

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C03C 4/14

H01B 3/08

(21) 출원번호

(22) 출원일자

(30) 우선권주장

(71) 출원인

(45) 공고일자 1993년03월20일

(11) 공고번호 특 1993-0001968

특 1990-0013985

1990년09월05일

388,951 1989년09월05일 미국(US)

(65) 공개번호

(43) 공개일자

특 1991-0006165

1991년04월27일

미합중국 19898 델라웨어주 월밍تون 텐스 앤드 마킷트 스트리트스이. 아
이. 듀우판 드 네모아 앤드 캄파니 원본 미기재

(72) 발명자

자코브 호르마달리

미합중국 19803 델라웨어주 월밍تون 카슨 로드 1422

(74) 대리인

김성택, 장수길

심사과 : 정상설 (책자공보 제3175호)(54) 서미스터 조성물**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

서미스터 조성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 후막 서미스터 조성물에 관한 것이다.

서미스터란, 전기 전도성이 온도 변화에 매우 민감한 반도전성 물질로 만든 장치의 일반적인 명칭이다. 서미스터는 다양한 산업 응용 분야에서 갑온계로서 널리 이용되며, 특히 전기 및 전자 회로의 소자로서 유용하다. 서미스터로는 정온 계수를 갖는 서미스터(PTC 서미스터) 및 부온 계수 서미스터(NTC 서미스터)가 사용되고 있다. 종래에도, 저항의 정온 계수(positive TCR)가 높은 서미스터를 입수할 수 있었지만, 이들의 저항 범위는 제한되었다. 따라서, 정온 계수가 높은 서미스터의 설계의 유통성도 제한되었다. 예컨대, 도프 처리된 $BaTiO_3$ 는 저항의 정온 계수가 높으나, 유용한 온도 범위가 실온 내지 100°C 사이에 불과하다. 한편, 저항의 정온 계수도 높고 온도 범위도 광범위한 실리콘 결정은 스크린 인쇄를 행할 수 있으므로, 그의 유용성 면에서 제한되어 있다. 게다가, RuO_2 및 그의 유도체는 양호한 온도 범위를 갖지만, 저항의 정온 계수는 매우 작다고 알려져 있다.

따라서, 1차적으로, 본 발명은 광범위한 온도 범위에서 저항의 정온 계수가 높은 필드(field) 서미스터를 제조하기 위한, 루테늄 기재 피로클로르를 기본으로 한 후막 서미스터 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 (a)루테늄 기재 피로클로르 미분 입자 5-60중량%와, (b) 유리 총중량에 대해, (1) B_2O_3 25-55중량%, SiO_2 40-10중량%, 및 Al_2O_3 , Bi_2O_3 , ZrO_2 및 이들의 혼합물을 중에서 선택된 기타 유리 제조용 산화물을 30-0중량%를 함유하는 유리 제조용 산화물을 65-85중량% 및 (2) 알칼리 토금 속 산화물 3-35중량%(이중 MgO 는 약 10% 이하임) 및 Cu_xO , PbO , ZnO 및 이들의 혼합물을 중에서 선택되는 치환 산화물 0-28중량%(이들 성분 중 어느 것도 유리 개질용 산화물의 10중량%를 초과하지 못하며, 이들의 총합은 80중량%를 초과하지 못함)로 이루어진 유리 개질용 산화물을 35-15중량%를 함유하며 소성시의 유리의 점도가 피크온도 700-1000°C에서 10 내지 10,000포아즈인 보로실리케이트 유리 또는 유리 혼합물의 미분 입자 95-40중량%와, (c) 상기 성분(a) 및 (b)의 혼합물을 분산시키기 위한 유기 용매로 이루어지는, 후막 서미스터 조성물에 관한 것이다.

[A. 루테늄 기재 피로클로르]

본 발명은 주전도성 상이 루테늄 기재 피로클로르인 서미스터에 관한 것이다. 현재 당업계에는, 이것이 구조식 $(M_xBi_{2-c})M^{1-d}Ru_{2-d})O_{7-e}$ 에 해당하는 루테늄 화합물을 포함한다고 알려져 있다. 식 중, M은 이트륨, 탈륨, 인듐, 카드뮴, 납 및 원자 번호 57-71의 희토류 금속으로 이루어진 군 중의 적어도 하나이고, M'은 백금, 티타늄, 크롬, 로듐 및 안티몬 중의 적어도 하나이고, c는 0 내지 2범위의 수이고, d는 0 내지 0.5범위의 수이며, 단, M'이 로듐이거나, 또는 하나 이상의 백금 및 티타늄인 경우 d는 0 내지 1범위의 수이고, e는 0 내지 1범위의 수이고, M이 2가의 납 또는 카드뮴인 경우, 약 c/2 이상이다.

