



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월29일
(11) 등록번호 10-1249144
(24) 등록일자 2013년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/20 (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)

H01C 17/065 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7025880

(22) 출원일자(국제) 2009년04월17일

심사청구일자 2010년11월18일

(85) 번역문제출일자 2010년11월18일

(65) 공개번호 10-2011-0003372

(43) 공개일자 2011년01월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/040937

(87) 국제공개번호 WO 2009/129452

국제공개일자 2009년10월22일

(30) 우선권주장

12/425,091 2009년04월16일 미국(US)

61/046,258 2008년04월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04574055 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون시
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 발명자

행, 케네스, 웨렌

미국 27278 노스 캐롤리나주 헬스보로 스티플톤
코트 9

라브란슈, 마크, 에이치.

미국 27514 노스 캐롤리나주 채플 힐 미코 로드
1500

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 표면-개질된 산화루테늄 전도성 재료, 무연 유리(들), 후막 저항 페이스트(들), 및 그로부터 제조되는 소자

(57) 요 약

본 발명은 후막 저항 재료의 제조에 적용하기 적합한 페이스트를 제조하기 위해 제형화된 표면-개질된 RuO₂ 전도성 재료 및 무연(lead-free) 분말형 유리 재료에 관한 것이다. 본 발명에 가장 적합한 저항 범위는 10 킬로옴/스퀘어(kilo-ohm/sq) 내지 10 메가옴/스퀘어(mega-ohm/sq)의 시트 저항을 갖는 저항기이다. 생성되는 저항기는 ±100 ppm/°C의 TCR을 갖는다.

(72) 발명자

테일러, 배리, 에드워드

미국 27587 노스 캐롤리나주 웨이크 포리스트 미카
마인 레인 2609

베르누이, 폴, 더글라스

미국 19707 델라웨어주 흑케신 도그우드 드라이브
429

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 하나 이상의 코팅되고 하소(calcining)된 루테늄-함유 성분 - 여기서, 루테늄-함유 성분은 산화루테늄 및 산화루테늄 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 코팅은 (i) B, F, P, Se 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 산성 성분, (ii) Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 염기성 성분, 또는 (i) 및 (ii)의 조합을 포함함 - 과;

(b) 하나 이상의 유리 프릿과,

(c) 유기 비히클을 포함하며,

상기 코팅되고 하소된 루테늄-함유 성분은 표면적이 약 5 m²/g 내지 약 25 m²/g인 조성물.

청구항 2

코팅되고 하소된 루테늄-함유 화합물로서,

루테늄-함유 화합물은 산화루테늄 및 산화루테늄 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 코팅은 (i) B, F, P, Se 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 산성 성분, (ii) Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 염기성 성분, 또는 (i) 및 (ii)의 조합을 포함하는, 표면적이 약 5 m²/g 내지 약 25 m²/g인 코팅되고 하소된 루테늄-함유 화합물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코팅은 Ag, Al, Cu, Nb, Si, Ta, Ti, Zn, Zr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 비산성 또는 비염기성 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 하나 이상의 코팅되고 하소된 루테늄-함유 성분은 하나 이상의 루테늄-함유 성분의 표면 상에 분무 건조, 초기 습윤(incipient wetness), 또는 침전에 의해 코팅된 것인 조성물.

청구항 6

제2항에 있어서, 산화루테늄 및 산화루테늄 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분의 표면 상에 분무 건조, 초기 습윤, 또는 침전에 의해 코팅된 것인, 코팅되고 하소된 루테늄-함유 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 유리 프릿은 사실상 무연(free of lead)인 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 유리 프릿은 알칼리 토류 산화물을 포함하며, 상기 알칼리 토류 산화물은 상기 하나 이상의 유리 프릿의 중량을 기준으로 약 12 중량% 내지 약 54 중량%인 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 유리 프릿은, 상기 하나 이상의 유리 프릿의 중량을 기준으로, SiO₂ 3 내지 37 중량%, Al₂O₃ 3 내지 13 중량%, 및 B₂O₃ 11 내지 38 중량%로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 유리 프릿은 알칼리 토류 보로실리케이트 유리, 알칼리-토류-보로-알루미노-

실리케이트 유리, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 유리 프릿은 알칼리 금속 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분들이 사실상 없는 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 하나 이상의 유리 프릿은 CuO, TiO₂, SiO₂, ZrSiO₄, Ta₂O₅, Nb₂O₅, MnO₂ 및 Ag₂O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나의 화합물을 추가로 포함하는 조성물.

청구항 13

(a) 루테늄-함유 성분을 코팅하여 코팅된 루테늄-함유 성분을 형성 - 여기서, 루테늄-함유 성분은 산화루테늄 및 산화루테늄 수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 코팅은 (i) B, F, P, Se 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 산성 성분, (ii) Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 염기성 성분, 또는 (i) 및 (ii)의 조합을 포함함 - 하는 단계,

(b) 상기 코팅된 루테늄-함유 성분을 하소하여, 하소되고 코팅된 루테늄-함유 성분을 형성하는 단계,

(c) 상기 하소되고 코팅된 루테늄-함유 성분을 유리 프릿(들) 및 유기 비히클과 혼합하여 페이스트를 형성하는 단계, 및

(d) 상기 페이스트를 인쇄 및 소성(firing)하여 후막 저항기를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 코팅되고 하소된 루테늄-함유 성분은 표면적이 약 5 m²/g 내지 약 25 m²/g인 저항기의 제조 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

(a) 약 10 킬로옴/스퀘어(kilo-ohm/sq) 내지 약 10 메가옴/스퀘어(mega-ohm/sq)의 시트 저항 및 (b) 약 -100 ppm/°C 내지 약 +100 ppm/°C 범위의 TCR, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 특성을 갖는, 제13항의 방법에 의해 형성되는 저항기.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 후막 저항 재료의 제조에 적용하기에 적합한 페이스트를 제조하기 위해 제형화된 표면-개질된 RuO₂ 전도성 재료 및 사실상 무연(lead-free)인 분말형 유리 재료, 및 그로부터 제조되는 저항기에 관한 것이다. 본 발명에 가장 적합한 저항 범위는 10 킬로옴/스퀘어(kilo-ohm/sq) 내지 10 메가옴/스퀘어(mega-ohm/sq)의 시트 저항을 갖는 저항기이다. 본 발명은 또한 그러한 표면-개질된 RuO₂ 전도성 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

100 킬로옴 내지 10 메가옴의 저항 범위로 무연 저항기를 제조하는 과정은 매우 어렵다. 이러한 어려움은 저항에만 국한되는 것이 아니라 ±100 ppm/°C 내로 유지되는 저항 온도 계수(temperature coefficient of resistance, TCR)로까지 확장된다. 저항 제형의 통상의 관행에서, 많은 첨가제가 TCR을 더 음의 값(negative)이 되게 하는 것으로 알려져 있다. 저항기로부터 납 함량의 제거와 관련하여, TCR은 음의 값 쪽을 향해 상당히 바이어스(bias)되는 경향이 있다. 그러나, TCR이 너무 음의 값일 경우, TCR을 상승시키는 것은 훨씬 더 어렵다. 본 발명은 이를 필요성에 대처하는 것이다.

