



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년06월12일
(11) 등록번호 10-2820136
(24) 등록일자 2025년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01C 7/00 (2025.01) C03C 8/10 (2006.01)
C03C 8/16 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01C 7/003 (2013.01)
C03C 8/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7035720
(22) 출원일자(국제) 2021년04월30일
심사청구일자 2023년11월13일
(85) 번역문제출일자 2022년10월13일
(65) 공개번호 10-2023-0004485
(43) 공개일자 2023년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/017299
(87) 국제공개번호 WO 2021/221173
국제공개일자 2021년11월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-081114 2020년05월01일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP52054195 A*
JP53100496 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3
(72) 발명자
안도 마사키
일본 도쿄도 오메시 스에히로쵸 1초메 6방 1고 스
미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤 오메지교쇼
나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 방인환

(54) 발명의 명칭 후막 저항 페이스트, 후막 저항체, 및 전자 부품

(57) 요약

(과제) 보다 소형화가 진행되는 전자 부품에 대해, 저항 변화율이 보다 작은 내서지성이 우수한 저항체용의 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품의 제공.

(해결 수단) 루테튬산납 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어지고, 루테튬산납 함유 유리 분말이, 루테튬산납을 10 질량% 이상 70 질량% 이하 함유하고, 또한, 유리 조성이 유리 성분 100 질량%에 대하여, 산화규소를 3 질량% 이상 60 질량% 이하, 산화납을 30 질량% 이상 90 질량% 이하, 산화붕소를 5 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하고, 또한, 산화규소와 산화납과 산화붕소의 합계 함유량이 유리 성분 100 질량%에 대하여 50 질량% 이상이다.

(52) CPC특허분류

C03C 8/16 (2013.01)

H01B 1/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

루테튬산납 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어지고,

상기 루테튬산납 함유 유리 분말이, 루테튬산납을 10 질량% 이상 70 질량% 이하 함유하고,

또한, 유리 조성이 유리 성분 100 질량%에 대하여, 산화규소를 33 질량% 이상 60 질량% 이하, 산화납을 30 질량% 이상 62 질량% 이하, 산화붕소를 5 질량% 이상 37 질량% 이하 함유하고,

또한, 산화규소와 산화납과 산화붕소의 합계 함유량이 유리 성분 100 질량%에 대하여 68 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 후막 저항 페이스트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 루테튬산납 함유 유리 분말의 평균 입자경이 5 μm 이하인 것을 특징으로 하는 후막 저항 페이스트.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 후막 저항 페이스트의 소성체로 이루어지는 후막 저항체.

청구항 4

제 3 항에 기재된 후막 저항체를 구비한 전자 부품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 후막 저항 페이스트에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 도전물로서 루테튬산납을 함유하는 유리 분말을 함유하고, 특히 내서지성이 우수한 후막 저항체를 형성할 수 있는 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 후막 저항 페이스트는, 일반적으로, 도전 분말과, 유리 분말과, 그것들을 인쇄에 적합한 페이스트상으로 하기 위한 유기 비히클로 구성된다. 이 후막 저항 페이스트를 임의의 패턴으로 인쇄하고, 통상 800 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온에서 유리를 소결시킴으로써, 예를 들어, 후막 칩 저항기 등의 전자 부품을 구성하는 후막 저항체로서 사용되고 있다. 도전 분말로는, 유리 분말과의 혼합 비율을 조정함으로써 완만하게 저항값을 변화시킬 수 있기 때문에, 산화루테튬 분말이나 루테튬산납 분말이 널리 사용되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 무기 입자에 멀라이트를, 유리 입자에 붕규산납 유리를, 도전 입자에 이산화루테튬을 사용한 혼합물에, 바인더로서 에틸셀룰로오스를, 용제로서 톨루엔 및 알코올을 사용한 비히클을 첨가하여 얻은 저항 페이스트를 사용하여 형성한 후막 저항체의 기술이 기재되어 있다.

[0004] 또, 특허문헌 2에는, 무기 입자에 지르콘을, 유리 입자에 붕규산납 유리를, 도전 입자에 이산화루테튬을 사용한 혼합물에, 바인더로서 에틸셀룰로오스를, 용제로서 테르피네올과 부틸카르비톨아세테이트를 사용한 비히클을 첨가하여 얻은 저항 페이스트, 및 그 저항 페이스트를 사용하여 형성한 후막 저항체의 기술이 기재되어 있다.