상기 화합물 및 그의 제조 방법은 부차드의 미합중국 특허 제3,583,931호 및 독일 특허 출원 제

1,816,105호에 기재되어 있다. 또한, 미합중국 특허 제4,124,539호, 동 제4,129,525호, 동 제4,146,458호, 동 제4,163,706호, 동 제4,176,094호, 동 제4,192,780호, 동 제4,203,871호 및 동 제4,225,469호에 기재된, 금속을 충분히 함유하는 루테늄 기재 피로클로르도 본 발명의 조성물에 사용할 수 있다.

본 발명의 기술적 유효성 면에서 볼때 상기 활성 물질의 입도는 그다지 중요하지 않지만, 그 활성 물질이 도포법(일반적으로는, 스크린 인쇄) 및 소성 조건에 적당한 입도이어야 함은 말할 나위가 없다. 따라서, 금속 물질은 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이하이어야 하고, 바람직하기로는 약 $5\text{ }\mu\text{m}$ 이하이어야 한다.

사실상, 입수할 수 있는 금속의 입도는 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 정도로 작다. 바람직하기로는, 루테늄 성분의 평균 표면적은 적어도 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 더 바람직하기로는 적어도 $8\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 좋다.

바람직한 루테늄 화합물로는 $\text{BiPbRu}_{0.6.5}$, $\text{Bi}_{0.2}\text{Pb}_{1.8}\text{Ru}_{2.06.1}$, $\text{Bi}_2\text{Ru}_{2.07}$, 및 $\text{Pb}_2\text{Ru}_{2.06}$ 가 있다.

[B. 무기 결합제]

본 발명의 무기 결합제 성분은 그 성분을 함유하는 조성물이 700-1000°C에서 소성될 때, 10 내지 10,000포아즈의 정도를 갖는 쇼트(short) 보로실리케이트 유리이다. 비교적 저온에서 소성시켰을 때보다 높은 정도를 갖는 소위 롱(long) 유리와는 달리, 본 발명의 조성물에 사용하기에 바람직한 쇼트 유리는 다소 급격히 하향하는 유리 정도/온도 상관 관계를 갖는다. 따라서, 바람직한 쇼트 유리는 저온에서 정도가 더 적다. 따라서, 이들 쇼트 유리는 유기물의 완전 연소를 더욱 촉진시키며 유기물의 연소로 생성될 수 있는 탄소 입자의 흡장을 최소화해 준다, 하지만, 본 발명에서 효과적으로 이용할 수 있는 유리는 무정형(유리질)이나 또는 결정형(비유리질)일 수 있다.

종합적으로, 본 발명에서 이용되는 유리는 65-85중량%의 유리 제조용 산화물 및 35-15중량%의 유리 개질용 산화물을 함유하는 보로실리케이트 유리이다. 이와 같은 함량 범위의 제한은 서미스터 조성물 중에서 상기 보로실리케이트 유리의 작용과 관련하여 중요하다. 구체적으로, 15중량% 미만의 유리 개질제를 사용하면, 안정한 유리질 상태를 형성하는데 불충분하다. 반면에 35중량% 이상의 유리 개질제를 사용하면 유리가 충분한 내구성을 갖지 못하고, TCE가 과도해질 수도 있다.

주요한 유리 제조용 산화물로는 유리의 25-55중량%의 농도로 사용되는 B_2O_3 및 유리의 40 내지 10중량%의 농도로 사용되는 SiO_2 가 있다. 소성시 유리의 정도가 지나치게 높아지지 않게 하기 위해서는 유리가 적어도 25중량%의 B_2O_3 를 함유해야 한다. 하지만, B_2O_3 의 함량이 약 55중량%보다 높으면, 유리의 내구성이 허용될 수 없는 수준으로 저하될 수 있다.

또한, 유리는 기타 유리 제조용 산화물을 최대로 30중량%까지 함유할 수 있다. 이러한 기타 유리 제조용 산화물로 적절한 것은 Al_2O_3 , Bi_2O_3 , ZrO_2 및 이들의 혼합물이 있다. 이러한 임의적인 유리 제조용 산화물이 본 발명의 모든 용도에 있어서 반드시 필수적인 것은 아니지만, 이러한 부차적인 유리 제조용 산화물을 적어도 약 10중량%, 바람직하기로는 15중량% 함유하는 것이 바람직하다. 특히, 유리의 정도를 낮추고, 유리의 소성 범위를 증진시키는데는 Bi_2O_3 가 바람직하다. 한편, Al_2O_3 는 유리 제조 범위를 증진시킬 뿐만 아니라, 내구성을 개선시키기에 바람직하다.