발명의 내용

[0003]

본 발명은, (a) 하나 이상의 코팅된 루테늄-함유 성분 - 여기서, 루테늄-함유 성분은 산화루테늄 및 산화루테늄

수화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 포함하고, 코팅은 하나 이상의 산성 성분, 하나 이상의 염기성 성분, 또는 이들의 조합을 포함함 - 과; (b) 하나 이상의 유리 프릿과; (c) 유기 비히클을 포함하는 조성물을 제공한다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 하나 이상의 산성 성분은 B, F, P 및 Se로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조성을 포함한다. 본 발명의 추가 실시 형태에서, 하나 이상의 염기성 성분은 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조성을 포함한다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 루테늄-함유 성분은 RuO₂를 포함한다.

[0004] 본 발명의 실시 형태에서, 조성물의 유리 프릿은 사실상 무연이다. 본 발명에 따른 유리 프릿은 알칼리 토류 산화물을 포함할 수 있다. 알칼리 토류 산화물은 12 내지 54 중량%일 수 있다. 유리 프릿은 SiO₂ 3 내지 37 중량%, Al₂O₃ 3 내지 13 중량%, 및 B₂O₃ 11 내지 38 중량%로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함할 수 있다. 유리 프릿은 ZrO₂ 0 내지 6 중량%, 및 P₂O₅ 0 내지 13 중량%로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 추가 실시 형태에서, 산화바륨은 0 내지 54 중량%일 수 있다. 산화스트론튬은 0 내지 38 중량%일 수 있다. 유리 프릿은 SiO₂ 18 내지 29 중량%, Al₂O₃ 5 내지 9 중량%, 및 B₂O₃ 14 내지 27 중량%로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함할 수 있다. 유리 프릿은 ZrO₂ 0 내지 3 중량%, K₂O 0 내지 2 중량%로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함할 수 있다. 이 단락(paragraph)에 주어진 모든 범위에 대한 중량%의 기준은 유리 프릿이다.

[0005] 본 발명의 일 실시 형태에서, 유리 프릿은 알칼리-토류 보로실리케이트 유리를 포함한다. 알칼리-토류 보로실리케이트 유리는 알칼리-토류 보로-알루미노-실리케이트 유리를 포함할 수 있다. 유리 프릿에는 알칼리 금속 및 ZnO로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분들이 사실상 없을 수 있다. 유리 프릿은 표 1로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 조성물은 CuO, TiO₂, SiO₂, ZrSiO₄, Ta₂O₅, Nb₂O₅, MnO₂ 및 Ag₂O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조성을 추가로 포함할 수 있다.

[0006] 본 발명의 일 실시 형태는 전술한 조성물을 포함하는 저항기에 관한 것이다. 이 저항기의 시트 저항은 10 킬로옴/스퀘어 내지 10 메가옴/스퀘어일 수 있다. 저항기의 TCR은 -100 ppm/°C 내지 +100 ppm/°C일 수 있다.

[0007] 본 발명의 추가 실시 형태는 저항기의 제조 방법에 관한 것으로, 본 방법은 a) 산화루테늄 또는 산화루테늄 수화물 화합물을 산성 또는 염기성 원소로 코팅하는 단계; b) 상기 코팅된 산화루테늄 화합물을 하소(calcining)하는 단계; c) 하소된 화합물을 유리 프릿(들) 및 유기 비히클과 혼합하여 페이스트를 형성하는 단계; 및 d) 페이스트를 인쇄 및 소성하여 후막 저항기를 형성하는 단계를 포함한다. 산성 원소는 B, F, P, Se 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 염기성 원소는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba 또는 그 조합을 포함할 수 있다. Ag, Al, Cu, Nb, Si, Ta, Ti, Zn, Zr 또는 그 조합과 같은 추가의 비산성 또는 비염기성 원소가 코팅에 첨가될 수 있다. 일 태양에서, 코팅 공정은 루테늄 화합물의 표면 상으로의 원하는 원소(들)의 분무 건조, 초기 습윤(incipient wetness), 또는 침전일 수 있다. 코팅된 산화루테늄의 제조에서, 코팅 원소 또는 원소들의 농도는 그의 열 처리 동안 온도 및 체류 시간에 따라 조정되어 산화루테늄 재료의 입자 성장의 억제에 영향을 준다. 이는, 하소 후의 표면적 측정값이 하소 전의 더 높은 출발값으로부터 변화되어 5 내지 25 m²/g으로 유지됨에 의해 전형적으로 측정된다. 이러한 코팅 수준은 본 발명의 일 실시 형태에서 2000 내지 15000 ppm으로 조정될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 이러한 코팅 범위는 3000 내지 10000 ppm이다. 4000 내지 8000 ppm의 코팅 범위는 또한 본 발명에 부합되게 사용될 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시 형태에서, 유리 프릿은 사실상 무연일 수 있다. 유리 프릿은 알칼리-토류 보로실리케이트 유리를 포함할 수 있다. 유리 프릿은 알칼리-토류-보로-알루미노-실리케이트 유리를 포함할 수 있다. 유리 프릿에는 알칼리 금속이 사실상 없을 수 있다. 유리 프릿은 표 1에 주어진 목록으로부터 선택된다.

[0009] 본 발명의 일 실시 형태에서, 코팅된 산화루테늄 또는 산화루테늄 수화물의 하소 후 최종 표면적은 5 내지 25 m²/g일 수 있다. 코팅된 루테늄 화합물은 15분 내지 12시간의 기간 동안 800 내지 1100°C의 온도에서 하소될 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 산화루테늄 화합물은 RuO₂일 수 있다. 본 발명의 다른 실시 형태에서, RuO₂는 표면적이 25 m²/g 초과일 수 있다. 일 실시 형태에서, 산화루테늄 수화물 화합물은 침전된 산화루테늄 수화물 또는 수산화루테늄을 여과함으로써 얻어진 습윤 케이크(wet cake)의 형태일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시 형태는 본 명세서에 기재된 방법에 제조되는 저항기에 관한 것이다. 완성된 저항기는 시트 저항이 10 킬로옴/스퀘어 내지 10 메가옴/스퀘어일 수 있다. 완성된 저항기는 TCR이 -100 ppm/°C 내지 +100

ppm/°C의 범위일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시 형태에서, 저항기는 820 내지 950°C; 또는 대안적으로 850°C 내지 900°C의 피크 온도에서 소성될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 세라믹 후막 저항기 시스템은 일반적으로 개개의 디케이드 요소(decade member)를 포함하며, 이들 요소는 10 옴/스퀘어 내지 1 메가옴/스퀘어의 범위이다. 현재, 가장 상업적인 후막 저항기 시스템은 납 프릿이나 납 프릿 + 납 전도성 상(phase)을 포함한다. 납 재료의 제거에 동반되는 양의 값(positive)의 TCR 위치의 손실은 시트 저항 값이 100 킬로옴/스퀘어 이상인 저항기의 달성을 어렵게 한다.

[0013] 본 발명은 ± 100 ppm/°C의 TCR을 가지면서 100 킬로옴/스퀘어 내지 10 메가옴/스퀘어 범위로 후막 저항 조성물을 제조하기에 적합한 전도성-산화물/프릿의 조합(무연)에 대한 필요성에 대처하는 것이다. 이러한 새로운 시리즈의 저항기는 고속 제조 라인 상에서 사용될 열 처리 조건(thermal process condition)에서의 변동에 충분히 둔감해야 한다. 본 발명은 적합한 고저항(high-ohm) 저항기의 개발에 대한 필요성에 대처하는 것이다.