[0005] 최근, 후막 칩 저항기 등의 전자 부품의 소형화가 진행되어, 후막 저항체에는 전기적 특성의 향상이 요구되고 있으며, 특히, 내서지성 등의 내전압성이 우수한 후막 저항체가 요구되고 있다. 후막 저항체에 순간적인 고전압(서지 전압)이 인가되었을 경우, 통상, 부(負)의 저항값 변화를 나타내지만, 이 저항값 변화량은 작은 편이 바람직하다. 이와 같은 부의 저항값 변화는, 전압 인가시의 발열의 영향이라고 생각되고 있다. 종래의 후막 저항 페이스트에서는, 소결시에 유리 분말끼리가 결합되지만, 유리 분말의 연화는 표층에만 머문다. 이 때문에, 후막 저항 페이스트를 소결 후의 후막 저항체에 있어서, 유리 입자경에 상당하는 유전체층이 존

재한다. 도전 분말은, 이 유전체층의 주위에 분포하여, 후막 저항체에 도전성을 갖게 하고 있다. 이와 같은 구조에, 서지 전압을 인가하면, 도전부에 전류가 흘러, 그 주변이 국소적으로 가열되어, 저항값 변화가 생긴다고 생각된다.

[0006] 후막 저항체의 내서지성을 향상시키는 방법으로는, 후막 저항 페이스트에 함유하는 루테튬산납을 증량하는 것을 들 수 있다. 후막 저항 페이스트에 함유하는 루테튬산납을 증량하면, 후막 저항 페이스트를 소결 후의 후막 저항체에 있어서, 도전 경로가 굵은, 강고한 도전부가 형성되고, 서지 전압 인가시의 발열이 억제되어, 저항값 변화의 영향을 완화시킬 수 있다고 생각된다.

[0007] 그러나, 루테튬산납의 증량은 저항 온도 계수 (TCR) 의 상승을 가져온다. TCR 은 단위 온도당의 저항값 변화율을 나타낸 것으로, 후막 저항체의 중요한 특성의 하나이다. 루테튬산납을 증량함으로써, TCR 이 높아지면, 서지 전압 인가시의 발열에 의한 저항값 변화가 억제되어도, 도전부 그 자체의 저항값 변화를 일으켜 버린다.

[0008] 이 때문에, 루테튬산납을 증량할 때, TCR 을 0 에 가깝게 하는 것이 요구된다. 이 TCR 은, 주로 금속 산화물로 이루어지는 첨가제를 후막 저항체에 첨가함으로써, 조정이 가능하고, 금속 산화물로는 망간 산화물, 니오브 산화물, 티탄 산화물 등을 들 수 있다. 그러나, 첨가제에 의한 조정폭에도 한계가 있기 때문에, 루테튬산납의 증량에도 한계가 있다.

[0009] 후막 저항체의 내서지성을 향상시키기 위한 다른 방법으로서, 후막 저항체 중의 도전물의 분포를 보다 균일하게 하는 시도가 이루어지고 있다. 도전물의 분포가 균일해지면, 서지 전압 인가시에 저항체에 고르게 전류가 흐름으로써, 국소적으로 발생하는 발열의 영향을 완화시킬 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평4-320003호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평6-163202호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 최근의 보다 소형화가 진행되는 전자 부품용의 후막 저항체에는, 보다 높은 내서지성이 요구되고 있다.

[0012] 본 발명의 목적은, 보다 소형화가 진행되는 전자 부품에 대해, 저항 변화율이 보다 작은 내서지성이 우수한 저항체용의 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전자 부품을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자는 여러 가지 연구를 실시한 결과, 특정한 조성으로 구성된 루테튬산납 함유 유리를 사용한 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 후막 저항체가, 종래보다 내서지성이 우수한 것을 알아내어, 본 발명을 도출하기에 이르렀다.

[0014] 즉, 본 발명에 의한 후막 저항 페이스트는, 루테튬산납 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어지고, 상기 루테튬산납 함유 유리 분말이, 루테튬산납을 10 질량% 이상 70 질량% 이하 함유하고, 또한, 유리 조성인 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 산화규소를 3 질량% 이상 60 질량% 이하, 산화납을 30 질량% 이상 90 질량% 이하, 산화붕소를 5 질량% 이상 50 질량% 이하 함유하고, 또한, 산화규소와 산화납과 산화붕소의 합계 함유량이 유리 성분 100 질량% 에 대하여 50 질량% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또, 본 발명의 후막 저항 페이스트에 있어서는, 상기 루테튬산납 함유 유리 분말의 평균 입자경이 5 μm 이하인 것이 바람직하다.

[0016] 또, 본 발명에 의한 후막 저항체는, 상기 본 발명의 어느 후막 저항 페이스트의 소성체로 이루어지는 것을 특징

으로 한다.