본 발명의 유리에 이용하는 주요한 유리 개질용 산화물로는 알칼리 토금속 산화물이 있으며, 이들은 유리총 중량의 35중량% 이하로 사용될 수 있다. 알칼리 토금속 산화물은 각각 개별적으로 사용하거나 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 하지만, 유리가 후막 가공 조건 하에서 결정화되지 않도록 하기 위해서는 MgO 를 10중량% 이하로 사용함이 바람직하다. 주요한 알칼리 토금속 산화물 유리 개질제의 80중량% 이하는 Zn , PbO , $\text{Cu}_x\text{O}(\text{Cu}_2\text{O}$ 또는 $\text{CuO})$ 또는 ZrO_2 와 같은 부차적 또는 치환 유리 개질제로 대체할 수 있다. 하지만, 유리 결합제는 소성 온도에서 유리의 정도가 너무 높아지지 않도록 이러한 치환 유리 개질제 중 어느 하나를 15중량% 이하로 함유하여야 한다.

본 발명의 조성물은 유리 이외에도 조성물의 HTR를 증진시키기 위해 소량(15중량% 이하)의 CuO 및 (또는) ZrO 또는 그의 전구체를 함유할 수 있다.

본 발명의 실시에 있어서, 루테늄 기재 피로클로르 성분이 완전히 RuO_2 로 분해되어, 소성중에 피로클로르의 기타 다른 산화물 성분이 유리에 흡수됨을 X선 회절 연구로부터 알아냈다. 하지만, 루테늄 기재 피로클로르 대신 RuO_2 를 사용하면, 소성된 조성물의 특성이 현저하게 달라진다. 예컨대, 본 발명의 조성물은 소성되었을 때, 저항의 정온 계수값이 높은 서미스터를 생성하며, 반면에 종래의 RuO_2 기재 조성물은 저항의 부온 계수값이 중간 정도로 되고 저항값이 낮아진다. 따라서, 최종 조성물의 주요 전도성 성분이 동일할지라도, 전기적 특성이 현저하게 달라진다. 이와 같은 명백한 차이의 이유가 완전히 이해되지는 않지만, 피로클로르의 분해 생성물이 유리 결합제와 상호 작용하여 이러한 결과에 영향을 끼친다고 믿어진다.

상기 유리는 바람직한 성분을 적당한 비율로 혼합하여, 이 혼합물을 가열하여 용융물을 형성하는 것으로 이루어진 통상의 유리 제조술에 의해 제조될 수 있다. 당업계에 널리 알려져 있는 바와 같이, 상기 가열은 피이크 온도까지 행하되, 용융물이 완전히 액체가 되어 균일해질 때까지 행한다. 현재 당업계에서는, 상기 성분을 플라스틱 볼이 장치된 폴리에틸렌 병 중에서 흔들어 미리 혼합한 후, 유리의 조성물에 따라 다른 온도에서, 최대로 1200°C의 도가니 중에서 용융시킨다. 이 용융물을 1 내지 3시간 동안 피이크 온도에서 가열한 후, 찬 물에 뜯는다. 급냉시키는 동안 물의 부피를 용융물의 비까지 증가시켜 물의 최대 온도를 가능한 한 낮게 유지한다. 물에서 분리해낸 조 프릿(crude frit)에 진류하는 물은 공기 중에서 건조시키거나 또는 메탄올로 세척하여 물과 치환함으로써 제거한다. 이어서, 조 프릿을 알루미나 용기 중에서 알루미나 볼을 사용하여 3 내지 5시간 동안 분쇄한다. 조 프릿 중에 알루미나가 조금 섞일지라도 그 양은 X선 회절 분석시 관측 한계내에 미치지 못한다.

상기 분쇄기로부터 분쇄된 프릿 슬러리를 끓겨놓은 후, 과량의 용매를 가만히 기울여 따라 내어 제거하고, 프릿 분말을 실온의 공기 중에서 건조시킨다. 큰 입자를 제거하기 위해 건조시킨 분말을 324메쉬의 스크린을 통해 선별한다.

프릿의 주요한 2가지 특징은, 프릿이 결정성 미입자형 무기 물질의 액상 소결을 용이하게 하고, 후막 저항기 제조시 가열-냉각 사이클(소성 사이클)동안 실투(失透) 공정에 의해 결정성이나 또는 비결정성(무정형) 물질을 형성한다는 점이다. 이와 같은 실투 공정은 비결정성(유리질) 물질 전구체와 동일한 조성을 갖는 단상 결정상을 만들거나 또는 유리질 물질 전구체와 다른 조성을 갖는 다상 결정상을 만든다.

[D. 유리 매질]

무기 입자를 역학적 혼합법(예, 를 분쇄기 상에서)에 의해 불활성 액체 매질(비히클)과 혼합하여, 스크린 인쇄용으로 적합한 컨시스턴시(consistency) 및 레올러지(rheology)를 갖는 페이스트형 조성물을 만든다. 이 페이스트형 조성물은 통상의 방법에 의해 통상의 유전성 기판상에 후막으로 인쇄된다.