[0014] RuO_2 와 같은 통상적으로 인식되는 전도성 재료를 사용하여 고저항 요소를 획득하는 것과 같은 어려운 문제는 유리 분말, 전도성 분말, 및 산화물 분말 첨가제로 이루어진 전형적인 저항 제형 내에서 소성 중에 입자 크기 성장이 일어나기 쉽다는 것이다. 본 발명자들은 놀랍게도, 고표면적 RuO_2 분말의 표면을 다양한 산성 또는 염기성 재료로 코팅하고 이어서 그 재료를 적절한 용기 내에서 열처리함 - 다르게는, 그 재료를 "하소"하는 것으로서 알려짐 - 으로써, 그 재료가 850 내지 1100°C의 온도에서 소성될 때 전형적으로 관찰되는 입자 크기 성장이 억제될 수 있음을 발견하였다. 이어서, 전도성 재료의 성장의 이러한 감소는 특정 성능 이점으로 이어지는데, 이러한 성능 이점은 그렇지 않다면 전도성 재료를 제형화된 저항기에 사용할 때 얻을 수 없다.

[0015] 코팅 및 하소된 RuO_2 는 하소 및 후속의 저항기 소성 중에 그의 미세한 입자 크기 및 높은 표면적을 유지한다. 수 %를 초과하는 알칼리 함량이 유리 조성 중에 존재한다면, 전도성 재료는 (코팅되지 않은) RuO_2 저항기의 전형적인 특성으로 사실상 되돌아오고, 이에 의해 그들은 고저항 응용에 부적합하게 된다. 저항기 TCR은 또한 원하는 범위 밖으로 이동된다. 이러한 이유로, 후막 저항기를 제형화하는 데 사용되는 전술한 전도성 재료 및 유리 재료를 함유하는 본 명세서에 개시된 조성물은 허용 가능한 한 세트의 저항기 특성을 달성할 수 있다.

[0016] 600°C 초과의 온도에서 소성될 때, RuO_2 는 통상 입자 성장을 겪으며, 이때 표면적의 손실이 수반된다. 이러한 소결은 RuO_2 -계 저항기가 800° 내지 900°C의 범위의 온도에서 소성될 때 R 및 TCR에 큰 변동을 일으킨다. 큰 열 처리 변동은 대량의 칩 저항기 제조시 낮은 수율로 이어진다. 본 명세서에 기재된 바와 같이, 코팅된 RuO_2 는 이들 RuO_2 -계 저항기의 열 처리 민감성을 크게 감소시킨다.

[0017] 본 명세서에 기재된 바와 같이, 고표면적 RuO_2 또는 $\text{Ru(OH)}_4 \circ \text{nH}_2\text{O}$ 는 염기성 이온 (예를 들어, K^+ 또는 Ba^{2+}) 또는 산성 이온 (예를 들어, $\text{B}_3\text{O}_3^{3-}$ 또는 $\text{P}_3\text{O}_4^{3-}$)으로 최소한으로 코팅된다. 선택적으로, 추가 이온이 코팅 내에 포함될 수 있다. 이어서, 코팅된 RuO_2 가 800°C 내지 1100°C의 온도에서 하소된다. 코팅 및 하소 공정은 상대적으로 높은 표면적(5 m_2/g 초과)을 갖는 미세한 입자의 결정질 RuO_2 를 생성하도록 설계된다.

[0018] 이러한 코팅된 RuO_2 가 알칼리-토류 알루미노-보로실리케이트 프릿과 조합될 때, RuO_2 -계 고저항 저항기가 제조될 수 있다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 저항기의 전기 성능은 가연 프릿(lead frit)에 납 루테네이트(lead ruthenate)를 사용하는, 100 킬로옴/스퀘어 내지 10 메가옴/스퀘어의 납-함유 저항기와 필적한다. 본 발명의 방법 및/또는 조성물에 따라 저항기를 제조할 때, ± 100 ppm/°C 고온 및 저온 TCR (HTCR/CTCR)을 갖는 저항값이 달성될 수 있다.

[0019] 저항 제형의 분말형 유리 성분들로서 제조되고 시험되는 유리의 조성이 표 1에 나타나 있다. 유리 전구체를 용융시키고 롤러에 의해 급랭(quench)시키고, 평균 입자 크기가 1 내지 1.5 마이크로미터가 되게 밀링하였다.

[0020] 본 발명에서, "사실상 무연"은 임의의 납을 불순물 수준 초과로 함유하지 않음을 의미한다. 불순물 수준 (예를 들어, 유리 조성 내의 함량이 0.05 중량% 이하임)이 함유될 수 있다. 납은 때때로 본 발명에 따른 유리 내에

또는 저항 페이스트 및 저항기의 다른 조성 요소 내에 불가피한 불순물로서 극소량으로 함유된다. 본 발명에 따른 페이스트 조성물 및 저항 조성물은 사실상 무연일 수 있다.

[0021] 본 발명에서, "알칼리 금속, 또는 ZnO, 또는 이들 둘 모두가 사실상 없는"은 임의의 알칼리 금속 또는 ZnO를 불순물 수준 초과로 함유하지 않음을 의미한다. 알칼리 금속 및 ZnO는 때때로 본 발명에 따른 유리 내에 또는 저항 페이스트 및 저항기의 다른 조성 요소 내에 불가피한 불순물로서 극소량으로 함유된다.

[0022] 유리 프릿의 제조:

[0023] 1350 내지 1550°C 범위의 온도에서 백금 로듐 합금 도가니 내에서 유리를 용융시켰다. 배치(batch) 재료는 탄산바륨, 탄산스트론튬, 탄산칼슘 및 탄산칼륨을 제외하고는 산화물 재료였다. 배치 재료를 청량하고, 용융 전에 철저하게 혼합하였다. 오산화인을 사전-반응된 인산염 화합물의 형태, 예를 들어 Ba₂P₂O₇, BaP₂O₆, 또는 BPO₄로 첨가하였으나; 이러한 선택은 이들 예시적인 화합물로 한정될 필요가 없을 것이다. 봉소를 봉소 무수물로서 첨가하였다. 비정질 실리카를 SiO₂의 공급원으로서 사용하였다. 유리를 1 내지 4시간 동안 용융시키고, 교반하고, 급랭시켰다. 유리를 급랭시켰다. 이어서, 1.27 cm (½") 지르코니아 매질을 사용하여 유리를 물에서 볼밀링(ball milling)하여 5 내지 7 마이크로미터의 분말이 되게 하였다. 유리 슬러리를 325 메시 스크린을 통해 스크리닝하였다. 이 슬러리를 100°C에서 건조시키고, 이어서 물에서 다시 밀링하여 최종 d₅₀ 크기가 약 1 내지 1.5 마이크로미터가 되게 하였다. 이어서, 건조된 유리 분말을 175°C로 소성한 다음, 저항 제형에 사용될 준비가 되었다. 건조 단계를 사용하여 표면 수분을 제거하였다.