[0017] 또, 본 발명에 의한 전기·전자 부품은, 상기 본 발명의 후막 저항체를 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 종래보다 내서지성이 우수한 후막 저항 페이스트, 그 후막 저항 페이스트를 사용한 후막 저항체, 및 그 후막 저항체를 구비한 전기·전자 부품을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명하지만, 본 발명은, 하기의 실시형태에 제한되는 것은 아니며, 본 발명의 범위 내에서, 하기 실시형태에 여러 가지 변형 및 치환을 가할 수 있다.

[0020] 본 실시형태의 후막 저항 페이스트는, 루테튬산납 함유 유리 분말과 유기 비히클을 함유하여 이루어진다. 이하, 각 성분에 대해 상세하게 설명한다.

[0021] (도전물)

[0022] 본 발명의 후막 저항 페이스트에 있어서의 도전물에는 루테튬산납을 사용한다. 일반적인 후막 저항 페이스트는, 도전물과, 유리를, 각각 분말상으로 함유한 구조이지만, 본 발명의 후막 저항 페이스트에 있어서는, 도전물인 루테튬산납 분말을 단독으로는 사용하지 않고, 도전물인 루테튬산납 분말을 원료의 일부로서 사용하여 제조된 루테튬산납 함유 유리를 분쇄하여 얻어지는, 루테튬산납 함유 유리 분말을 함유한 구조로 되어 있다.

[0023] 루테튬산납 함유 유리 분말을 형성하는 데에 사용하는 루테튬산납의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 비표면적 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이 되는 입경으로 하는 것이 바람직하다. 비표면적 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만에서는, 루테튬산납의 입경이 지나치게 커, 후막 저항체 내의 도전역의 균일성을 저하시켜, 내서지성을 악화시킬 우려가 있다.

[0024] (유리 성분)

[0025] 본 발명의 후막 저항 페이스트 중의 루테튬산납 함유 유리에 사용하는 유리 성분은, 산화규소 (SiO_2), 산화납 (PbO), 및 산화붕소 (B_2O_3) 를 함유한다. 그 밖에, 산화마그네슘 (MgO), 산화칼슘 (CaO), 산화바륨 (BaO), 산화스트론튬 (SrO), 산화카드뮴 (CdO), 산화주석 (SnO), 산화아연 (ZnO), 산화비스무트 (Bi_2O_3) 등을 함유시켜도 된다. 또, 산화알루미늄 (Al_2O_3) 을 함유시켜도 된다.

[0026] (산화규소 : SiO_2)

[0027] SiO_2 는, 본 발명의 유리 성분의 골격이 되는 성분이고, 배합량은 루테튬산납 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 3 질량% 이상 60 질량% 이하이다. 60 질량% 보다 많으면 형성하는 유리의 연화점이 지나치게 높아져 버린다. 또, 3 질량% 보다 적으면 화학적으로 안정적인 유리가 얻어지지 않는다.

[0028] (산화납 : PbO)

[0029] PbO 는, 연화점을 저하시키는 작용 외에, 루테튬산납을 화학적으로 안정적으로 하여, 분해를 억제하는 작용을 갖는다. 배합량은 루테튬산납 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 30 질량% 이상 90 질량% 이하이다. 30 질량% 미만이면, 형성하는 유리의 연화점이 지나치게 높아져 버린다. 또, 90 질량% 보다 많으면 화학적으로 안정적인 유리 상태를 얻는 것이 어려워진다.

[0030] (산화붕소 : B_2O_3)

[0031] B_2O_3 은, SiO_2 와 함께 본 발명의 유리 성분의 골격이 되는 성분이고, 형성하는 유리의 연화점을 저하시키는 효과가 있다. 배합량은 루테튬산납 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 5 질량% 이상 50 질량% 이하이다. 5 질량% 미만에서는 형성하는 유리의 인성이 저하되고, 크랙이 발생하기 쉬워져, 레이어 트리밍성이 악화된다. 또, 50 질량% 보다 많으면 유리 성분의 분상(分相)을 일으키기 쉽고, 내수성도 저하된다.

[0032] (필수 유리 성분의 합계 함유량)