모든 불활성 액체를 비히클로 사용할 수 있으며, 증점제 및(또는) 안정화제 및(또는) 기타 첨가제를 함유하거나 또는 함유하지 않은 여러가지 유기액체를 비히클로 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 유기 액체의 예로는 자방족 알콜; 아세테이트 및 프로피오네이트와 같은 이들의 에스테르; 송유, 테르핀유 등과 같은 테르펜, 및 송유 및 에틸렌글리콜 모노아세테이트의 모노부틸에테르와 같은 용매 중의 저급 알콜의 폴리메타크릴레이트와 같은 수지의 용액 및 에틸셀룰로스의 용액이 있다. 바람직한 비히클은 에틸 셀룰로오스 및 β -테르핀올을 기본으로 한 것이다. 비히클은 기판에 도포 후 신속한 경화를 증진시키기 위해 휘발성 액체를 함유할 수도 있다.

분산액 중의 비히클 대 고체의 비율은 매우 광범위하며, 그 분산액의 도포방식 및 사용한 비히클의 종류에 따라 다르다. 일반적으로 양호한 범위를 얻기 위해서는, 분산액은 60-90%의 고체 및 40-10%의 비히클을 보완적으로 함유해야 할 것이다. 물론, 본 발명의 조성물은 그 조성물의 장점에 악영향을 미치지 않는 기타 물질을 첨가하여 개질될 수도 있다. 또한, 이러한 제제도 당업계의 기술내에 있다.

페이스트는 세개의 류이 있는 분쇄기상에서 편리하게 제조할 수 있다. 이 페이스트의 정도를 브룩필드(Brookfield) HBT 정도계를 이용해 고속, 중속, 저속의 전단 속도에서 측정했을때 다음과 같다.

전단율(sec ⁻¹)	점도(Pa.s)
0.2	100-5000 300-2000 바람직 함 600-1500 가장 바람직 함
4	40-400 100-250 바람직 함 140-200 가장 바람직 함
384	7-40 10-25 바람직 함 12-18 가장 바람직 함

비히클의 사용량은 최종 제제의 목적하는 정도에 의해 결정된다.

[조제 및 응용]

본 발명의 조성물 제조시, 미립형 무기 고체를 유기 담체와 혼합하고, 3개의 류이 있는 분쇄기와 같은 적당한 장치로 분산시켜, 혼탁액을 제조하여, 4sec⁻¹의 전단 속도에서 약 100-150Pa.s의 정도를 갖는 조성물을 만든다.

다음 실시예에서, 다음 방법에 의해 조제했다.

페이스트 성분 중 약 5%(약 5중량%와 동일함)의 유기 성분을 뺏성분을 용기 중에 넣어 함께 칭량한다. 이어서, 이 성분들을 격렬하게 혼합하여 균질한 혼합물을 제조한 후, 3개의 류이 있는 분쇄기와 같은 분산장치를 통해 이 혼합물을 통과시켜, 입자들을 양호하게 분산시킨다. 헤그만(Hegman) 계기를 사용하여 페이스트 중의 입자들의 분산 상태를 측정한다. 이 계기의 한쪽 끝은 깊이가 25 μ m(1mil)인 강철로된 채널블록으로 이루어지고, 다른 한쪽 끝은 깊이가 0"인 램프(ramp)로 이루어져 있다. 칼날을 사용하여 채널을 따라 페이스트를 아래로 끌어당긴다. 그러면 채널 내부에 흠이 생기며, 이때 집괴의 직경은 채널의 깊이보다 더 클 것이다. 분산이 만족스러울 정도로 된 경우에는 통상 10-18의 1/4흡점(scratch point)을 갖게 된다. 채널의 1/2점이 잘 분산된 페이스트로 피복되어 있지 않은 지점은 통상 3 내지 8사이이다. 1/4흡점 측정값이 $> 20 \mu\text{m}$ 이고 1/2채널 측정값이 $> 10 \mu\text{m}$ 이면, 분산성이 불량한 혼탁액임을 나타낸다.

상기 조성물에 포함되지 않았던 나머지 페이스트의 유기 성분 5%를 첨가하고, 완전히 제조시 4sec⁻¹의 전단 속도에서 정도가 140 내지 200Pa.s가 되도록 수지 함량을 조절했다. 이어서, 이 조성물을 스크린 인쇄법을 이용해 알루미나 세라믹과 같은 기판에 약 30-80마이크론, 바람직하기로는 35-70마이크론, 가장 바람직하기로는 40-50마이크론의 습윤 두께를 갖도록 도포한다. 본 발명의 전극 조성

