는 루테늄, 이리듐 또는 이들의 혼합물이고,

[0015] x는 0내지 2를 나타내며, 단 x는 1가 구리에 대해서는 1 이하이고,

[0016] y는 0 내지 0.5를 나타내며, 단 M'가 로듐이거나 또는 백금, 티타늄, 크롬, 로듐 및 안티몬 중 둘 이상일 때, y는 0 내지 1을 나타내고,

[0017] z는 0 내지 1을 나타내며, 단 M이 2가 납 또는 카드뮴일 때, z는 적어도 약 $x/2$ 와 같음).

[0018] 공히 양도되고 특허 기한이 만료된 보우차드(Bouchard)의 미국 특허 제3,583,931호는 전기 전도성 비스무트 루테늄 산화물, 비스무트 이리듐 산화물, 치환된 그러한 비스무트-함유 산화물을 개시하는데, 이들 모두는 파이로클로어-관련 결정 구조이다.

[0019] 바람직한 루테늄 파이로클로어 산화물은 납 루테네이트 ($\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$)이다. 이러한 화합물은 순수한 형태로 용이하게 얻어지며, 유리 결합제에 의해 유해한 영향을 받지 않으며, 상대적으로 작은 TCR을 가지며, 공기 중에서 약 1000°C로 가열될 때에도 안정하며, 환원성 분위기에서도 상대적으로 안정하다. 다른 파이로클로어, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.20}$ 및 $\text{CdBiRu}_2\text{O}_{6.5}$ 가 또한 사용될 수 있다. 상기에 언급된 화합물에서, 본 발명에 따른 모든 파이로클로어 화합물에 대하여 $y = 0$ 이다.

[0020] 본 발명에서, 루테늄 파이로클로어 산화물은 미세하게 분리(finely divided)될 수 있지만, 그의 비표면적에 관하여 제한은 없다.

[0021] 유리 혼합물이 결합제에 사용될 수 있는데, 이는 전도성 분말을 함께 소결시킨다. 표 I은 본 발명의 저항기에 사용되는 유리의 조성물을 포함한다. 저항 조성물은 5 내지 12%의 유리 A로서 열거된 브릿, 8 내지 25%의 유리 B, 12 내지 25%의 유리 C, 및 8 내지 20%의 유리 D를 포함할 수 있다. 본 발명에서, 유리 D는 본 발명에 개시된 저항 조성물에서 더 큰 양수(positive)의 TCR을 제공한다.

[0022] [표 I]

	유리 A	유리 B	유리 C	유리 D	유리 E
Al_2O_3	14.00	3.15	1.90	2.84	2.59
B_2O_3	7.50	3.08		5.82	2.96
BaO				7.32	
CaO	21.50				
CuO		2.76		5.70	
FeO	0.25				
K_2O	0.25				
K_2O			1.50		
MgO	1.00				
Na_2O	0.25		4.93		
PbO		58.90	65.00		62.5841
SiO_2	55.00	29.52	33.10	51.65	29.13
SrO				3.30	
Ta_2O_5	0.25			5.28	
TiO_2					
ZnO		2.59		11.66	2.74

[0023] 저항 조성물은 0 내지 1%의 산화은 분말, 0 내지 10%의 규산지르코늄 분말, 및 0 내지 3 %의 오산화니오븀 분말을 추가로 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 상기 무기 고형물은 유기 매질 또는 비히클에 분산되어 인쇄가능한 조성물 페이스트를 형성하게 된다.