- [0033] SiO_2 , PbO , 및 B_2O_3 의 합계 함유량은, 루테튬산납 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 50 질량% 이상이다. 50 질량% 미만에서는, 유리를 안정적으로 형성하는 것이 곤란하고, 본 발명의 후막 저항체의 전기 특성에 있어서, 내서지성을 만족시키는 것이 곤란해진다.
- [0034] (그 밖의 유리 성분)
- [0035] 상기 필수 유리 성분 외에, 각종 특성을 향상시키기 위해서, 루테튬산납 함유 유리의 특성을 악화시키지 않는 범위에서, 산화물을 유리 성분으로서 추가로 함유시킬 수 있다. 구체적으로는, Al_2O_3 , MgO , CaO , BaO , SrO , CdO , SnO , ZnO , Bi_2O_3 등을 함유시킬 수 있다. 이들 유리 성분의 배합량은, 루테튬산납 함유 유리에 포함되는 유리 성분 100 질량% 에 대하여, 각각 20 질량% 이하이다.
- [0036] (루테튬산납 함유 유리)
- [0037] 본 발명의 후막 저항 페이스트에 사용하는 루테튬산납 함유 유리에 있어서, 도전물인 루테튬산납과 유리 성분의 배합 비율은, 루테튬산납 함유 유리 조성 100 질량% 에 대하여, 루테튬산납을 10 질량% 이상 70 질량% 이하, 유리 성분을 30 질량% 이상 90 질량% 이하로 한다. 루테튬산납이 10 질량% 미만에서는 제조된 루테튬산납 함유 유리 분말의 저항값이 지나치게 높아져, 거의 도전성을 나타내지 않는다. 또, 70 질량% 보다 많으면, 유리 성분이 루테튬산납 분말을 완전히 덮지 않아, 루테튬산납 함유 유리가 취약해져 버린다. 루테튬산납과 유리 성분의 배합 비율을 조정함으로써, 후막 저항체의 저항값을 목적으로 하는 저항값 근방으로 조정하는 것이 가능하다.
- [0038] 루테튬산납 함유 유리는, 평균 입경이 $5\ \mu\text{m}$ 이하가 되도록 분쇄한다. 평균 입경이 $5\ \mu\text{m}$ 보다 크면, 후막 저항체의 균일성이 저하되고, 내서지성의 개선 효과가 얻어지지 않을 우려가 있으므로 바람직하지 않다. 분쇄 방법은 볼 밀, 유성 밀, 비드 밀 등을 사용할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명에 있어서, 평균 입경이란 메디안 직경을 의미하고, 헥사메타인산나트륨 수용액 2 g/L 로 측정하는 분말을 초음파 분산시키고, 순수 용매를 사용한 입도 분포계 (HPA9320-100X, 마이크로트랙 벨사 제조) 를 사용하여 측정된 수치이다.
- [0040] (그 밖의 첨가제)
- [0041] 본 발명의 후막 저항 페이스트에는, 후막 저항체의 저항값, TCR, 그 밖의 특성을 조정, 개선할 목적으로 도전물을 포함하지 않는 붕규산 유리, 및 일반적으로 사용되는 첨가제를 추가로 함유시켜도 된다. 또, 분산성을 향상시키기 위해서 첨가제로서 분산제를 함유시켜도 된다. 주된 첨가제로는, 산화니오브 (Nb_2O_5), 산화탄탈 (Ta_2O_5), 산화티탄 (TiO_2), 산화구리 (CuO), 산화망간 (MnO_2), 산화지르코늄 (ZrO_2), 산화알루미늄 (Al_2O_3) 등을 들 수 있다. 첨가제의 함유량은, 목적으로 하는 개선 특성에 따라 조정할 수 있지만, 무기물의 총량 100 질량% 중에 10 질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0042] (유기 비히클)
- [0043] 본 발명의 후막 저항 페이스트에 사용하는 유기 비히클은 특별히 제한이 없고, 일반적인 저항 페이스트에 사용되고 있는, 터피네올 등의 용제에 에틸셀룰로오스, 로진 등의 수지를 용해시킨 것 등을 사용할 수 있다. 유기 비히클의 배합량은, 인쇄 방법 등에 의해 적절히 조정하면 되지만, 일반적으로는 저항 페이스트의 총량 100 질량% 에 대하여, 20 질량% 이상 50 질량% 이하이다.
- [0044] (후막 저항 페이스트의 제조 방법)
- [0045] 루테튬산납 함유 유리, 및 유기 비히클을, 필요에 따라 추가로 붕규산납 유리 분말이나 첨가제 등을 첨가하고 혼합하여, 후막 저항 페이스트를 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 3 개 롤 밀이나 비드 밀 등을 사용할 수 있다.
- [0046] (후막 저항체의 제조 방법)
- [0047] 얻어진 후막 저항 페이스트를 세라믹 기판 상에 인쇄하고, 유기 용제를 건조 처리에 의해 제거한 후, 예를 들어 $800\ ^\circ\text{C} \sim 900\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소성함으로써, 후막 저항체를 얻을 수 있다.
- [0048] 실시예