[0024] 표 1에 열거된 유리들의 일반적인 조성 범위는 SiO₂ 3 내지 37 중량%, Al₂O₃ 3 내지 13 중량%, B₂O₃ 11 내지 38 중량%, 알칼리-토류 산화물 12 내지 54 중량%이며, 선택적으로 ZrO₂ 0 내지 6 중량% 및/또는 P₂O₅ 0 내지 13 중량%가 첨가된다. 추가의 유리 조성이 표 2에 나타나 있는데, 이는 표 1의 것들과 관련되지만 첨가된 알칼리 금속 산화물, 산화아연 및/또는 산화티타늄을 함유하는 유리에 의해 저항기 특성에 미치는 영향을 예시하기 위한 것이다. 일부 경우에, 이들 또는 다른 개질제를 함유하는, 유리를 사용하여 제형화된 저항기에서 특성 이동(shift)이 보여질 수 있다. 다른 금속 산화물, 유리 형성 산화물(glass forming oxide), 내열 유리 분말 및 결정질 산화물과 같은 추가의 재료가 본 발명에 따라 유리 재료에 첨가될 수 있다. 추가적으로, 저항 페이스트 및 저항기의 제형 내의 상이한 유리 조성들의 블렌드의 사용이 본 발명에 따라 가능하다.

표 1

유리 조성									
ID	중량% SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	CaO	BaO	SrO	P ₂ O ₅	밀도 g/cc
1	24.08	9.43		20.93		27.19	18.37		3.35
2	23.28	5.54	1.81	22.70		46.67			3.47
3	24.39	5.59		22.91		47.10			3.47
4	22.25	7.55		19.89		50.30			3.56
5	20.84	6.32		19.57		53.26			3.61
6	29.44	9.99		26.32	12.66		21.59		2.89
7	25.46	6.42	5.24	26.32			36.56		3.10
8	36.61	3.04		23.73			36.62		3.03
9	25.63	6.47		25.01			36.81	6.08	2.99
10	26.30	6.83		29.85			37.02		3.04
11	26.30	6.83		29.85			37.02		3.84
12	27.43	6.53	2.13	26.75			37.16		3.09
13	13.49	4.58	3.32	35.01			37.22	6.37	3.09
14	28.79	6.60		27.04			37.57		3.06
15	25.76	9.32		27.17			37.75		3.13
16	7.55	6.87		34.39			39.08	12.11	3.05
17	26.50	10.11		22.92			40.47		3.15
18	7.02	7.23	5.14	29.06			43.25	8.29	3.29
19	25.15	8.07		23.33			43.45		3.22
20	18.99	10.17		24.31			46.53		3.28
21	34.78	7.98		32.68	24.57				2.58
22	26.24	8.62		31.86	33.28				2.73

[0025]

[0026]

전도성 재료 코팅 공정:

- [0027] 코팅은 당업자에게 알려진 임의의 기술, 예를 들어 분무 건조, 초기 습윤, 회전 증발(rotovapping), 침전 등에 의해 행해질 수 있다. 본 명세서에서 설명되는 방법은 초기 습윤이다.
- [0028] 사용된 RuO_2 는 표면적이 20 내지 60 m^2/g 인 미세 분말이었다. 기공 부피를 측정함으로써, 또는 분말이 정확히 습윤될 때까지 기지량의 액체를 시험 샘플에 첨가함으로써, 분말을 정확히 습윤시키는 용액의 부피를 확인하였다. 예를 들어, 실시예에 사용된 RuO_2 는 100 g의 분말을 습윤시키는 데 약 116 mL 의 물을 필요로 하였다. 코팅 요소 또는 요소들의 용액을 제조하고 적절한 부피로 희석하였다. 예를 들어, K의 원하는 농도가 5000 ppm이었다면, 8.84 g의 10 중량% K_2CO_3 용액을 116 mL 로 희석하였다. 이 용액을 100 g의 RuO_2 와 철저하게 혼합하고, 이어서 건조시키고 하소하였다.
- [0029] 다른 형태의 고표면적 RuO_2 가 마찬가지로 사용될 수 있다. 예를 들어, $\text{Ru}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 침전 및 여과로부터 얻어진 습윤 케이크가, 그것을 먼저 건조시지 않고도 그대로 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 코팅 용액은 건조 분말의 경우에서보다 더 농축되어야 하는데, 이는 습윤 케이크가 다량의 물을 이미 함유하기 때문이다.
- [0030] 코팅 용액은 가용성 형태의 원하는 요소(들)를 적합한 용매, 바람직하게는 물 또는 물과 수-혼화성 용매, 예를 들어 메탄올의 혼합물 중에 용해시킴으로써 얻어질 수 있다. 양이온성 요소에 대한 적합한 염은 질산염, 아세트산염, 아질산염, 황산염, 탄산염, 또는 충분한 용해도를 갖는 임의의 다른 염이다. P, B 또는 F와 같은 음이온성 요소에 대해서는, 그들의 산 형태 (예를 들어, H_3PO_4) 또는 그들의 암모늄 염이 사용된다.
- [0031] 코팅이 둘 이상의 요소로 이루어진다면, 그들은 (둘 모두가 동시에 용해되는 경우) 하나의 용액 내에서 조합되거나, 또는 건조 단계를 사이에 두고 RuO_2 에 순차적으로 첨가될 수 있을 것이다. 이들 요소 중 하나가 산성 또는 염기성인 한에는 그리고 적절한 농도에서, 추가 요소는 소성 후 높은 표면적을 유지하면서 첨가될 수 있을 것이다. 이들 추가 요소는, 예를 들어 R, TCR 또는 다른 저항기 특성을 조정하는 데 사용될 수 있을 것이다.
- [0032] 액체와 분말의 혼합은, 모든 분말이 습윤되고 그 결과 생성된 고형물-고함량 슬러리(high-solid slurry)가 균일하게 되는 것을 보장하는 임의의 실제적인 방법으로, 예를 들어 고전단 막서 또는 니더(kneader)를 이용하여 행해질 수 있다.
- [0033] 고형물-고함량 슬러리의 건조는 임의의 편리한 수단에 의해 행해질 수 있다. 예를 들어, 페이스트가 실온에서 공기 건조될 수 있거나 또는 건조를 가속시키기 위해서 가열될 수 있다. 정적 또는 강제-공기 건조가 사용될 수 있다.
- [0034] 건조된 고형물-고함량 슬러리를 15분 내지 12시간 동안 800°C 내지 1100°C의 온도에서 하소하였다. 시간 및 온도는 임의의 주어진 코팅 및 루테늄 화합물에 대하여 원하는 저항기 특성을 달성하도록 최적화하였다. Ru 를 4% 산화 상태로 유지하기 위해 공기가 사용될 수 있겠지만, 다른 분위기, 예를 들어 수증기(steam), 질소, 또는 아르곤이 사용될 수도 있을 것이다.
- [0035] 분말은 건조 및 소성 단계 후에 제질되어 미세한 자유-유동 분말을 생성할 수 있다.
- [0036] 페이스트 제형
- [0037] 입자 및 프릿의 혼합물은, 후막 페이스트를 제조함으로써 저항기로 제작될 수 있다. 그러한 페이스트의 제조 절차는 당업계에 알려져 있다. 전형적으로, 페이스트는 스크린-인쇄가능한 페이스트를 생성하도록 유기 매질 중에 분산된 전도성 입자, 유리 분말, 및 선택적인 첨가제로 이루어진다. 개개의 저항 페이스트들의 저항은 전도성 상의 화학적 특성(chemistry)을 변화시킴으로써 (즉, 10 음/스퀘어 미만의 저항기에 대해서는 Ag/Pd 고체 용액 분말, 10 음/스퀘어 이상의 저항기에 대해서는 RuO_2), 그리고 프릿과 전도성 상의 중량비를 변화시킴으로써 달라질 수 있다. 코팅된 RuO_2 전도성 상 및 표 1의 유리 조성을 사용하게 되면, 후막 페이스트 (이 페이스트는 전형적으로 70 중량%의 전도성 재료 및 프릿을 함유함)의 15 내지 20 중량%의 전도성 재료의 로딩 (loading)으로 100 킬로옴/스퀘어 내지 1 메가옴/스퀘어의 저항이 달성될 수 있다. 페이스트 제형의 유리 분말 성분은, 저항 페이스트 특성 및 후속의 인쇄되고 소성된 저항기의 전기 특성에 영향을 주도록 하기 위해서 다른 산화물 분말로 일부 대체될 수 있다. 대체된 첨가제의 다른 유형의 예에는 내열 유리 분말, 예를 들어 시판용 E 유리, 코닝(Corning)(등록상표) 7740 유리, 용융 실리카, 및 코닝(등록상표) 7800 유리가 있다.
- [0038] 이 무기 성분을 기계적 혼합에 의해 유기 매질과 혼합하여, 스크린 인쇄에 적합한 주도(consistency) 및 리올로지(rheology)를 갖는 "페이스트"라 불리는 점성 조성물을 형성할 수 있다. 매우 다양한 불활성 점성 재료가 유