물은 자동 인쇄기 또는 수동 인쇄기를 이용해 통상의 방법에 따라 기판상에 인쇄할 수 있고, 바람직 하기로는 200 내지 325매쉬의 스크린을 사용한 자동 스크린 스텐실법을 이용한다. 이어서, 이와 같 이한 인쇄 패턴을 소성하기 전에 200°C 이하 약 150°C에서 약 5 내지 15분 동안 건조시킨다. 무기 결합제 및 미분된 금속 입자의 소결을 효과적으로 행하기 위해, 약 300~600°C에서 최대 온도 약 700~1000°C 사이에서 5~15분 동안에 걸쳐 유기물질을 완전 연소시킬 수 있는 온도 분포를 갖는 통기가 양호한 벨트 컨베이어로(belt conveyor furnace)중에서 연소를 행한 후에는, 조절 냉각 사이클로 처리하여 과도한 소결, 바라지 않은 중간 온도에서의 회학반응 또는 급냉각으로 인한 기판의 균열을 예방한다. 전체 소성 과정은 약 1시간에 걸쳐 행함이 바람직하며, 이 기간 중 소성 온도에 도달하기 까지 소요되는 시간은 20 내지 25분이고, 소성 온도에서 소요되는 시간은 약 10분, 냉각에 소요되는 시간은 약 20~25분이다. 어떤 경우에서는, 총 사이클 주기가 30분 정도로 짧게 되는 수도 있다.

[시료 제조]

저항의 온도 계수(TCR)를 시험하기 위한 시료를 다음과 같이 제조한다.

시험할 서미스터 제제의 패턴을 10개의 코드가 있는 알시마그(Alsimag) 6141×1" 세라믹 기판 각각에 스크린 인쇄하고, 실온에서 평형시킨 후 150°C에서 건조시킨다. 부러쉬 서프분석기(Brush Surfanalyzer)를 이용해 측정했을 때 소성전 건조시킨 막의 각 세트의 평균 두께는 22 내지 28마이크론이어야 한다. 이어서, 인쇄하여 건조시킨 기판을 1분에 35°C의 속도로 850°C까지 가열시키고, 850°C에서 9 내지 10분 동안 유지하고, 1분에 30°C의 속도로 실온까지 냉각시키는 사이클에 의해 약 60분 동안 소성시킨다.

[저항 측정 및 계산]

시험 기판을 온도 조절 챔버내의 말단에 배치하고, 이를 디지털 오옴 미터와 전기적으로 연결한다. 챔버의 온도를 25°C로 조절하고, 평형을 유지하게 한 후, 각 기판의 저항을 측정하여 기록한다.

이어서, 챔버의 온도를 125°C로 상승시켜, 평형을 유지하게 한 후, 또 다시 기판의 저항을 측정하여 기록한다.

이어서, 챔버의 온도를 -55°C로 냉각시켜, 평형을 유지하게 한 후, 저항을 측정하여 기록한다.

고온에서의 저항 계수를 다음과 같이 계산한다.

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

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

$R_{25^\circ\text{C}}$ 및 고온 TCR의 값을 평균하고, $R_{25^\circ\text{C}}$ 값을 25마이크론의 건조 인쇄패턴의 두께로 정규화하고, 이 두께에서 ohm/square 로서 저항을 기록한다. 다음 검정치의 정규화를 다음 관계식에 따라 계산한다.

$$\text{정규화한 저항} = \frac{\text{측정 저항치의 평균} \times \text{건조 인쇄 패턴의 두께의 평균값}}{25\text{마이크론}}$$

[실시예]

다음 실시예에서, 모든 후막 조성물 및 무기 결합제를 제조하여, 이로부터 최종 서미스터를 형성한 후, 상기한 방법에 의해 실험했다.

표 1에는 본 발명에 의한 4개의 유리의 조성물을 나타낸다. 따라서, 다음 실시예에서는 표 1에 나타난 바와 같이 유리의 조성물에서만 차이가 있을 뿐이다.

[표 1]

바람직한 유리 조성물

조성/유리번호	1	2	3	4
유리 제조용 산화물				
Al ₂ O ₃	5.0	—	4.3	4.3
B ₂ O ₃	55.0	55.0	47.3	42.3
Bi ₂ O ₃	—	—	—	5.0
Si ₂ O ₃	15.0	20.0	17.4	17.4
ZrO ₂	—	—	4.5	4.5
소계	75.0	75.0	73.5	73.5
유리 개질용 산화물				
BaO	20.0	10.0	17.2	17.2
CaO	—	—	—	—
MgO	5.0	5.0	2.1	2.1
SrO	—	10.0	—	—
소계	25.0	25.0	19.3	19.3
PbO	—	—	—	—
ZnO	—	—	6.7	6.7
CuO	—	—	0.5	0.5
소계	—	—	7.2	7.2
합계	F03	F05A	F06	F06A

[표 2]

