

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C03C 3/00

(45) 공고일자 1998년 12월 15일

(11) 등록번호 특0164666

(24) 등록일자 1998년 09월 14일

(21) 출원번호 특1995-051902

(65) 공개번호 특1996-022305

(22) 출원일자 1995년 12월 19일

(43) 공개일자 1996년 07월 18일

(30) 우선권 주장 8/359,768 1994년 12월 20일 미국(US)

(73) 특허권자 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미리암 디. 메코너헤이

미합중국 19898 델라웨어주 월밍톤 마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 야곱 호르마달리

이스라엘공화국 84965 오메르 피. 오. 박스 865 하타마르 스트리트 6

(74) 대리인 주성민

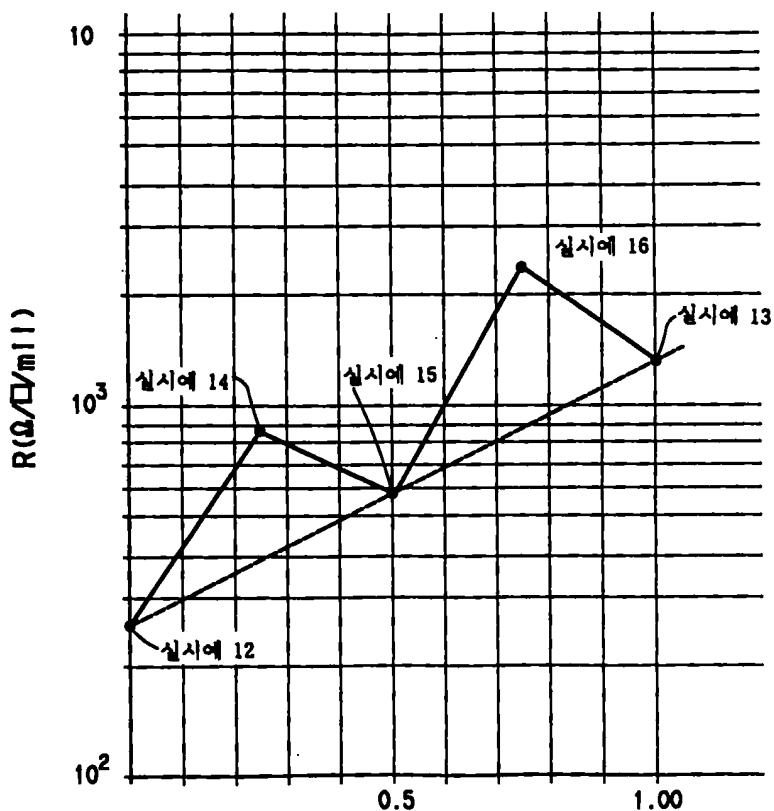
심사관 : 홍순철

(54) 카드뮴 및 납을 함유하지 않는 후막 페이스트 조성물

### 요약

본 발명은 기판 위에 레지스터 또는 서미스터 패턴을 형성하는 데에 적합한, 카드뮴과 납을 함유하지 않는 후막 페이스트 조성물에 관한 것이다.

### 대표도



(실시예 11)/[(실시예 11) + (실시예 2)]

### 명세서

[발명의 명칭]

카드뮴 및 납을 함유하지 않는 후막 페이스트 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도는 (실시에 11의 유리)-(실시에 2의 유리)-BiGdRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 30 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 2)]의 함수로 나타낸 저항 그래프.

제2도는 (실시에 11의 유리)-(실시에 2의 유리)-BiGdRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 30 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 2)]의 함수로 나타낸 HTCR, CTCR 및 갭 (HTCR-CTCR)그래프.

제3도는 (실시에 11의 유리)-(실시에 2의 유리)-BiGdRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 20 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 2)]의 함수로 나타낸 저항 그래프.

제4도는 (실시에 11의 유리)-(실시에 2의 유리)-BiGdRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 20 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 2)]의 함수로 나타낸 HTCR, CTCR 및 갭 그래프.

제5도는 (실시에 2의 유리)-(실시에 11의 유리)-RuO<sub>2</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 20 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 2)]의 함수로 나타낸 저항 그래프.

제6도는 (실시에 2의 유리)-(실시에 11의 유리)-RuO<sub>2</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 20 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 2)]의 함수로 나타낸 HTCR, CTCR 및 갭 그래프.

제7도는 (실시에 11의 유리)-(실시에 3의 유리)-BiGdRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 30 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 3)]의 함수로 나타낸 저항 그래프.

제8도는 (실시에 11의 유리)-(실시에 3의 유리)-BiGdRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계[이 계에서는 전도성 물질의 농도가 일정하게 30 중량%임]에서 유리의 비율[(실시에 11)/(실시에 11 + 실시예 3)]의 함수로 나타낸 HTCR, CTCR 및 GAP 그래프.