기 매질로서 사용될 수 있다. 유기 매질은 무기 성분이 충분한 정도의 안정성을 갖고서 분산될 수 있는 것이어야 한다. 이러한 매질의 리올로지 특성은 고형물의 안정적인 분산, 스크린 인쇄를 위한 적절한 점도 및 텍소트로피(thixotropy), 기관 및 페이스트 고형물의 적절한 습윤성, 양호한 건조 속도, 및 양호한 소성 특성을 포함하는 양호한 적용 특성을 조성물에 부여하도록 이루어져야 한다. 본 발명의 후막 조성물에 사용되는 유기 매질은 비수성 불활성 액체일 수 있다. 중점제, 안정제, 및/또는 다른 통상의 첨가제를 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있는 임의의 다양한 유기 매질이 사용될 수 있다. 유기 매질은 전형적으로 용매(들) 중 중합체(들)의 용액이다. 더욱이, 계면활성제와 같은 소량의 첨가제가 유기 매질의 일부일 수 있다. 이를 위해 가장 흔하게 사용되는 중합체는 에틸 셀룰로오스이다. 중합체의 다른 예에는 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스, 우드 로진, 에틸 셀룰로오스 및 페놀 수지의 혼합물, 저급 알코올의 폴리메타크릴레이트가 포함되며, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르가 또한 사용될 수 있다. 후막 조성물에서 발견되는 가장 널리 사용되는 용매는 에스테르 알코올 및 테르펜, 예를 들어, 알파- 또는 베타-테르피네올 또는 이들과 다른 용매, 예를 들어, 등유, 다이부틸프탈레이트, 부틸 카르비톨, 부틸 카르비톨 아세테이트, 헥실렌 글리콜 및 고비점 알코올 및 알코올 에스테르의 혼합물이다. 추가적으로, 기관 상에의 적용 후 신속한 경화를 촉진시키기 위한 휘발성 액체가 매질 내에 포함될 수 있다. RuO_2 -계 저항기를 위한 적합한 계면활성제에는 대두 레시틴 및 알칼리 인산염이 포함된다. 원하는 점도 및 휘발성 요건을 얻도록 이들 및 기타 용매의 다양한 조합이 조제된다.

[0039] 본 발명의 일 실시 형태에서, 유기 매질에 존재하는 중합체는 총 조성물의 8 중량% 내지 11 중량%의 범위이다. 본 발명의 후막 저항 조성물은 유기 매질을 사용하여 소정의 스크린 인쇄가능한 점도로 조정될 수 있다.

[0040] 분산물 내의 무기 성분에 대한 후막 조성물 내의 유기 매질의 비율은, 사용된 유기 매질의 종류 및 페이스트를 적용하는 방법에 따라 달라지며, 이는 다양할 수 있다. 통상적으로, 분산물은 양호한 습윤을 얻기 위해서 70 내지 95 중량%의 무기 성분 및 5 내지 30 중량%의 유기 매질을 함유할 것이다.

[0041] 분말은 기계적 혼합에 의해 유기 매질에 의해 습윤된다. 소량의 샘플은 스파츌라를 사용하여 유리 표면 상에서 손으로 혼합될 수 있다. 더 다량의 페이스트에 대해서는 임펠러 교반기(impeller stirrer)가 사용된다. 분말 입자의 최종 혼합 및 분산은 3롤 밀, 예를 들어 로스(Ross) (미국 뉴욕주 하퍼지 소재) 3롤 밀 (10.16 cm (4 인치) 직경 \times 20.32 cm (8 인치) 길이의 룰을 갖는 플로어(floor) 모델)을 사용하여 완수된다. (#14 스판들 및 6R 컵과 함께 브룩필드 HBF 점도계 [미국 매사추세츠주 미들보로 소재]를 사용하여 10 rpm 및 25°C에서 측정했을 때) 150 내지 300 Pa-sec의 최종 페이스트 점도가 스크린 인쇄에 적합하다. 스크린 인쇄는 자동 스크린 인쇄기 (예를 들어, 미국 뉴저지주 숨머빌 소재의 엔지니어링 테크니컬 프로덕츠(Engineering Technical Products)로부터의 것들)를 사용하여 완수된다. (길이 및 폭이 0.8 mm인 저항기 상에) 18 마이크로미터의 저항기 건조 두께를 달성하기 위해서 200 또는 325 메시 스테인리스강 스크린이 사용된다. 저항기는 2.54 cm (1 인치) 정사각형의 96% 알루미나 기관 상에 인쇄된다. 기관은 두께가 0.635 mm (25 밀(mil))이며, 쿠어스텍(CoorsTek) (미국 콜로라도주 골든 소재)에 의해 제조된다. 저항기가 850°C로 미리 소성된 Ag 후막 터미네이션(termination)의 패턴 상에 인쇄된다. 듀폰(DuPont) 5435F 터미네이션은 퍼크 소성 온도에서의 10분을 갖는 권장된 30분 소성 프로파일을 사용하여 소성하였다 (듀폰 마이크로서킷 머티리얼즈(DuPont MicroCircuit Materials), 미국 델라웨어주 월밍턴 소재). 저항기는 또한 퍼크 온도에서의 10분을 갖는 30분 프로파일을 사용하여 850°C에서 소성된다. 벨트 길이가 593.1 cm (233.5 인치)인, 린드버그(Lindberg) 모델 800 (미국 미시간주 리버사이드 소재) 10-구역(zone) 벨트 소성로가 모든 소성에 사용된다.

[0042] 2점 프로브 방법을 사용하여 -55, 25 및 125°C에서 저항이 측정한다. 키슬리(Keithley) 2000 멀티미터 및 키슬리 224 프로그램가능한 전류원 (미국 오하이오주 클리블랜드 소재)을 사용하여 측정을 수행한다. 에스 앤 에이 엔지니어링 (S & A Engineering) 4220AQ 열 시험 챔버 (미국 애리조나주 스코츠데일 소재)가 3개의 측정 온도를 달성하는 데 사용된다. 데이터는 25°C에서의 R/sq로 보고된다. CTCR은 $[(R_{25^\circ\text{C}} - R_{-55^\circ\text{C}}) / (\Delta T \times R_{25^\circ\text{C}})] \times 1,000,000$ 으로 정의된다. HTCR은 $[(R_{125^\circ\text{C}} - R_{25^\circ\text{C}}) / (\Delta T \times R_{25^\circ\text{C}})] \times 1,000,000$ 으로 정의된다. HTCR 및 CTCR 둘 모두의 단위는 ppm/°C이다.