- [0049] 이하, 본 발명을 더욱 상세한 실시예에 기초하여 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] (실시예 1 면적 저항값 10 kΩ 저항체의 평가)
- [0051] 유리 재료를 63 질량%, 루테튬산납을 37 질량%의 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 루테튬산납 함유 유리를 제조하였다. 제조한 루테튬산납 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량%에 대하여, SiO₂가 33 질량%, PbO가 46 질량%, Al₂O₃이 5 질량%, B₂O₃이 7 질량%, ZnO가 3 질량%, CaO가 6 질량%이다.
- [0052] 얻어진 루테튬산납 함유 유리를 불 밀로 평균 입경이 약 1 μm가 되도록 분쇄하였다. 루테튬산납 함유 유리 분말을 59 질량%, 첨가제로서 Nb₂O₅를 1 질량% 함유하고, 잔부가 유기 비히클로 이루어지는 후막 저항체 조성 물을, 3 개 불 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 실시예 1의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 또한, 유기 비히클에는, 터피네올 100 질량부에 대하여 에틸셀룰로오스를 20 질량부 용해시킨 것을 사용하였다. 실시예 1의 후막 저항 페이스트의 조성 및 후막 저항 페이스트의 제조에 사용한 루테튬산납 함유 유리의 조성을 표 1에 나타낸다.
- [0053] <평가 시험>
- [0054] (평가용 시료의 제조)
- [0055] 미리, 알루미늄 기판 상에 형성된 1.0 mm 간격의 5 쌍의 전극 사이에, 제조한 후막 저항 페이스트를 폭 1.0 mm로 인쇄하고, 피크 온도 150 °C × 5 분의 벨트로에서 건조 처리하였다. 그 후, 피크 온도 850 °C × 9 분의 벨트로에서 소성하였다. 동일한 처리를 한 시료를 알루미늄 기판 단위로 5 장 제조하여, 평가용 시료의 후막 저항체 (합계 25 개)를 얻었다.
- [0056] (막두께 측정)
- [0057] 막두께는, 촉침식의 표면 조도계를 사용하여, 평가용 시료 중에서 알루미늄 기판 단위로 임의의 1 장을 선택하여, 5 개의 후막 저항체의 막두께를 각각 측정하고, 그 5 점의 평균값을 실측 막두께로 하였다.
- [0058] (환산 면적 저항값)
- [0059] 5 장의 알루미늄 기판 상에 형성된, 각각 5 개의 평가용 시료 (합계 25 개)의 25 °C의 저항값을 회로계 (2001MULTIMETER, KEITHLEY 사 제조)를 사용하여 측정하고, 그 평균값을 실측 저항값으로 하였다. 다음 식 (1)을 사용하여, 막두께를 7 μm로 했을 때의 환산 면적 저항값을 산출하였다. 산출한 환산 면적 저항값을 표 3에 나타낸다.
- [0060] 환산 면적 저항값 (kΩ) = 실측 저항값 (kΩ) × (실측 막두께 (μm)/7 (μm)) · · · (1)
- [0061] (고온 저항 온도 계수 : 고온 TCR)
- [0062] 1 장의 알루미늄 기판 상에 형성된, 평가 시료의 후막 저항체 5 개에 대해, 항온조에서 25 °C, 및 125 °C에서 30 분간 유지했을 때의 각각의 저항값을 측정하였다. 측정한 각각의 저항값을 R₂₅, R₁₂₅로 하고, 다음 식 (2)를 사용하여 고온 TCR을 산출하였다. 산출한 5 점의 고온 TCR의 평균값을 표 3에 나타낸다.
- [0063] 고온 TCR (ppm/°C) = [(R₁₂₅ - R₂₅)/R₂₅]/(100) × 10⁶ · · · (2)
- [0064] (트리밍성의 평가)
- [0065] SiO₂를 30 질량%, PbO를 55 질량%, Al₂O₃을 5 질량%, B₂O₃을 10 질량% 함유하여 이루어지는 유리 재료를, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 조성의 유기 비히클 중에 분산시키도록 3 개 불 밀에 의해 혼련하여, 유리 페이스트를 제조하였다. 평가 시료의 후막 저항체를 덮도록, 유리 페이스트를 도포하고, 피크 온도 150 °C × 5 분의 벨트로에서 건조 처리하였다. 그 후, 피크 온도 600 °C × 5 분의 벨트로에서 소성하였다. 유리 페이스트를 피복한 후막 저항체의 저항값을 초기 저항값 Rs(t)로 하고, Rs(t)에 대해 1.5 배의 저항값이 되도록 레이저 트리밍 장치 (SL432R, 오프론 레이저 프론트사 제조)로 레이저 트리밍하였다. 레이저 트리밍 조건은, 스트레이트 컷, 컷 스피드 100 mm/sec, 레이저 강도 2 W, Q 레이저 6 kHz이다. 트리밍 후의 저항값 Re(t)로 하고, 다음 식 (3)을 사용하여 트리밍 전후의 저항값 어긋남의 비율을 산출하였다.