제9도는 (실시에 11의 유리)/(실시에 3의 유리) + (실시에 11의 유리)]에 대하여 소용 횟수의 함수로 나타낸 HTCR 그래프.

#### [발명의 상세한 설명]

본 출원은 1994년 8월 1일자로 출원된 발명의 명칭이 카드뮴 및 납을 함유하지 않는 후막 전도체 조성물 (Cadmium-Free and Lead-Free Thick Film Conductor Composition)인 미합중국 특허 제08/284,021호(대리인 사건 번호 EL-0373)의 관련 출원이다.

본 발명은 후막(厚膜) 페이스트 조성물, 보다 구체적으로 결합제로서 카드뮴과 납을 함유하지 않는 유리 프린트를 사용하고 전도성 상으로서 루테튬 기재 화합물을 사용하는 후막 페이스트 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 후막 레지스터 및 서미스터를 제조하는 데에 사용될 수 있다.

후막 재료는 유기 비히클 중에 분산된 금속, 유리 및(또는) 세라믹 분말의 혼합물이다. 이 재료는 비전도성 기판에 도포되어 전도성, 저항성 또는 절연성 피막을 형성한다. 후막 재료는 매우 다양한 전자 부품 및 전등(light electrical)부품에 사용된다.

개개의 조성물의 특성은 그 조성물을 구성하는 특정 성분들에 의해 좌우된다.

모든 조성물은 세 가지 주요 성분을 함유한다. 전도성 상은 최종 후막의 전기적 특성을 결정하고 후막의 기계적 특성에 영향을 미친다. 전도체 조성물에서 전도성상은 일반적으로 귀금속 또는 이들의 혼합물이다. 레지스터 조성물에서 전도성 상은 일반적으로 금속 산화물이다. 유전체 조성물에서 기능성상은 일반적으로 유리 또는 세라믹이다.

조성물의 결합제는 통상적으로 유리, 결정성 산화물 또는 이 두 가지의 혼합물이다. 결합제는 막과 함께 후막을 기판에 부착시킨다. 또한, 결합제는 최종 후막의 기계적 특성에도 영향을 미친다.

조성물의 비히클은 유기 용매 중의 중합체의 용액이다. 비히클은 조성물의 도포 특성을 결정한다.

조성물에서 기능성 상 및 결합제는 일반적으로 분말 형태이며 비히클 중에 완전히 분산되어 있다.

후막 재료는 기판에 도포된다. 기판은 최종 후막을 위한 지지체로서, 축전기 유전체에서와 같이 전기적 특성을 가질 수도 있다. 기판 재료는 일반적으로 비전도성이다.

가장 통상적인 기판 재료는 세라믹이다. 고순도(일반적으로 96%) 산화알루미늄이 가장 널리 사용된다. 특정 분야에서는 각종 티타네이트 세라믹, 운모, 산화베릴륨 및 다른 기판이 사용된다. 이들은 일반적으로 그 분야에서 요구되는 특정한 전기적 또는 기계적 특성을 갖기 때문에 사용된다.

기판이 투명해야 하는 일부 분야(예, 디스플레이)에서는 유리가 사용된다.

후막 기술은 그 재료 또는 도포법만큼이나 많은 가공법에 의해서 정의된다.

기본적인 후막 가공 단계는 스크린 인쇄, 건조 및 소성이다. 후막 조성물은 일반적으로 스크린 인쇄에 의해 기판에 도포된다. 모양이 불규칙한 기판에는 침지법, 밴딩법, 브러쉬법 또는 분무법이 사용되는 경우가 종종 있다. 후막(TF) 레지스터 및 서미스터 페이스트는 세라믹 회로 기판의 제조에 사용되고 있다. 서미스터는 저항 온도 계수가 큰 감열성 레지스터이다. 서미스터에는 두 가지 종류가 있다.

하나는 온도 상승에 따른 저항의 변화가 양의 값을 갖는 것(PTC)이고, 다른 하나는 온도 상승에 따른 저항의 변화가 음의 값을 갖는 것(NTC)이다. NTC 서미스터는 통상적으로 소결된 반도체 재료로 이루어지며, 실온에서 저항값이 10 내지 1,000,000 옴인 부품을 제조하는 데에 사용될 수 있다. 이 서미스터의 작동

범위는 75 내지 1275K이다. 따라서, 이들은 온도 센서로서 광범위한 용도를 갖는다.