[0026]

상기 무기 고형물은 유기 비히클 내로 분산되어 기재 상에 상기 조성물을 스크린 인쇄할 수 있게 한다. 임의의 불활성 액체가 비히클로서 사용될 수 있다. 물 또는 다양한 유기 액체 중 하나가 사용될 수 있으며, 물 또는 각각의 액체는 중점제 및/또는 안정제 및/또는 다른 통상의 첨가제를 함유할 수도 있거나 또는 함유하지 않을 수도 있다. 사용가능한 유기 액체의 예는 지방족 알코올, 그러한 알코올의 에스테르 (예컨대, 아세테이트 및 프로피오네이트), 테르피네올 또는 송근유(pine root oil)와 같은 테르펜, 및 용매 (예컨대, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르 및 송근유) 중 수지 (예컨대, 에틸 셀룰로오스 또는 저급 알코올의 폴리메타크릴레이트)의 용액이다. 비히클에는 또한 기재에의 적용 후 신속한 고화를 촉진시키기 위한 휘발성 액체가 혼입될 수 있다. 대안적으로, 비히클은 그러한 휘발성 액체들로 구성될 수 있다. 본 발명의 실시 형태에서, 비히클은 에틸 셀룰로오스 및 베타-테르피네올을 기재로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027]

본 발명자들은 놀랍게도 Cu-함유 유리가 양의 저항 온도 계수(TCR)를 유지하는 데 매우 유용함을 발견하였다. 이는, 본 발명에 따라, 전도성 산화루테늄의 표면적을 증가시켜 저항 조성물에 필요한 루테늄의 양을 감소시키는 경우, TCR이 원하는 범위로 유지될 수 있게 한다.

[0028]

루테늄 파이로클로어 산화물은, 유기 매질을 함유하는 조성물의 총 중량을 기준으로, 0 내지 20 중량% 또는 0 내지 15 중량%의 비율로 사용될 수 있다. 루테늄 파이로클로어 산화물의 양을 무기 고형물의 총 함량을 기준으로 한다면, 이 비율은 0 내지 30 중량% 또는 0 내지 25 중량%일 수 있다.

[0029]

본 발명의 후막 저항 조성물 내의 무기 결합제는 후막 저항 조성물에 사용하기에 적합한 다양한 유리로부터 선택될 수 있다. 그들에는 규산납 유리 및 봉규산납 유리가 포함된다.

[0030]

본 발명에서 무기 결합제로서 사용될 수 있는 유리에 대한 제형의 예는 표 1에 나타나 있다. 이 표에 열거된 유리의 예는 통상의 제조 방법으로 제조될 수 있다. 본 기술 분야에 잘 알려진 바와 같이, 용융물이 완전히 액체로 되고 어떠한 기체도 발생되지 않게 될 때까지 피크 온도로 가열을 수행한다. 본 발명에서, 피크 온도는 1100°C 내지 1500°C, 보통 1200°C 내지 1400°C의 범위이다. 이어서, 급랭(quenching)시키기 위해, 용융물을 전형적으로 저온 벨트 상으로 또는 저온 유수 내로 붓는다. 이어서, 필요하다면, 생성물을 밀링(milling)하여 그 입자 크기를 축소시킨다.

[0031]

더 구체적으로는, 이들 유리는 전기가열식 탄화규소 소성로(furnace) 내의 백금 도가니 내에 배치되어 약 1200 °C 내지 1400°C에서 20분 내지 1시간 동안 용융함으로써 제조될 수 있다. 회전 밀 또는 진동 밀로 처리함으로써, 최종 평균 입자 크기가 0.7 내지 2 마이크로미터로 조정될 수 있다. 진동 밀 처리는, 무기 분말 및 알루미나 실린더를 수성 매질과 함께 용기 내에 넣고 이어서 규정된 기간 동안 용기를 진동시킴으로써 수행된다.

[0032]

본 발명의 후막 저항 조성물에서, 상기에 열거된 유리는 무기 결합제로서 사용될 수 있다. 이 유리는, 소성 프로파일에 대한 저항 감도 및 TCR, 저항기 TCR의 길이 효과의 감소 및 오버코트 유리의 소성으로 인한 저항 및 TCR의 감소 또는 변화를 비롯한 특성들의 우수한 균형을 달성하기 위해서 조합되어 사용된다.