피로클로로의 농도비가 서미스터의 전기적 특성에 끼치는 영향

실시예 번호	1	2	3	4	5	6	7	8
조 성	(증량%)							
유리 번호 1	60.0	70.0	80.0	85.0	90.0	91.0	96.3	80.0
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	40.0	30.0	20.0	15.0	10.0	9.0	—	10.0
RuO ₂	—	—	—	—	—	—	3.7	—
SiO ₄	—	—	—	—	—	—	—	10.0
전기적 특성								
R ₂₅ (Ω ^{1/2})	55	218	1419	3423	10392	23502	210086	7795290
HTCR _{av} (ppm/°C)	1730	1242	700	536	376	288	22	-105

실시예 1 내지 6은 루테늄산납 함량의 증가가 본 발명의 서미스터의 전기적 특성에 끼치는 영향을 예시한다. 특히, 루테늄산납의 함량이 증가함에 따라 HTCR은 급격히 증가하여 매우 높은 정온 계수를 나타낸다. 소성시킨 서미스터의 X선 회절법에 의한 측정으로부터 RuO₂에 대해서만 회절선이 나타나고, Pb₂Ru₂O₆에 대해서는 나타나지 않음을 알았다. 하지만, RuO₂의 함량이 동일한 실시예 3과 7을 비교함으로써, RuO₂만을 추가로 함유하는 서미터(실시예 7)가 RuO₂가 소성시 Pb₂Ru₂O₆로부터 유도되는 서미스터들보다 거의 2차수 이상 큰 저항치를 가진다는 점을 알 수 있다. 게다가, 추가로 RuO₂를 함유하는 소성 조성물에 대해서 HTCR은 아직은 정(正)의 값을 갖는다고는 하나, 훨씬 낮은 값이다.

실시예 5와 실시예 8을 비교해볼때, 지르콘(ZrSiO₄)총전제를 첨가함으로써 저항이 급격히 증가하고 HTCR이 감소하여 부(負)의 값이 됨을 알 수 있다. 소성시 ZrSiO₄가 유리 결합제 중에 용해하여 정도를 증가시킨다고 믿어진다.

[실시예 9-12]

[표 3]

피로클로르의 농도비가 서미스터의 전기적 특성에 끼치는 영향

실시예 번호	9	10	11	12
조 성	(중량%)			
유리 번호 1	90.0	80.0	80.0	76.5
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	10.0	10.0	10.0	10.0
ZrSiO ₄	—	10.0	—	8.0
ZnO	—	—	10.0	4.5
CuO	—	—	—	1.0
전기적 특성				
R _{av} (Ω°)	10.4	7795.3	8.8	173.3
HTCR _{av} (ppm/°C)	376	-105	240	318

실시예 9-12(상기 표3의 데이터)는 유리 결합제의 일부가 금속 산화물 충전제로 대체된 것을 제외하고 모두 동량의 피로클로르를 함유하였다(주의). 실시예 9은 상기 실시예 5와 동일하고, 실시예 10은 상기 실시예 8과 동일함). 실시예 10은 ZrSiO₄의 사용으로 인해 저항치가 증가하고, TCR이 감소됨을 나타낸다. 실시예 11은 ZnO가 저항을 증가시키고, TCR을 약간 감소시킴을 나타낸다. 실시예 12는 CuO 및 ZnO를 혼합하여 사용함으로써, 저항치는 현저하게 다르지만 TCR은 동일한 서미스터를 제조할 수 있음을 나타낸다. 또한, ZrSiO₄가 유리의 점도를 증가시키고 ZnO가 유리의 점도를 감소시킨다는 점에서 충전제들은 조성물의 소성 점도에 영향을 미쳤다.

[실시예 13-18]

[표 4]

서미스터 조성물 중에서 혼합 유리의 용도

실시예 번호	13	14	15	16	17	18
조 성	(중량%)					
유리 번호 3	65.0	53.0	70.0	60.0	50.0	45.0
유리 A ⁽¹⁾	10.0	15.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	20.0	20.0	20.0	15.0	15.0	15.0
ZrSiO ₄	5.0	7.1	—	5.0	5.0	—
전기적 특성						
R _{av} (Ω°)	889	10	7	6452	10	1
HTCR _{av} (ppm/°C)	173	690	489	(2)	1206	1824

(1) 63 중량% PbO, 34.0 중량% SiO₂, 1.0 중량% Al₂O₃

(2) 불안정함

표4의 데이터는 납을 함유하지 않는 유리(유리 번호 3) 대납을 함유하는 유리(유리 A)의 비율의 변화가 서미스터 특성에 끼치는 영향을 나타낸다. 특히, 실시예 13 및 14는 충전제(ZrSiO₄)의 양이 증가하고, TCR이 더 큰 양수가 될지라도, PbO의 양이 증가함에 따라, 저항이 감소함을 나타낸다. 실시예 13 및 15는 충전제의 사용으로 인해 저항치가 증가하고, TCR이 감소됨을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 실시예 14와 실시예 15, 및 실시예 16과 실시예 17을 비교해 볼 때 충전제의 사용이 반드시 저항의 증가와 TCR의 감소를 야기하는 것은 아니며, PbO를 함유하는 유리 대 PbO를 함유하지 않는 유리의 비에 따라 좌우된다는 점을 알 수 있다.