그러나, 서미스터는 전자 타임 딜레이, 저주파수 진동자 내의 축전기 유도체, 서어지(surge) 억제기, 전압 또는 전류 제한기, 기압 센서, 열전도도 측정기, 액체 또는 기체 유동 센서, 및 고체 또는 액체 레벨 인디케이터와 같은 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 공기(산화) 분위기 하에서의 가공을 위한 여러 조성물들이 문헌에 개시되어 있다. 이 조성물들은 대부분 전도성 상으로서 루테늄 화합물을 기재로 하며 결합제로서 납-카드뮴 유리를 기재로 하고, 공기(산화) 분위기를 필요로 한다.

불활성 환원 분위기 하에서의 가공을 위해서는  $\text{LaB}_6$  및 도핑된 산화주석과 같은 전도성 상이 문헌에 개시되어 있다. 이 조성물들은 납과 Cd를 함유하지 않는 유리를 함유한다. 그러나, 이 조성물들은 전도성 상이 공기 중에서 산화되기 때문에 공기 중에서는 가공될 수 없다. 이와 같이 공기 중에서 산화되면 고유의 전기적 특성이 변하기 때문에( $\text{LaB}_6$ 의 경우) 절연체로 되고, (도핑된  $\text{SnO}_2$ )의 경우) 레지스터 용도로 적합하지 못하게 된다.

종래 기술의 저항성 페이스트는 낮은 저항에서 저항 온도 계수(TCR)가 큰 양의 값을 갖는 경향이 있다(통상적으로  $\geq 10 \text{ } \Omega/\square/\text{mil}$ ). 이 저항성 페이스트의 TCR을 낮추기 위해서는 페이스트에 TCR 드라이버(driver)를 첨가시키는 것이 통상적이다. 그러나, TCR을 낮추기 위한 산화망간,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  및  $\text{TiO}_2$ 와 같은 TCR 드라이버는 저항을 상승시킨다. 저항의 증가를 상쇄시키기 위해서 보다 많은 전도성 상을 첨가시키는 것이 통상적이다. TCR과 저항을 최적화시킨 결과, 저항이 낮은 종래의 페이스트는 전도성 상의 부피비가 크고 유리 상을 거의 함유하지 않는 경향이 있다. 저항이 낮은 페이스트는 상기 과정에 의해 그의 안정성이 손상되어,  $100 \Omega/\square$  내지  $100 \text{ } \Omega/\square$ 의 중간 범위의 저항성 페이스트보다 덜 안정하다.

후막 서미스터 조성물, 특히 NTC형(저항 온도 계수가 음의 값임) 후막 서미스터 조성물은 낮은 저항에서 더 큰 TCR을 갖는다. 더구나, 저항이 낮은 NTC 페이스트는 제조하기 어렵다[호마달리(J. Hormadaly)의 미합중국 특허 제5,122,302호에는 R01 감소할 때 TCR이 증가하는 NTC형 후막 서미스터 페이스트가 기재되어 있으며, 단지  $1 \text{ k}\Omega/\square$  내지  $1 \Omega/\square$ 의 범위만이 기재되어 있음].

그러나, 용점이 낮고 팽창률과 내구성이 적절하여 우수한 습윤성을 제공하는, 상기 조성물에 사용하기 위한 납과 카드뮴을 함유하지 않는 비독성 프린트에는 당업계에 알려져 있지 않다. 따라서, 유리 프린트를 함유한 광범위한 제품으로부터 납과 카드뮴을 감소 또는 제거하기 위한 노력에 부응하여, 본 발명은 후막 페이스트 조성물에 배합시키는데 유용한 납과 카드뮴을 함유하지 않는 유리 프린트를 제공한다.

본 발명의 조성물은 현재 사용되고 있는 레지스터 및 서미스터 조성물 대신에 사용될 수 있는 카드뮴과 납을 함유하지 않는 비독성 후막을 제공한다.

본 발명은 (a) 루테늄 기재의 전도성 물질 5 내지 95 중량%, 및 (b)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  5 내지 70 몰%,  $\text{SiO}_2$  18 내지 35 몰%,  $\text{CuO}$  0.1 내지 40 몰%,  $\text{ZnO}$  5 내지 25 몰%,  $\text{CoO}$  0.5 내지 40 몰%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.5 내지 40 몰% 및  $\text{MnO}$  0.5 내지 40 몰%로 이루어진 납과 카드뮴을 함유하지 않는 유리 조성물 95 내지 35 중량%(상기 중량%는 고형분 기준임)가 유기 매질 중에 분산된, 기판 위에 레지스터 또는 서미스터 패턴을 형성하기에 적합한 후막 페이스트 조성물에 관한 것이다.