[0033]

본 발명의 후막 저항 조성물은 무기 첨가제, 예를 들어 Nb₂O₅를 추가로 함유할 수 있다. Nb₂O₅는 후막 저항기의 전도성에 기여한다. 무기 첨가제는 유기 매질을 함유하는 조성물의 총 중량을 기준으로 0 내지 3 중량%의 비율로 사용된다.

[0034]

본 발명의 이들 무기 고형물은 유기 매질 (비히클) 내에 분산되어 인쇄가능한 조성물 페이스트를 형성하게 된다. 본 발명에서, 유기 매질은 조성물의 총 중량을 기준으로 20 내지 60 중량% 또는 35 내지 45 중량%의 비율로 사용된다.

[0035]

임의의 불활성 액체가 비히클로서 사용될 수 있다. 물 및 다양한 유기 액체 중 하나가 비히클로서 사용될 수 있으며, 이들 각각은 중점제 및/또는 안정제 및/또는 다른 통상의 첨가제를 함유할 수도 있거나 또는 함유하지 않을 수도 있다. 사용가능한 유기 액체의 예는 지방족 알코올, 그러한 알코올의 에스테르 (예컨대, 아세테이트 및 프로피오네이트), 테르피네올 또는 송근유와 같은 테르펜, 및 용매 (예컨대, 에틸 셀룰로오스 또는 저급 알코올의 폴리메타크릴레이트)의 용액이다. 기재에의 적용 후 신속한 고화를 촉진시키기 위한 휘발성 액체가 비히클에 함유될 수 있다. 대안적으로, 비히클은 그러한 휘발성 액체들로 구성될 수 있다. 바람직한 비히클은 에틸 셀룰로오스 및 베타-테르피네올을 기재로 한다.

[0036] 본 발명의 후막 저항 조성물은, 롤 밀을 사용하여 무기 분말을 유기 비히를 내로 혼입시키고 분산시킴으로써 제조될 수 있다.

[0037] 본 발명의 저항 조성물은 통상의 방법에 의해 세라믹, 알루미나 또는 다른 유전성 기재 상에 필름으로서 인쇄될 수 있다. 유리하게는, 알루미나 기재가 사용되며, 저항 조성물은 사전-소성된 팔라듐-은 터미네이션 (termination) 상에 인쇄된다.

[0038] 일반적으로, 스크린 스텐실 기술이 바람직하게는 사용될 수 있다. 생성된 인쇄 패턴은 일반적으로 레벨링을 위해 그대로 두고, 대략 150°C의 승온에서 약 10분 동안 건조시킨다. 이어서, 이는 공기 중에서 벨트 소성로 내에서 약 850°C의 피크 온도에서 소성된다.

[0039] 하기는 후막 저항 조성물의 다양한 특징에 대한 시험 방법의 설명이다.

[0040] (1) 후막 저항 조성물 페이스트의 제조 방법

[0041] 비히를 소정량의 무기 고형물에 첨가하고, 이 혼합물을 롤 밀에 의해 혼련(knead)하여 페이스트를 형성한다.

[0042] (2) 인쇄 및 소성

[0043] Pd/Ag 후막 도체를 25 mm x 25 mm (1 인치 x 1 인치)의 96% 알루미나 기재 상에 15 +/- 2 마이크로미터의 건조 필름 두께로 인쇄하고, 이어서 150°C에서 10분 동안 건조시킨다.

[0044] 이어서, 후막 저항 조성물 페이스트를 0.8 mm x 0.8 mm 또는 0.5 mm x 0.5 mm의 크기로 인쇄한다. 코팅의 두께는 생성된 건조 필름 두께가 15 +/- 5 마이크로미터가 되게 하는 두께이다. 인쇄물을 10분 동안 150°C에서 건조시키고, 이어서 벨트 소성로 내에서 소성시킨다. 벨트 소성로의 온도 프로파일은, 약 850°C의 피크 온도가 10분 동안 유지되고 이어서 냉각되게 하는 그러한 온도 프로파일이다. 소성 시간은 가열 중 온도가 100°C를 초과 할 때의 시간으로부터 냉각 중 온도가 100°C 미만으로 될 때까지의 기간이 30분이 되게 하는 그러한 시간이다.