- [0066] 저항값 어긋남 (%) = $(Re(t) - 1.5 \times Rs(t))/Rs(t) \times 100 \dots (3)$
- [0067] 5 개의 후막 저항체 중 1 개라도 저항값 어긋남이 1 % 이상인 경우에는 트리밍성의 평가를 「×」, 모든 저항값 어긋남이 1 % 미만인 경우에는 평가를 「○」로 하였다. 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0068] (내서지성의 평가 : 저항값 변화율)
- [0069] 트리밍성의 평가가 「○」였을 경우, 평가 시료의 후막 저항체에 대해, 반도체 디바이스 정전기 시험기 (ESS-6008, 노이즈 연구소 제조)를 사용하여, 200 pF의 전기 용량, 내부 저항 0 Ω의 조건으로 전압을 인가하는 정전기 방전 시험을 실시하였다. 5 kV의 인가 전압을 1 초 간격으로 5 회, 평가 시료의 후막 저항체에 인가하고, 전압 인가 전의 저항값 R_s 와 전압 인가 후의 저항값 R_e 를 측정하고, 그 저항값 변화율을 다음 식 (4)를 사용하여 산출하였다. 산출한 5 점의 저항 변화율의 평균값을 표 3에 나타낸다.
- [0070] 저항값 변화율 (%) = $(R_e - R_s)/R_s \times 100 \dots (4)$
- [0071] (실시에 2 ~ 12)
- [0072] 유리 재료, 루테튬산납을 각각 표 1에 나타내는 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 루테튬산납 함유 유리를 제조하였다. 제조한 각각의 루테튬산납 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량%에 대한, SiO_2 , PbO , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , CaO 각각의 함유량이 표 1에 나타내는 비율로 되어 있다.
- [0073] 얻어진 각각의 루테튬산납 함유 유리를 볼 밀로 평균 입경이 표 1에 나타내는 값이 되도록 분쇄하였다. 루테튬산납 함유 유리 분말, 첨가제, 유기 비히클을 표 1에 나타내는 비율로 함유하여 이루어지는 후막 저항체 조성물을, 3 개 볼 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 실시예 2 ~ 12의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 유기 비히클은, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 조성이다.
- [0074] 또, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0075] (비교예 1)
- [0076] 루테튬산납 함유 유리를 사용하지 않고, 도전물인 루테튬산납과 유리를, 각각 분말상으로 첨가하는 종래의 제조 방법으로 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 단, 루테튬산납 함유 유리를 분쇄하여 얻어지는, 루테튬산납 함유 유리 분말을 사용하지 않고, 루테튬산납 분말과 유리 분말을 각각 첨가했을 경우, 후막 저항 페이스트에 적합한 저항값으로 조정하면, 전기 특성 (TCR) 등에 차가 생겨 버린다. 그 때문에, 종래의 제조 방법으로 제조하는 비교예 1에서는, TCR 등을 조정하기 위해, 도전물로서, 루테튬산납 분말 외에 산화루테튬 분말도 첨가하여, 배합량을 조정하였다. 즉, 산화루테튬 분말을 6 질량%, 루테튬산납 분말을 17 질량%, 유리 분말을 36 %, 첨가제로서 Nb_2O_5 를 1 질량% 함유하고, 잔부가 유기 비히클로 이루어지는 배합량의 후막 저항체 조성물로 하고, 3 개 볼 밀에 의해 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 비교예 1의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 제조한 후막 저항 페이스트 내의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량%에 대하여, SiO_2 가 33 질량%, PbO 가 47 질량%, Al_2O_3 이 5 질량%, B_2O_3 이 7 질량%, ZnO 가 3 질량%, CaO 가 5 질량%이다. 유기 비히클은, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 조성이다. 비교예 1의 후막 저항 페이스트의 조성 및 후막 저항 페이스트의 제조에 사용한 유리의 조성을 표 2에 나타낸다.
- [0077] 또, 실시예 1과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0078] (비교예 2)
- [0079] 유리를 77 질량%, 루테튬산납을 23 질량%의 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 루테튬산납 함유 유리를 제조하였다. 제조한 도전물 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량%에 대하여, SiO_2 가 30 질량%, PbO 가 65 질량%, Al_2O_3 이 2 질량%, B_2O_3 이 3 질량%이다.
- [0080] 얻어진 루테튬산납 함유 유리를 볼 밀로 평균 입경이 약 $1 \mu m$ 가 되도록 분쇄하였다. 루테튬산납 함유 유리 분말을 73 질량%, 첨가제로서 Mn_2O_3 을 1 질량% 함유하고, 잔부가 유기 비히클로 이루어지는 후막 저항체 조성물을, 3 개 볼 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 비교예 2의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 유기 비히클은, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 조성이다.