본 출원인이 본 발명을 출원할 당시 알고 있었던 가장 유사한 선행 기술인 호마달리의 미합중국 특허 제4,707,346호 및 동 제4,613,539호 및 도노휴(P. Donohue)의 동 제4,966,926호에는  $\text{LaB}_6$ , 및 피로클로르산 기재의 전도성 물질인 탄탈륨 및(또는) 니오븀 도핑된 산화주석의 조성물[예,  $\text{Sn}_{2-x}\text{Ta}_{2-y-z}\text{Nb}_y\text{SnzO}_{7-x-z/2}$  (여기서, x는 0 내지 0.55이고, y는 0 내지 2이며, z는 0 내지 0.5임)]과 같은 전도성상이 개시되어 있다. 이 재료들은 광범위한 전자 부품 및 전등 부품 중의 후막 레지스터 조성물을 제조하는 데에 사용될 수 있다. 이 재료들은 Cd 및 Pb를 함유하지 않는 유리를 함유하고, 불활성 또는 환원 분위기하에 가공된다. 이들은 공기중에서는 전도성 상이 산화되기 때문에 가공될 수 없다. 이와 같이 공기 중에서 산화되면 고유의 전기적 특성이 변하기 때문에 ( $\text{LaB}_6$ 의 경우)절연체로 되고, (도핑된  $\text{SnO}_2$ 의 경우) 레지스터 용도로 적합하지 못하게 된다.

첨부된 9개의 도면은 유리의 비율 [(실시에 11의 유리)/(실시에 11의 유리 + 실시에 2의 유리)]에 대한 시료의 특성, 즉 낮은 TCR 및 값 또는 저항의 관계를 나타낸 그래프이다.

본 발명의 목적은, Cd 및 Pb를 함유하지 않는 저항성 페이스트를 제공하고, 통상의 TCR드라이버를 사용하지 않고 저항이 낮은 조성물의 TCR을 낮추기 위한 방법을 제공하며, 저항이 낮은 NTC 서미스터를 제공하고, TCR 드라이버를 사용하지 않고 저항을 낮춤으로써 종래 기술을 보다 개선시키기 위한 것이다.

#### [무기 결합제]

프릿은 소결된 활성상(금속, 레지스터 및 유전체 등) 분말들을 결합시키는 데에 필요한 것이므로, 소성도중의 프릿의 연화점 및 점도 뿐만 아니라 금속 분말과 기판을 위한 프릿의 습윤 특성이 모두 중요한 특성이 된다. 프릿의 입도는 그리 중요한 것은 아니며, 본 발명에 유용한 프릿은 전형적으로 평균 입도가 약 0.5 내지 4.5 미크론, 바람직하게는 약 1 내지 약 3 미크론이 된다. 결합제의 양은 전형적으로 전도체 조성물(유기 매질은 제외함)의 약 1 내지 95 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 70 중량%이다. 액체에 의한 고체 표면의 습윤화는 일반적으로 액체-고체 계면 사이에 형성된 접촉각과, 접촉점에서의 액체의 표면에너지의 점선으로 정의된다. 접촉각이 작을수록, 습윤화가 더 잘 이루어지며 고체의 주어진 표면적을 완전히 습윤화시키는데 필요한 유리의 양이 더 적어진다. 바람직한 소성 온도는 600 내지 1000°C이다.

프릿은 후막 전도체와 기판 사이의 응력을 최소화하는 것을 돕기 때문에 조성물의 중요한 성분이 된다. 최소화되는 정도는 프릿의 열팽창 특성, 개개의 탄성 계수, 및 상대 두께에 의해 좌우된다.

레지스터 및 서미스터 조성물을 위한 종래 기술의 유리는 카드뮴 또는 납 프린트를 기재로 하여 왔다. 최근의 독성 및 환경적 관심 때문에 조성물에 납과 카드뮴을 사용하지 않게 되면, 습윤성, 열팽창성 및 성능

요건들을 충족시키는 동시에 낮은 연화점 및 유동 특성을 갖는 적당한 유리를 제조하는 것이 제한받게 된다.

본 발명은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 및  $\text{MnO}$  성분을 기재로 한, 예상치 못했던 뛰어난 성능을 갖는 일련의 유리를 제공한다.

조성물 수준에서, 상기 유리는 제2 유리와 블렌딩될 수 있다. 본 발명에서 제2 유리로 사용되는 유리는 유리 형성 산화물 65 내지 85 몰% 및 유리 개질 산화물 35 내지 15 몰%를 함유하는 붕규산염 유리이다.

제1의 유리 형성 산화물은 유리의 25 내지 55 몰%의 농도로 사용되는  $\text{B}_2\text{O}_3$  및 유리의 40 내지 10 몰%의 농도로 사용되는  $\text{SiO}_2$ 이다. 소성 도중 유리의 점도가 지나치게 높아지는 것을 막기 위해서는 유리가  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 25 몰% 이상으로 함유해야 한다. 그러나,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 함량이 약 55 몰%를 초과하면 유리의 내구성이 허용될 수 없는 정도로 감소될 수 있다.