재료

[0044] 루테늄 화합물은 미국 매릴랜드주 엘크턴 소재의 콜로니얼 메탈스(Colonial Metals)로부터 입수하였다. 다른 모든 무기 화학물질은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) (미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수하였다. 저항 제형에 사용되는 비정질 SiO_2 는 표면적이 약 10 m²/g이다.

전도성 재료 처리(CP)의 실시예

[0046] 실시예 CP-1: 5,000 ppm K

6.4795 g의 3.8554 중량% KHCO_3 용액을 64.48 g으로 희석하였다. 이 용액을 49.96 g의 RuO_2 와 철저하게 혼합하였다. RuO_2 는 출발 표면적이 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 고형물-고함량 슬러리를 공기 건조되게 하였다. 건조된 고형물-고함량 슬러리를 미세 분말로 파쇄하고, 900°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅된 RuO_2 는 표면적이 $12.40 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0048] 실시예 CP-2: 6,000 ppm K 및 4,753 ppm P

7.3168 g의 10.00 중량% KH_2PO_4 용액을 42.37 g으로 희석하였다. 이 용액을 35.12 g의 RuO_2 와 철저하게 혼합하였다. RuO_2 는 출발 표면적이 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 고형물-고함량 슬러리를 공기 건조되게 하였다. 건조된 고형물-고함량 슬러리를 미세 분말로 파쇄하고, 1050°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅된 RuO_2 는 표면적이 $10.22 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0050] 실시예 CP-3: 10,000 ppm Rb

7.7445 g의 6.1258 중량% Rb_2CO_3 용액을 42.37 g으로 희석하였다. 이 용액을 35.11 g의 RuO_2 와 철저하게 혼합하였다. RuO_2 는 출발 표면적이 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 고형물-고함량 슬러리를 공기 건조되게 하였다. 건조된 고형물-고함량 슬러리를 미세 분말로 파쇄하고, 900°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅된 RuO_2 는 표면적이 $10.34 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0052] 실시예 CP-4: 2.5% B

침전된 $\text{Ru}(\text{OH})_4 \text{nH}_2\text{O}$ 의 습윤 케이크를 여과하였지만 건조시키지는 않았다. 15.5417 g의 4.9951 중량% H_3BO_3 용액을 이 케이크와 철저하게 혼합하였다. 고형물-고함량 슬러리를 공기 건조되게 하였다. 건조된 고형물-고함량 슬러리를 미세 분말로 파쇄하고, 900°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅된 RuO_2 는 표면적이 $10.08 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0054] 실시예 CP-5: 6,000 ppm P

6.3942 g의 8.817 중량% H_3PO_4 용액을 43.58 g으로 희석하였다. 이 용액을 34.95 g의 RuO_2 와 철저하게 혼합하였다. RuO_2 는 출발 표면적이 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 고형물-고함량 슬러리를 공기 건조되게 하였다. 건조된 고형물-고함량 슬러리를 미세 분말로 파쇄하고, 900°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅된 RuO_2 는 표면적이 $12.70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0056] 실시예 CP-6: 5,000 ppm K 및 827 ppm Si

K_2SiO_3 및 KOH 를 물에 용해시켜 3.4586% K 및 0.5723% Si 용액을 형성하였다. 4.3427 g의 이 용액을 36.81 g으로 희석하였다. 이 용액을 30.02 g의 RuO_2 와 철저하게 혼합하였다. RuO_2 는 출발 표면적이 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 고형물-고함량 슬러리를 공기 건조되게 하였다. 건조된 고형물-고함량 슬러리를 미세 분말로 파쇄하고, 900°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅된 RuO_2 는 표면적이 $8.96 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0058] 비교예 CP-7: 코팅하지 않음

출발 표면적이 $59 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 코팅되지 않은 순수 RuO_2 를 900°C 에서 1시간 하소하였다. 생성된 코팅되지 않은 RuO_2 는 표면적이 $0.86 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0060] 저항 제형 및 시험예

모든 시험 결과는 다음 단위로 보고되어 있다. R (시트 저항)의 단위는 $0.8 \times 0.8 \text{ mm}^2$ 의 저항기에 대한 옴/스퀘어이다. TCR은 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 로 보고되어 있다.

[0062] 비교예 1: RuO_2 상에 코팅 없음

[0063] 표면적이 0.86 m_2/g 인, 코팅되지 않은 하소된 RuO_2 (비교예 CP-7)를 유리 #14 (표 1), 비정질 실리카, 및 유기 매질과 하기의 비율로 블렌딩하여 2개의 저항 제형을 제조하였다:

	저항 페이스트 C-1	저항 페이스트 C-2
RuO_2	26.40 중량%	32.27 중량%
유리 분말 #14	36.55	31.10
비정질 SiO_2	7.05	6.63
유기 매질	30.00	30.00

[0064]

[0065] 2개의 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이들 페이스트를 다음과 같은 패스(pass)들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: $1 \times 0.69 \text{ MPa}$ ($1 \times 100 \text{ psi}$), $2 \times 1.03 \text{ MPa}$ ($2 \times 150 \text{ psi}$), $3 \times 1.38 \text{ MPa}$ ($3 \times 200 \text{ psi}$). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 8개의 $2.54 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ ($1" \times 1"$)의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 샘플을 850°C 에서 소성하였다. 페이스트 C-1 및 C-2 둘 모두로부터의 모든 저항기는 측정하기에 너무 높은 시트 저항을 가졌다.

[0066]

실시예 2: 코팅된 RuO_2 와 함께 유리 #3 (표 1) 사용

[0067]

본 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 코팅되어 있다. 5000 ppm K 코팅된 RuO_2 를 유리 #3과 함께 하기의 2개의 저항 페이스트 제형으로 제형화하였다.

	저항 페이스트 2-1	저항 페이스트 2-2
코팅된 RuO_2	10.42 중량%	15.07 중량%
유리 분말 #3	59.58	54.93
유기 매질	30.00	30.00

[0068]

[0069]

2개의 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이들 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: $2 \times$ 오픈 (open), $2 \times 0.69 \text{ MPa}$ ($2 \times 100 \text{ psi}$), $2 \times 1.24 \text{ MPa}$ ($2 \times 180 \text{ psi}$), $2 \times 1.72 \text{ MPa}$ ($2 \times 250 \text{ psi}$). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 $2.54 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ ($1" \times 1"$)의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C 에서 소성하였다. 저항 페이스트 2-1에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 10,095,400 옴 ($\text{CV\%} = 2.81$)이었다. 고온 TCR (HTCR)은 92 (시그마 = 2.7)이고, 저온 TCR (CTCR)은 42 (시그마 = 3.0)이었다. 저항 페이스트 2-2에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 1,661,501 옴 ($\text{CV\%} = 2.36$)이었다. HTCR은 37 (시그마 = 1.7)이고, CTCR은 -19 (시그마 = 0.8)이었다. 이들 데이터는, 이러한 저항기/전도성 재료 시스템 내의 1 메가옴/스퀘어 저항기가 $H/\text{CTCR} \times +21/-37 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 가 될 것이며 이는 후막 저항 조성물에 대한 통상의 $\pm 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 규격 한계 내에 충분히 있음을 나타낸다.