[0081] 또, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

[0082] (비교예 3 ~ 10)

[0083] 유리 재료, 루테튬산납을 각각 표 1 에 나타내는 비율로 혼합, 용융한 후, 냉각시켜 루테튬산납 함유 유리를 제조하였다. 제조한 각각의 루테튬산납 함유 유리의 유리 조성은, 유리 성분 100 질량% 에 대한, SiO_2 , PbO , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , CaO 각각의 함유량이 표 1 에 나타내는 비율로 되어 있다.

[0084] 얻어진 각각의 루테튬산납 함유 유리를 볼 밀로 평균 입경이 표 1 에 나타내는 값이 되도록 분쇄하였다. 루테튬산납 함유 유리 분말, 첨가제, 유기 비히클을 표 1 에 나타내는 비율로 함유하여 이루어지는 후막 저항체 조성물을, 3 개 볼 밀로 각종 무기 재료가 유기 비히클 중에 분산되도록 혼련하여, 비교예 3 ~ 10 의 후막 저항 페이스트를 제조하였다. 유기 비히클은, 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 조성이다.

[0085] 또, 실시예 1 과 동일한 방법으로 평가용 시료의 후막 저항체를 제조하고, 실시예 1 과 동일한 평가를 실시하였다. 각 평가 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 1

실시에 및 비교예	후막 저항 페이스트 조성			루테튬산납 함유 유리 조성										루테튬산납 함유 유리 분말 평균 입자경 (μm)	
	루테튬산납 함유율 (wt%)	그 밖의 첨가제		루테튬 산납 함유량 (wt%)	필수 유리 성분						그 밖의 유리 성분				
		유기 비히클 함유량 (wt%)	산화니 오브 함유량 (wt%)		산화 망간 함유량 (wt%)	산화 규소 함유량 (wt%)	산화납 함유량 (wt%)	산화붕소 함유량 (wt%)	합계 함유량 (wt%)	산화알 루미늄 함유량 (wt%)	산화 아연 함유량 (wt%)	산화 칼슘 함유량 (wt%)			
실시에 1	59	40	1	—	37	33	46	7	86	5	3	6	1		
실시에 2	59	40	1	—	10	33	46	7	86	5	3	6	1		
실시에 3	59	40	1	—	70	33	46	7	86	5	3	6	1		
실시에 4	59	40	1	—	37	3	66.6	10.1	79.7	7.3	4.3	8.7	1		
실시에 5	59	40	1	—	37	60	30	5	95	1.8	1.2	2	1		
실시에 6	59	40	1	—	37	42.8	30	9.1	81.9	6.5	3.8	7.8	1		
실시에 7	59	40	1	—	37	4	90	5	99	0.4	0.2	0.4	1		
실시에 8	59	40	1	—	37	33.7	47	5	85.7	5.1	3.1	6.1	1		
실시에 9	59	40	1	—	37	17.7	30	50	97.7	0.8	0.5	1	1		
실시에 10	59	40	1	—	37	15	30	5	50	17.9	12.1	20	1		
실시에 11	59	40	1	—	37	33	46	7	86	5	3	6	5		
실시에 12	59	40	1	—	37	33	46	7	86	5	3	6	6		
비교예 1	—	40	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
비교예 2	73	26	—	1	23	30	65	3	98	2	—	—	1		
비교예 3	59	40	1	—	9	33	46	7	86	5	3	6	1		
비교예 4	59	40	1	—	75	33	46	7	86	5	3	6	1		
비교예 5	59	40	1	—	37	1	68	10.3	79.3	7.4	4.4	8.9	1		
비교예 6	59	40	1	—	37	70	20.6	3.1	93.7	2.3	1.3	2.7	1		
비교예 7	59	40	1	—	37	48.9	20	10.4	79.3	7.4	4.4	8.9	1		
비교예 8	59	40	1	—	37	3.1	95	0.6	98.7	0.5	0.2	0.6	1		
비교예 9	59	40	1	—	37	14.2	19.8	60	94	2.2	1.2	2.6	1		
비교예 10	59	40	1	—	37	15.3	21.4	3.3	40	21.4	12.9	25.7	1		

※루테튬산납 함유 유리 분말, 유기 비히클, 산화니오브, 산화망간의 함유량은 후막 저항 페이스트 조성 100wt%에 대한 것이다.

※ 루테튬산납 함유 유리 분말, 유기 비히클, 산화니오브, 산화망간의 함유량은 후막 저항 페이스트 조성 100 wt% 에 대한 것이다.

※ 루테튬산납의 함유량은 루테튬산납 함유 유리 조성 100wt% 에 대한 것이다.