또한, 유리는 임의의 유리 형성 산화물을 30% 이하의 농도로 함유할 수 있다. 이 임의의 유리 형성 산화물로는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  및 이들의 혼합물이 있다.

이들 임의의 유리 형성 산화물은 본 발명의 모든 응용에서 필수적인 것은 아니라고 생각되나, 유리는 이러한 제2의 유리 형성 산화물을 약 10% 이상, 바람직하게는 15% 이상으로 함유하는 것이 바람직하다. 특히,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 는 유리의 점도를 낮추고 유리의 소성 범위를 넓히는 데에 요구된다. 한편  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 유리 형성 범위를 넓힐뿐 만 아니라 유리의 내구성을 개선시키는 데에 요구된다.

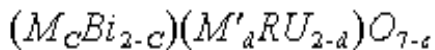
본 발명의 임의의 제2 유리에 사용하기 위한 제1의 유리 개질제는 알칼리 토금속 산화물로서, 이것은 총 유리의 35% 이하의 양으로 사용될 수 있다. 알칼리 토금속 산화물은 단독으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다. 그러나, 유리가 후막가공 조건에서 결정화되는 경향이 없는 한 10% 이하의  $\text{MgO}$ 를 사용하는 것이 바람직하다. 제1의 유리 개질제인 알칼리 토금속 산화물 중 80% 이하를  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ( $\text{Cu}_2\text{O}$  또는  $\text{CuO}$ ) 또는  $\text{ZrO}_2$ 와 같은 제2의 유리 개질제 또는 대체 유리 개질제로 대체시킬 수 있다. 더구나, 소성 온도에서 유리의 점도가 너무 높아지지 않는 한 유리 결합제는 상기 대체 유리 개질제를 15 중량% 이하로 함유해야 한다.

본 발명은 상기에 기재된 것에 제한되지 않는다. 또한, 본 발명은 인용된 바와 같은 조성 범위를 얻기 위해서 하기 표 1로부터 실시예 1 내지 10의 유리 중 2종 이상을 표 1의 실시예 11의 유리와 블렌딩하여 얻은 카드뮴과 납을 함유하지 않는 단일의 유리도 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 조성물은 2종 이상의 적당한 유리를 혼합하거나 또는 1종의 유리를 제조하거나 또는 유리를 적합한 결정성상과 혼합함으로써 얻을 수 있다.

[전기적 기능성 재료]

본 발명은 주요 전도성 상이 산화루테늄을 기재로 하는 것인 레지스터 조성물에 관한 것이다. 현 상태의 산화루테늄 기재 레지스터는  $\text{RuO}_2$  및 하기 식의 루테늄 화합물을 포함하는 것으로 알려져 있다.

### 화학식 1



식 중, M은 이트륨, 인듐, 및 원자 번호 57 내지 71의 희토류 금속으로 이루어진 군중 1종 이상의 원소이고; M'는 백금, 티탄, 크롬, 로듐 및 안티몬 중 1종 이상의 원소이며; c는 0 내지 2의 수이고; d는 0 내지 약 0.5의 수이며, 단 M'가 로듐, 백금 및 티탄 중 1종 이상일 때 d는 0 내지 1의 수이고; e는 0 내지 1의 수이다.

이 화합물들 및 이들의 제조 방법은 보우차드(Bouchard)의 미합중국 특허 제3,583,931호 및 독일연방공화국 특허 출원 제OS 1,816,105호에 기재되어 있고, 본 명세서에서는 이들을 참조로 인용한다.

본 발명에서 상술한 루테늄 함유 물질의 입도는 이들의 기술적 효과의 관점에서 볼 때 그다지 중요한 것은 아니다. 그러나, 물론 이들은 이들이 도포 방식(통상적으로 스크린 인쇄) 및 소성 조건에 적합한 크기를 가져야 한다. 따라서, 금속재료 입자는  $10\mu\text{m}$  보다 커서는 안되며, 바람직하게는 약  $5\mu\text{m}$  미만이어야 한다.

실제로, 금속의 이용가능한 입도는  $0.1\mu\text{m}$  정도로 작다. 루테늄 성분은 평균 표면적이 바람직하게는 약  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상, 보다 바람직하게는  $8\text{m}^2/\text{g}$  이상이다.

바람직한 루테늄 화합물로는  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  및  $\text{RuO}_2$ 가 있다. 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 것은  $\text{RuO}_2$ , 및 Ru의 피로클로르산 다가 산화물(예, 비스무트 루테네이트 및 비스무트 가돌리늄 루테네이트)와 같은 루테늄 기재 산화물이다.