[0045] (3) 저항의 측정

[0046] 정밀도가 0.01%인 오토레인지 오토밸런스 디지털 옴미터(autorange autobalance digital ohmmeter)를 사용하여 터미널-패턴화된 프로브(terminal-patterned probe)로 저항을 측정한다. 구체적으로는, 샘플을 챔버 내의 터미널 포스트(terminal post) 상에 놓고, 디지털 옴미터와 전기 접속시킨다. 챔버 내의 온도를 25°C로 조정하고 평형이 되게 한다. 이어서, 각각의 샘플에 대해 저항을 측정하고, 판독치를 기록한다.

[0047] 이어서, 챔버 내의 온도를 125°C로 상승시키고 평형이 되게 한다. 이어서, 각각의 샘플에 대해 다시 저항을 측정하고 판독치를 기록한다.

[0048] TCR을 하기 식으로부터 계산한다:

[0049]
$$TCR = ((R_{125^\circ\text{C}} - R_{25^\circ\text{C}}) / R_{25^\circ\text{C}}) \times 10000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$$

[0050] [실시예]

[0051] 후술된 방법으로 실시예 1 내지 실시예 5의 후막 저항 조성물을 제조하였다. 실시예 3 및 실시예 5는 본 발명의 조성물을 나타낸다.

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
산화루테늄	3.00	3.00	3.00	10.80	10.80
유리 C	12.08	16.02	13.65	15.65	15.65
유리 A	9.26	11.22	8.90	10.21	10.21
유리 B	22.21	16.02	9.66	16.16	11.08
산화나이오븀		0.30		0.93	0.93
산화은	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
유리 E				6.00	
유리 D			11.35		11.08
납루테늄					
파이로클로어	13.20	13.20	13.20		
유기비히클	40	40	40	40	40
합계	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
시트저항률 (ohm/sq)	7.26E +04	6.06E +04	5.40E +04	1.87E +03	1.70E +03
TCR (ppm/C)	-107	-98	-57	-40	65

[0052]

[0053]

실시예 1 및 실시예 2의 조성물은 각각 전도성 성분으로서 3 중량%의 산화루테늄 및 13.2 중량%의 납루테늄 파이로클로어; 무기 결합제로서 9 내지 12 중량%의 유리 A 및 16 내지 23 중량%의 유리 B; 무기 첨가제로서 12 내지 16 중량%의 유리 C, 0 내지 0.3 중량%의 산화나이오븀, 및 0.24 중량%의 산화은; 및 40 중량%의 유기 매질을 함유한다. 0.8 mm x 0.8 mm 저항기에 대한 이를 조성물의 시트 저항률 및 TCR은 72.6 Kohm / -107 ppm/C 및 60.5 Kohm / -98 ppm/C로 각각 측정되었다. 실시예 3에서는, 유리 D가 유리 B를 대부분 대체하고, 유리 A 및 유리 C를 더 적은 부분으로 대체하였다. 54 Kohm/sq의 시트 저항률은 실시예 1 및 실시예 2와 거의 같지만, (-107 ppm/C 및 98 ppm/C에 비하면) -57 ppm/C의 결과로부터 TCR에 대한 양의 효과를 알 수 있다.

[0054]

실시예 4 및 실시예 5에서, 유사한 비교가 보이는데, 이 경우 실시예의 유리 B 및 유리 E는 실시예 5에서 유리 D로 대체되었다. 시트 저항률은 거의 동일하지만, 실시예 5의 TCR이 유리 D의 포함에 상응하여 더 큰 양수가 된다.