[0070]

실시예 3: 코팅된 RuO_2 와 함께 유리 #14 (표 1) 및 산화물 첨가제 사용

[0071]

본 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 상기 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 제조되어 있다. 코팅된 RuO_2 를 유리 #14 (표 1)과 함께 하기의 2개의 저항 페이스트 제형으로 제형화하였다.

	저항 페이스트 3-1	저항 페이스트 3-2
코팅된 RuO_2	12.14 중량%	17.33 중량%
유리 분말 #14	49.09	44.69
비정질 SiO_2	8.77	7.98
유기 매질	30.00	30.00

[0072]

2개의 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이들 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: $2 \times$ 오픈, $2 \times 0.69 \text{ MPa}$ ($2 \times 100 \text{ psi}$), $2 \times 1.24 \text{ MPa}$ ($2 \times 180 \text{ psi}$), 1.72 MPa ($2 \times 250 \text{ psi}$). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 $2.54 \text{ cm} \times 2.54 \text{ cm}$ ($1" \times 1"$)의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C 에서 소성

하였다. 저항 페이스트 3-1에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 4,484,240 옴 (CV% = 3.03)이었다. 고온 TCR (HTCR)은 -84 (시그마 = 2.6)이고, 저온 TCR (CTCR)은 -160 (시그마 = 3.4)이었다. 저항 페이스트 3-2에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 532,647 옴 (CV% = 2.59)이었다. HTCR은 -104 (시그마 = 0)이고, CTCR은 -180 (시그마 = 0)이었다.

표 2

추가 유리 기준 조성

ID	중량% SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	B ₂ O ₃	ZnO	BaO	SrO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Li ₂ O	P ₂ O ₅	밀도 g/cc
23	18.18	8.94		19.41		51.46			2.00				3.59
24	22.40	9.15		16.34		50.81			1.30				3.57
25	24.72	10.46		18.58			45.55		0.69				3.28
26	27.08	12.31		15.13			41.69		3.79				3.17
27	28.08	10.95		21.11			39.27		0.59				3.07
28	28.22	8.22		22.94			36.83		2.42	1.37			3.05
29	36.94	5.49		14.98		35.35			7.24				3.12
30	53.81	3.45			24.75		7.00	7.33			1.26	2.40	2.89
31	24.32	4.57	2.04	27.23	5.40	20.34	13.74					2.35	3.14
32	23.40	5.37		14.84	13.56	25.56	17.27						3.66
33	3.29			24.85	20.29	51.58							4.15

주: 표 2의 조성 30은 본 발명에 따르지 않는 유리 조성의 비교예이다.

실시예 4: 코팅된 RuO₂와 함께 유리 #33 (표 2) 사용

본 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 동일한 처리 조건을 사용하여 상기 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 코팅되어 있다. 코팅된 RuO₂를 900°C에서 1시간 하소하였으며, 그 결과 11.93 m²/g의 표면적을 얻었다. 코팅된 RuO₂를 유리 #33과 함께 하기의 2개의 저항 페이스트 제형으로 제형화하였다.

	저항 페이스트 4-1	저항 페이스트 4-2
코팅된 RuO ₂	13.05 중량%	8.92 중량%
유리 분말 #33	56.95	61.08
유기 매질	30.00	30.00

2개의 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이를 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: 2 x 오픈, 2 × 0.69 MPa (2 × 100 psi), 2 × 1.24 MPa (2 × 180 psi), 2 × 1.72 MPa (2 × 250 psi). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 2.54 cm × 2.54 cm (1" × 1")의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C에서 소성하였다. 저항 페이스트 4-1에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 47,900 옴 (CV% = 3.03)이었다. 고온 TCR (HTCR)은 -41 (시그마 = 3.1)이고, 저온 TCR (CTCR)은 -124 (시그마 = 0)이었다. 저항 페이스트 4-2에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 167,532 옴 (CV% = 4.4)이었다. HTCR은 -46 (시그마 = 0)이고, CTCR은 -135 (시그마 = 0)였다.

실시예 5: 코팅된 RuO₂와 함께 유리 #3, 유리 #12, 유리 #2, 유리 #4 및 유리 #5 (표 1)와 비정질 SiO₂ 첨가제 사용

이러한 일련의 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 동일한 처리 조건을 사용하여 상기 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 코팅되어 있다. 코팅된 RuO₂를 900°C에서 1시간 하소하였으며, 그 결과 12.40 m²/g의 표면적을 얻었다. 5000 ppm K 코팅된 RuO₂를 유리 #3, 유리 #12, 유리 #2, 유리 #4, 및 유리 #5 (표 1)와 함께 하기의 동일한 부피%로딩량(12%)의 코팅된 RuO₂로 제형화하였으며, 이때 각각의 유리 재료 및 일정 부피%의 비정질 SiO₂ 첨가제 (17.6%)가 하기의 저항 페이스트 제형 내에 혼입되었다.

표 3

저항 페이스트 제형 고형물 (단위: 중량%)

샘플 ID	코팅된 RuO ₂	유리 #3	유리 #12	유리 #2	유리 #4	유리 #5	비정질 SiO ₂
A	22.84	66.63					10.53
B	24.61		64.05				11.34
C	22.82			66.66			10.52
D	22.45				67.20		10.35
E	22.23					67.53	10.24

[0081]

[0082] 70 중량%의 고형물을 30 중량%의 유기 매질과 제형화함으로써 이 고형물을 페이스트로 처리한다. 이 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 믹서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이들 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: 2 x 오픈, 2 x 0.69 MPa (2 x 100 psi), 2 x 1.24 MPa (2 x 180 psi), 2 x 1.72 MPa (2 x 250 psi). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 2.54 cm × 2.54 cm (1" × 1")의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C에서 소성하였다.

표 4

표 3의 샘플에 대한 850°C에서 소성된 저항기 특성 및 측정 통계치

	A	통계치	B	통계치	C	통계치
R	1289830	CV% = 3.02	628540	CV% = 5.88	1410813	CV% = 5.14
HTCR	-11.36	$\sigma = 2.331$	129.30	$\sigma = 3.91$	-20.97	$\sigma = 2.256$
CTCR	-69.02	$\sigma = 1.933$	204.20	$\sigma = 4.979$	-78.11	$\sigma = 4.984$

	D	통계치	E	통계치
R	1893896	CV% = 2.26	8732661	CV% = 3.71
HTCR	21.15	$\sigma = 1.663$	65.59	$\sigma = 7.546$
CTCR	-43.00	$\sigma = 2.69$	-0.02	$\sigma = 10.25$

[0083]

[0084] 실시예 6: 코팅된 RuO₂와 함께 유리 #32 (표 2)와 비정질 SiO₂ 첨가제 사용

[0085]

실시예 5에 기재된 것과 동일한 저항기 전도성 재료 및 처리 조건을 사용하여, 표 2의 유리 #32를 동일한 조건 하에서 시험하였다. 저항 제형 고형물은 22.04 중량%의 K-코팅된 RuO₂, 표 2의 67.80 중량%의 유리 #32, 및 10.16 중량%의 비정질 SiO₂이었다.