실시예 16 및 17을 실시예 18과 비교해 볼 때, PbO를 함유하는 유리의 양이 증가함에 따라, 저항이 떨어지고 TCR이 증가함을 알 수 있다.

[실시예 19-26]

제제의 변화가 서비스터의 특성에 끼치는 영향

실시예 번호	19	20	21	22	23	24	25	26
조 성	(중량%)							
유리 번호 3	—	85.0	—	—	84.2	94.4	80.0	70.0
유리 번호 4	85.0	—	90.0	80.0	—	—	—	—
유리 A*	—	—	—	10.0	—	—	—	—
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	15.0	15.0	10.0	10.0	—	—	20.0	30.0
Bi ₂ Ru ₂ O ₆	—	—	—	—	15.8	—	—	—
RuO ₂					—	5.6	—	—
전기적 특성								
R _{av} (Ω/°)	9.3	**	**			**	**	
(KΩ/°)				93.9				
HTCR _{av} (ppm/°C)	1305	—	—	1465	446	-128	224	584

* 57.5 중량% PbO, 24.5 중량% SiO₂, 0.8 중량% Al₂O₃, 16.2 중량% B₂O₃, 1.0 중량% CuO.

** 측정할 수 없을 정도로 높음

실시예 19 및 20을 비교해 볼 때, B₂O₃ 대신 Bi₂O₃ 소량을 함유하는 유리 4의 사용으로 인해 저항값이 측정할 수 없을 정도로 높아짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 Bi₂O₃를 함유하는 유리의 점도가 감소함으로써 나타나는 결과이다.

실시예 21을 비교해 볼 때 피로클로르를 실시예 19보다 적은 양으로 사용함으로 인해 저항값이 측정할 수 없을 정도로 높아짐을 알 수 있다. 하지만, 유리 A의 10%를 대체함으로써, 유용한 저항값을 얻고, 또한 양호한 TCR값을 얻을 수 있었다. 게다가, 이 실시예들은, 실시예 19 및 22와 같은 조성물을 혼합함으로써, R값이 10 내지 100KΩ인 저항가를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

실시예 23은 루테늄산납 대신 루테늄산 비스무트를 사용했으며, 본 발명의 서비스터 조성물에서 두 루테늄산염의 유용성은 완전히 동일함을 예시한다.

실시예 24 및 25는 중요한 점을 예시한다. 특히, 비록 이 두 조성물이 동량의 RuO₂를 함유한다 하더라도, 소성시킨 서비스터의 특성은 동일하지 않다. 따라서, 루테늄 기재 피로클로르에서 유도되는 존재하는 RuO₂는 별도로 사용한 RuO₂와는 본질적으로 동일하지 않다. 이 데이터로부터, 본 발명의 조성물의 유리의 상호작용이 매우 중요함을 알 수 있다. 한편, 실시예 25 및 26은 조성물중의 피로클로르 함량의 증가가 저항값을 감소시키고, 정(正) TCR값을 증가시킴을 예시한다.

[실시예 27 및 28]

[표 6]

산화 구리 첨가가 서비스터의 전기적 특성에 끼치는 영향

실시예 번호	27	28
조 성	(중량%)	
유리 번호 4	70.0	65.7
유리 번호 B ⁽¹⁾	10.0	10.0
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	20.0	20.0
Cu ₂ O	—	4.3
전기적 특성		
R _{av} (Ω/° mil)	4717	164
HTCR(ppm/°C)	1092	2735
CTCR(ppm/°C)	1228	3122

(1) 57.5 중량% PbO, 24.5 중량% SiO₂, 0.8 중량% Al₂O₃, 16.2 중량% B₂O₃ 및 1.0 중량% Cu₂O.

표6에 있는 데이터로부터 동량의 Pb₂Ru₂O₆를 함유하는 조성물에 산화구리(Cu₂O)를 첨가함으로써 HTCR 및 CTCR이 상당히 증가하고, 저항값이 상당히 감소됨을 알 수 있다.

[실시예 29-31]

[표 7]

산화 구리 및 규산지로코늄의 첨가가 서미스터의 전기적 특성에 미치는 영향

실시예 번호	29	30	31
조 성	(중량%)		
유리 번호 4	50.0	57.9	72.9
유리 번호 B	10.0	10.0	10.0
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	22.9	15.0	10.0
Cu ₂ O	10.0	10.0	10.0
ZrSiO ₄	7.1	7.1	7.1
전기적 특성			
Rav(Ω° /mil)	57	231	5150
HTCR(ppm/°C)	3219	2998	2379
CTCR(ppm/°C)	2907	2645	2143

표7의 데이터와 실시예 27의 데이터를 비교해볼때, ZrSiO₄를 첨가함으로써 HCTR 및 CTCR이 예리하게 증가하고, ZrSiO₄를 Cu₂O와 혼합하여 사용함으로써 광범위한 전기적 특성을 갖는 서미스터군을 제조 할수 있음을 알 수 있다.