코발트 루테네이트 재료는 통상적으로 조성물 고형분의 15 중량% 이상의 농도로 사용된다. 30 내지 60 중량%, 특히 30 내지 50 중량%의 농도가 바람직하다.

코발트 루테네이트는 표면적이 큰 것이 바람직한데, 그러한 재료가 그의 기능면에서 보다 효과적이기 때문이다.  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  이상의 표면적이 바람직하다. 전형적으로, 본 발명에 사용되는  $\text{Co}_2\text{RuO}_4$  재료는 약  $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.

코발트 루테네이트는, (1)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{RuO}_2$ 의 수분산액을 형성하고, (2)이 분산액을 건조시키고, 이어서 (3) 건조된 분산액을 공기 중에서 약  $850^\circ\text{C}$  이상의 온도로 소성시켜서 코발트 루테네이트를 형성함으로써 매우 간단하게 제조된다.

통상적으로는 대략 화학량론적 양의  $\text{Co}_3\text{O}_4$  및  $\text{RuO}_2$ 를 사용하는 것이 바람직할 것이다.

그러나,  $\text{RuO}_2$ 가 약간 과량이더라도 코발트 루테네이트 재료의 효과를 전혀 손상시키지 않는다. 반응을 알루미늄 용기 중에서 수행할 때에는 소량의  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 가 형성될 수 있다는 것에 주의해야 한다. 그러나, 이것은 백금 또는 보다 불활성인 다른 재료로 만들어진 반응 용기를 사용함으로써 쉽게 방지할 수 있다.

본 발명의 루테네이트 성분의 경우, 코발트 루테네이트의 입도는 그다지 중요한 것은 아니지만, 조성물의 도포 방식에 적합한 입도를 가져야 한다.

이밖에, 소성시  $\text{RuO}_2$ 를 형성하게 되는 루테늄 화합물인  $\text{RuO}$ 의 전구체도 본 발명에 사용하기 적합하고, 또한 이들 재료의 임의의 재료들의 혼합물도 적합하다.

적당한 비(非)피로콜로르  $\text{RuO}_2$  전구체로는 루테늄 금속, 루테늄 수지산염,  $\text{BaRuO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{CaRuO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{LaRuO}_3$  및  $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ 가 있다.

조성물은 루테늄 기재 성분을 5 내지 75 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%로 함유할 수 있다.

#### [유기매질]

무기 입자는 기계적 혼합(예, 롤 밀 사용)에 의해 본질적으로 불활성인 액체매질(비히클)과 혼합되어 스크린 인쇄에 적합한 컨시스턴서(consistency)와 레올로지(rheology)를 갖는 페이스트상 조성물을 형성한다. 페이스트상 조성물은 통상의 방법으로 통상의 유전성 기판 위에 후막으로서 인쇄된다.

비히클로는 임의의 불활성 액체가 사용될 수 있다. 비히클로는 각종 유기 액체를 중점제 및(또는) 안정화제 및(또는) 다른 통상의 첨가제와 함께 또는 이들 없이 사용할 수 있다. 사용될 수 있는 유기 액체의 예로는 지방족 알코올, 지방족 알코올의 에스테르(예, 아세테이트 및 프로피오네이트), 테르펜(예, 송유, 테르피네올 등), 저급 알코올의 폴리메타크릴레이트와 같은 수지의 용액, 송유와 같은 용매 중의 에틸 셀룰로오스의 용액, 및 에틸렌 글리콜 모노아세테이트의 모노부틸 에테르를 사용할 수 있다. 바람직한 비히클은 에틸 셀룰로오스 및 베타 테르피네올을 기재로 한다. 기판에 도포한 후 신속한 경화를 촉진시키기 위해 비히클에 휘발성 액체를 함유시킬 수 있다.

분산액 중의 비히클 대 고형분의 비율은 매우 다양할 수 있으며, 분산액의 도포 방식과 사용되는 비히클의 종류에 따라 달라진다. 통상적으로, 분산액은 양호한 피복도를 달성하기 위해서는 고형분 60 내지 90 중량% 및 비히클 40 내지 10 중량%를 상보적으로 함유할 것이다. 물론, 본 발명의 조성물은 이들의 유리한 특성에 영향을 주지 않는 다른 재료를 첨가함으로써 개질될 수 있다. 이 배합은 당업자에게 잘 알려져 있다.

페이스트는 3본 롤 밀을 사용하여 편리하게 제조된다. 페이스트의 정도는 브룩필드(Brookfield) HBT 점도계를 사용하여 전단 속도를 저속, 중간 속도 및 고속으로 하여 측정했을 때 전형적으로 하기 범위 내에 포함된다.