[0086]

850°C에서 소성된 샘플의 데이터가 하기와 같았다:

	유리 10	통계치
R	979751.1	CV% = 3.38
HTCR	-37.6	$\sigma = 2.007$
CTCR	-118.3	$\sigma = 4.408$

[0087]

[0088] 실시예 7: 코팅된 RuO₂와 함께 유리 #23 (표 2) 사용

[0089]

본 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 상기 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 코팅되어 있다. 코팅된 RuO₂를 유리 #23 (표 2)와 함께 하기의 저항 페이스트 제형으로 제형화하였다.

	저抵抗 페이스트 7-1	저抵抗 고형물
코팅 된 RuO ₂	15.63 중량%	12.00 중량%
유리 분말 #23	47.17	70.40
비정질 SiO ₂	7.20	17.60
유기 매질	30.00	

[0090]

이 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 막서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: 2 x 오픈, 2 × 0.69 MPa (2 × 100 psi), 2 × 1.24 MPa (2 × 180 psi), 2 × 1.72 MPa (2 × 250 psi). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 2.54 cm × 2.54 cm (1" × 1")의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C에서 소성하였다. 소성된 저항 페이스트 7-1에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 10,531,550 옴 (CV% = 4.22)이었다. 고온 TCR (HTCR)은 53 (시그마 = 2.1)이고, 저온 TCR (CTCR)은 -3 (시그마 = 0)이었다. 이러한 저항기 실시예는 실시예 2 (저항 페이스트 2-1)와 비교할 만한데, 2가지 차이점이 있다. 실시예 7은 비정질 SiO₂첨가제 및 유리를 갖는다. 저항 페이스트 2-1에서는, 유리 #3 (표 1)은 유사하지만 침가된 알칼리 산화물 K₂O는 갖지 않는다.

[0092]

실시예 8: 코팅된 RuO₂와 함께 유리 #33(표 2)과 비정질 SiO₂ 첨가제 사용

[0093]

본 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 상기 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 코팅되어 있다. 코팅된 RuO₂를 900°C에서 1시간 하소하였으며, 그 결과 12.40 m²/g의 표면적을 얻었다. 코팅된 RuO₂를 유리 #33 (표 2)과 함께 하기의 저항 페이스트 제형으로 제형화하였다.

	저抵抗 페이스트 8-1	저抵抗 고형물
코팅 된 RuO ₂	14.14 중량%	12.00 부피%
유리 분말 #33	49.35	70.40
비정질 SiO ₂	6.51	17.60
유기 매질	30.00	

[0094]

이 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 막서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: 2 x 오픈, 2 × 0.69 MPa (2 × 100 psi), 2 × 1.24 MPa (2 × 180 psi), 2 × 1.72 MPa (2 × 250 psi). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 2.54 cm × 2.54 cm (1" × 1")의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C에서 소성하였다. 소성된 저항 페이스트 8-1에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 29,530 옴 (CV% = 1.64)이었다. 고온 TCR (HTCR)은 -5 (시그마 = 0.4)이고, 저온 TCR (CTCR)은 -90 (시그마 = 0)이었다. 이러한 저抵抗기 실시예는 실시예 4 (저抵抗 페이스트 4-1)와 비교할 만한데, 2가지 차이점이 있다. 실시예 8은 비정질 SiO₂ 첨가제와 함께 실시예 4와 동일한 유리 및 저抵抗 페이스트 1과 동일한 부피%의 코팅된 전도성 재료를 갖는다. 코팅된 전도성 재료는 실시예 1과 동일한 공정으로 제조되었지만, 각각 11.93 및 12.40 m²/g의 약간 상이한 표면적을 갖는다.

[0096]

실시예 9: 코팅된 RuO₂와 함께 사용된 유리 #4 (표 1)와 비정질 SiO₂ 첨가제에 대한 열 처리 범위 (latitude)

[0097]

이 실시예는 850°C 소성에 대해 제공된 데이터와 함께 실시예 5에서 이미 제공하였다. 이 저抵抗 제형은 표 3의 저抵抗 페이스트 D이다. 800°C, 850°C 및 900°C의 소성 온도에서 이 샘플에 대하여 추가 데이터를 획득하였다. 이 데이터가 하기에 나타나 있다:

열 쳐리 저항기 데이터 - 제형화된 페이스트 D (실시 예 5)

	데이터	통계치
R 800°C	5675921	CV% = 5.42
R 850°C	1893896	CV% = 2.26
R 900°C	1073955	CV% = 3.2
HTCR 800°C	-64.02	σ = 4.36
HTCR 850°C	21.15	σ = 1.66
HTCR 900°C	46.23	σ = 1.42
CTCR 800°C	-137.3	σ = 8.588
CTCR 850°C	-43	σ = 2.69
CTCR 900°C	-16.83	σ = 0

[0098]

R의 단위는 $0.8 \times 0.8 \text{ mm}$ 의 저항기에 대한 옴/스퀘어이다. TCR은 ppm/°C로 보고되어 있다.

[0100] 비교예 10: 코팅된 RuO₂ (5000 ppm K), (표 2의 유리 #30을 사용함)

[0101] 본 시험에 사용된 저항기 전도성 재료는 실시예 CP-1에 기재된 바와 같이 코팅되어 있다. 5000 ppm K 코팅된 RuO₂를 유리 #30 (표 2)과 함께 하기의 2개의 저항 페이스트 제형으로 제형화하였다.

	저항 페이스트 10-1	저항 페이스트 10-2
코팅된 RuO ₂	10.19 중량%	16.92 중량%
유리 분말 #30 (표 2)	59.81	53.08
유기 매질	30.00	30.00

[0102]

2개의 저항 페이스트를 5분 동안 750 RPM에서 고전단 막서를 사용하여 혼합하였다. 이어서, 이들 페이스트를 다음과 같은 패스들을 사용하여 압력 제어된 롤 밀 상에서 롤 밀링하였다: 2 x 오픈, 2 x 0.69 MPa (2 x 100 psi), 2 x 1.24 MPa (2 x 180 psi), 2 x 1.72 MPa (2 x 250 psi). 페이스트를 Ag계 도체 패드로 사전-터미네이션된 4개의 2.54 cm x 2.54 cm (1" x 1")의 알루미나 기판 칩 상에 18 마이크로미터의 견조 두께로 인쇄하였다. 각각의 칩의 8개의 인쇄된 저항기로부터 데이터를 수집하였다. 보고된 값을 평균한다. 샘플을 850°C에서 소성하였다. 저항 페이스트 10-1에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 1882.8 옴 (CV% = 5.44)이었다. 고온 TCR (HTCR)은 813.7 (시그마 = 3.97)이고, 저온 TCR (CTCR)은 833.8 (시그마 = 4.43)이었다. 저항 페이스트 10-2에 대하여 옴/스퀘어 단위로 측정된 시트 저항은 117.5 옴 (CV% = 5.26)이었다. HTR은 913.6 (시그마 = 8.92)이고, CTCR은 955.7 (시그마 = 4.33)이었다.

[0104]

유리 #30 (표 2)은 본 발명에 따른 다른 유리 조성에 비하여 더 높은 SiO₂ 수준을 갖고 B₂O₃를 함유하지 않는 유리의 실시예이다. 이들 시험은 부적절한 유리의 선택으로 인한 부적합한 저항 제형의 예를 보여준다 (TCR은 너무 높고, 통계치는 더 불량함). 유리 #30 (표 2)은 K 코팅된 RuO₂ 전도성 재료에 적합한 본 발명의 유리 조성의 실시예가 아니다.