※ 산화규소, 산화납, 산화붕소, 그들의 합계의 함유량, 산화알루미늄, 산화아연, 산화칼슘의 함유량은 유리 성분 100 wt% 에 대한 것이다.

[0086]

표 2

비교예	후막 저항 페이스트 조성				유리 조성				
	도전물		유리 분말 함유량 (wt%)	유기 비히클 함유량 (wt%)	첨가제	산화 규소 함유량 (wt%)	산화납 함유량 (wt%)	산화붕소 함유량 (wt%)	산화알루미나 함유량 (wt%)
	산화 루테튬 분말 함유량 (wt%)	산화 산납 분말 함유량 (wt%)							
비교예 1	6	17	36	40	산화니 오브 함유량 (wt%)	33	47	7	5

※산화루테튬 분말, 루테튬산납 분말, 유리 분말, 유기 비히클, 산화니오브의 함유량은 후막 저항 페이스트 조성 100 wt% 에 대한 것이다.

※산화규소, 산화납, 산화붕소, 산화알루미나, 산화알루미나, 산화칼슘의 함유량은 유리 성분 100 wt% 에 대한 것이다.

표 3

실시에 및 비교예	환산 면적 저항값 (k Ω)	고온 TCR (ppm/ $^{\circ}$ C)	트리밍 성 평가	저항값 변화율 (%)
실시에 1	9.9	38	○	0.13
실시에 2	98000	-186	○	-0.9
실시에 3	0.25	248	○	-0.42
실시에 4	2.2	89	○	-0.27
실시에 5	21	21	○	-0.35
실시에 6	13	39	○	0.1
실시에 7	3	69	○	-0.61
실시에 8	14	20	○	-0.11
실시에 9	2.2	99	○	-0.3
실시에 10	16	13	○	-0.33
실시에 11	9.1	36	○	0.5
실시에 12	9	42	○	0.8
비교예 1	9.5	11	○	1.8
비교예 2	10.2	-9	×	—
비교예 3	>100000	—	—	—
비교예 4	0.23	250	○	1.6
비교예 5	2	92	○	2.2
비교예 6	17	25	×	—
비교예 7	9.8	45	○	1.7
비교예 8	2.7	70	×	—
비교예 9	1.8	105	○	2.3
비교예 10	13	15	×	—

[0088]

[0089] 표 3에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 루테튬산납 함유 유리 분말을 사용하여 제조한 후막 페이스트에 의해 형성된 실시예 1 ~ 12의 후막 저항체는, 루테튬산납 함유 유리 분말을 사용하지 않고 제조한 종래의 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 1의 후막 저항체에 비해, 정전기 방전 시험 전후의 저항값 변화율이 매우 낮고, 내서지성(내고전압성)이 우수한 것이 관찰되었다.

[0090] 또, 산화붕소의 함유량이 본 발명의 청구 범위보다 적은 유리 성분을 사용하여 제조한 루테튬산납 함유 유리를 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 2, 6, 8, 10의 후막 저항체는, 트리밍성이 불충분하여, 제품화에는 적합하지 않은 것이 관찰되었다.

[0091] 또, 루테튬산납의 함유량이 본 발명의 청구 범위보다 적은 루테튬산납 함유 유리를 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 3의 후막 저항체는, 루테튬산납 함유 유리 분말의 저항값이 지나치게 높아져, 거의 도전성을 나타내지 않는 것이 관찰되었다.

[0092] 또, 루테튬산납의 함유량이 본 발명의 청구 범위보다 많은 루테튬산납 함유 유리를 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 4의 후막 저항체는, 실시예 1 ~ 12의 후막 저항체에 비해 정전기 방전 시험 전후의 저항값 변화율이 높고, 내서지성이 떨어지는 것이 관찰되었다.

- [0093] 또, 산화규소, 혹은 산화납의 함유량, 또는, 이들 필수 유리 성분의 합계 함유량이 본 발명의 청구 범위를 벗어난 유리 성분을 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 5, 7의 후막 저항체나, 산화붕소 함유량이 본 발명의 청구 범위보다 많은 유리 성분을 사용하여 얻은 후막 저항 페이스트에 의해 형성된 비교예 9의 후막 저항체도, 실시예 1 ~ 12의 후막 저항체에 비해 정전기 방전 시험 전후의 저항값 변화율이 높고, 내서지성이 떨어지는 것이 관찰되었다.
- [0094] 이상의 시험 결과로부터, 본 발명의 후막 저항 페이스트를 사용하여 형성된 후막 저항체는, 트리밍성 및 내서지성이 우수하고, 최근의 소형화가 진행되는 전자 부품에 바람직하게 사용할 수 있는 것이 관찰된다.