### 전단 속도 ( $\text{초}^{-1}$ )

### 점도 (파스칼·초)

0.2

100-5000

바람직하게는 300-2000

가장 바람직하게는 600-1500

4

40-400

바람직하게는 100-250

가장 바람직하게는 140-200

384

7-40

바람직하게는 10-25

가장 바람직하게는 12-18

비히클의 사용량은 최종 배합물의 목적하는 점도에 따라 결정한다.

## [시험방법]

고온 TCR 및 저온 TCR은 하기와 같이 산출한다

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

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

$R_{25^{\circ}\text{C}}$  값과 고온 및 저온 TCR은 평균값이며,  $R_{25^{\circ}\text{C}}$  값은 건조 인쇄 두께 25 마이크론으로 정규화하고, 비저항은 건조 인쇄 두께 25 마이크론에서 오옴/스퀘어로 기록한다. 복수의 시험값들의 정규화는 하기 식으로 산출한다.

$$(\text{측정된 저항의 평균값}) \times [\text{건조 인쇄 두께의 평균값(마이크론)}]$$

$$\text{정규화된 저항} = \frac{\text{측정된 저항}}{25 \text{ 마이크론}}$$

편차 계수(CV)는 시험 레지스터의 평균 저항값 및 개개의 저항값의 함수로서, 하기 관계식으로 표현된다.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - R_{av})^2}{n - 1}}$$

식 중,  $R_i$  = 개개의 시료의 저항의 측정값

$$R_{av} = \text{모든 시료의 평균 저항의 산출값} = \left( \frac{\sum R_i}{n} \right)$$

$n$  = 시료 수

$$CV = (\sigma / R) \times 100 (\%)$$

## [저항의 측정 및 산출]

시험 기판을 온도가 조절된 챔버 내의 단자 포스트 위에 올려놓고 디지털 저항계에 전기적으로 연결시킨다. 챔버 내부의 온도를  $25^{\circ}\text{C}$ 로 조절하고 평형 상태가 되도록 한 후, 각 기판의 저항을 측정하여 기록한다.

이어서, 챔버의 온도를  $125^{\circ}\text{C}$ 로 올리고 평형 상태가 되도록 한 후, 기판의 저항을 다시 측정하여 기록한다.

이어서, 챔버의 온도를  $-55^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시키고 평형 상태가 되도록 한 후, 저온 저항값을 측정값을 기록한다.

## [유리의 제조]

유리 프린트의 제조 방법은 잘 알려져 있으며, 예를 들면 유리의 구성 성분들을 이들의 산화물 형태로 함께 용융시키고, 용융된 조성물을 물에 부어서 프린트를 형성하는 것으로 이루어진다. 물론, 각 성분들은 통상의 프린트 제조 조건하에서 목적하는 산화물을 생성하게 되는 임의의 화합물일 수 있다. 예를들면, 산화붕소는 붕산으로부터 얻어지고, 이산화규소는 플린트(flint)로부터 얻어지며, 산화바륨은 탄산바륨으로

부터 생성된다. 유리는 바람직하게는 프리트의 입도를 감소시키고 실질적으로 균일한 크기를 갖는 프리트를 얻기 위해서 불 밀 중에서 물과 함께 분쇄시킨다.

유리는 통상의 유리 제조 기술, 즉 소정의 성분들을 소정의 비율로 혼합하고, 이 혼합물을 가열하여 용융물을 형성함으로써 제조된다. 당업계에 잘 알려진 바와 같이, 가열은 피이크 온도에서 용융물이 완전히 액체가 되고 균일해질 때까지 수행한다. 본 발명의 실시에서는, 성분들을 폴리에틸렌 자(jar) 중에서 플라스틱 볼과 함께 진탕시킴으로써 예비 혼합한 후, 소정의 온도의 백금 도가니 중에서 용융시킨다. 용융물은 1100 내지 1400℃의 피이크 온도에서 1 시간 내지 1시간 반 동안 가열한다. 이어서, 용융물을 냉수에 붓는다. 급냉 도중 물의 최대 온도는 용융물에 대한 물의 부피 비율을 증가시킴으로써 가능한 한 낮게 유지시킨다. 조 프리트를 물로부터 분리시킨 후 공기 중에서 건조시키거나 또는 메탄올로 세척하여 물을 치환시킴으로써 잔류하는 물을 제거시킨다. 이어서, 조 프리트를 알루미늄 용기 중에서 알루미늄 불을 사용하여 3 내지 15 시간 동안 불 밀링한다. 재료에 묻어나온 알루미늄은 존재한다고 하더라도 X-선 회절 분석에 의해 측정시 관찰되지 않을 정도이다. 분쇄된 프리트 슬러리를 밀로부터 꺼낸 후, 과량의 용매를 기울여 따라 내어 제거하고, 프리트 분말을 실온에서 공기 건조시킨다. 이어서 건조된 분말을 325 메쉬 스크린을 통해 선별하여 임의의 큰 입자들을 제거한다.