[표 8]

광범위한 저항 특성을 얻기 위한 충전제 및 유리 혼합물의 용도

실시예 번호	32	33	34
조 성	(중량%)		
유리 번호 4	22.0	24.7	25.6
유리 A	26.0	29.3	30.4
유리 번호 B	10.3	10.3	10.3
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	17.3	11.3	9.3
Cu ₂ O	3.0	3.0	3.0
ZrSiO ₄	14.3	14.3	14.3
SiO ₂	7.1	7.1	7.1
전기적 특성			
Rav(Ω° /mil)	0.9	10.1	215.9
HTCR(ppm/°C)	2528	2668	2397
CTCR(ppm/°C)	3092	3134	3047

표8의 데이터로부터, 유리 혼합물을 사용함으로서 본 발명에 의해 광범위한 저항값을 갖는 서미스터를 제조할 수 있음을 알 수 있다. ZrSiO₄를 충전제로 사용하는 경우 TCR에 거의 영향을 미치지 않으며, 마찬가지로 SiO₂는 소성시킨 조성물의 점도 및 CTE에만 영향을 미친다. Cu₂O를 사용하여 저항 및 TCR값을 조절할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 루테늄 기재 피로클로르 미분 입자 5-60 중량%와, (b) 유리 총중량에 대해, (1) B₂O₃ 25-55중량%, SiO₂ 40-10 중량%, 및 Al₂O₃, Bi₂O₃, ZrO₂ 및 이들의 혼합물을 중에서 선택된 기타 유리 제조용 산화물 30-0 중량%를 함유하는 유리 제조용 산화물 65-85 중량% 및 (2) 알칼리 토금속 산화물 3-35 중량%(이 중 약 10 중량% 이하는 MgO이다) 및 Cu_xO, PbO, ZnO 및 이들의 혼합물을 중에서 선택된 치환산화물 0-28 중량%(이들 성분 중 어느 것도 유리 개질용 산화물의 10 중량%를 초과하지 못하며, 이들의 총합은 80 중량%를 초과하지 못함)로 이루어진 유리 개질용 산화물 35-15중량%를 함유하며, 소성시의 유리의 점도가 피크 온도 700-1000°C에서 10 내지 10,000포아즈인 보로실리케이트 유리 또는 유리 혼합물의 미분 입자 95-40 중량%와, (c)상기 성분(a) 및 (b)의 혼합물을 분산시키기 위한 유기 용매로 이루어지는것을 특징으로 하는, 후막 서미스터 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 루테늄 기재 피로클로르가 Pb₂Ru₂O₆, Bi₂Ru₂O₇ 및 이들의 혼합물 중에서 선택됨을 특

정으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 유리 제조용 금속 산화물을 최대로 15 중량%까지 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 유리 제조용 금속 산화물이 산화구리, 산화아연 및 이들의 혼합물 중에서 선택됨을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 유리의 조성이 Al_2O_3 5.0 중량%, B_2O_3 55.0 중량%, SiO_2 15중량%, BaO 20 중량%, MgO 5.0 중량%로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 유리의 조성이 B_2O_3 55.0 중량%, SiO_2 20.0 중량% BaO 10.0 중량%, MgO 5.0중량% 및 SrO 10 중량%로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제3항에 있어서, 유리의 조성이 Al_2O_3 4.3 중량%, B_2O_3 47.3 중량%, SiO_2 17.4 중량%, ZrO_2 4.5 중량%, BaO 17.2 중량%, MgO 2.1 중량%, ZnO 6.7 중량% 및 산화구리 0.5 중량%로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제3항에 있어서, 유리의 조성이 Al_2O_3 4.3 중량%, B_2O_3 42.3 중량%, Bi_2O_3 5.0 중량%, SiO_2 17.4 중량%, ZrO_2 4.5 중량%, BaO 17.2 중량%, MgO 2.1 중량%, ZnO 6.7 중량% 및 산화구리 0.5 중량%로 이루어짐을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

소성에 의해 유기 매질의 휘발 및 유리의 액상 소결을 수행시킨 제1항의 조성물의 인쇄 층으로 이루어진 서미스터.

청구항 10

(a) 제1항의 조성물의 층을 기판에 도포하는 단계, 및 (b)이 도포된 층을 소성시켜 유기 매질의 휘발 및 유리의 액상 소결을 행하는 단계의 연속 단계로 이루어짐을 특징으로 하는 서미스터의 제조 방법.