프리트의 두 가지 주요 특성은, 후막 조성물의 제조에 있어서 무기 결정성 입자상 재료의 액상 소결을 보조한다는 것과, 가역-냉각 사이클(소성 사이클) 도중 실투(失透)과정에 의해 비결정성(비정질) 또는 결정성 재료를 형성한다는 것이다.

이 실투 과정으로 전구체 비결정성(유리질) 재료와 동일한 조성을 갖는 단일 결정성상, 또는 전구체 유리 재료의 조성과는 다른 조성을 갖는 복수의 결정성 상을 얻을 수 있다.

#### [조성물의 제조]

본 발명의 조성물의 제조에서, 입자상 무기 고체를 유기 담체와 혼합하고 3본롤 밀과 같은 적당한 장치를 사용하여 분산시켜서 현탁액을 형성하여, 전단 속도  $4\text{sec}^{-1}$ 에서 점도가 약 100 내지 150 파스칼·초 범위인 조성물을 얻는다.

하기 실시예에서 배합은 다음과 같은 방식으로 수행한다. 실시예에서 사용되는 유기 물질은 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 테르피네올, 에틸 셀룰로오스 및 콩 레시틴의 혼합물로 이루어진다. 약 5 % (약 5 중량%와 대등함)의 유기 성분을 제외한 나머지 페이스트의 성분들을 평량하여 용기에 넣는다. 이어서, 성분들을 격렬하게 혼합하여 균일한 블렌드를 형성한 후, 블렌드를 3본 롤 밀과 같은 분산 장치에 통과시켜서 입자의 양호한 분산을 달성한다. 페이스트 중의 입자의 분산 상태를 측정하기 위하여 헤그만(Hegman) 게이지를 사용한다. 이 기기는 한 쪽 끝에서의 폭이  $25\mu\text{m}$  (1 mil)이고 다른 쪽 끝에서의 폭이 0 인치 이하로 경사진 강철 블록 내의 채널로 이루어진다. 페이스트를 채널의 채널의 길이를 따라 끌어내리기 위해서 블레이드가 사용된다. 응집체의 직경이 채널의 폭보다 큰 위치에서의 채널에 굽힘이 발생하게 된다. 만족스러운 분산은 전형적으로 10 내지 18의 제4 굽힘점을 제공한다. 채널의 반이 양호하게 분산된 페이스트로 덮이지 않는 점은 전형적으로 3 내지 8이다. 제4 굽힘점의 측정값이  $10\mu\text{m}$ 을 넘는 것은 불량하게 분산된 현탁액을 의미한다.

이어서, 페이스트의 유기 성분들로 이루어지는 잔량 5%를 첨가하고, 완전 배합시 점도가  $4\text{sec}^{-1}$ 의 전단 속도에서 140 내지 200 Pa·s가 되도록 수지 함량을 조절한다. 이어서, 조성물을 통상적으로 스크린 인쇄 방법에 의해 알루미늄 세라믹과 같은 기판에 습식 두께가 약 30 내지 80 미크론, 바람직하게는 35 내지 70 미크론, 가장 바람직하게는 40 내지 50 미크론이 되도록 도포한다. 본 발명의 조성물은 자동 프린터 또는 수동 프린터를 사용하여 통상의 방법으로 기판 위에 인쇄할 수 있으며, 바람직하게는 200 메쉬 및 325 메쉬 스크린을 사용하여 자동 스크린 스텐실 기술을 이용한다. 이어서, 인쇄된 패턴을 소성시키기 전에 200 °C 미만의 온도(즉, 약 150°C)에서 약 5 내지 15 분간 건조시킨다. 무기 결합제 및 미분된 금속 입자 모두를 소결시키기 위한 소성은 바람직하게는 통풍이 잘 되는 벨트 컨베이어 로에서 유기 물질이 약 300 내지 600°C에서 연소되도록 하는 온도 프로파일(최대 온도 범위는 약 700 내지 1000°C임)로 약 5 내지 15분간 수행한다. 이어서, 조절된 냉각 사이클에 의해, 과도하게 소결되거나 중간 온도에서 목적하지 않는 화학 반응을 일으키거나 또는 너무 빠른 냉각에 의해 발생할 수 있는 기판의 파열을 방지한다. 전체 소성 과정은 바람직하게는 약 1 시간에 걸쳐 수행되는데, 여기서 20 내지 25분은 소성 온도에 도달하기 위해서, 약 10 분은 소성 온도에서, 그리고 약 20 내지 25분은 냉각 처리에 소요된다. 일부의 경우, 총 사이클 시간을 30분과 같이 짧게 할 수 있다.

#### [실시예]

##### [실시예 1 내지 11]

상술한 방법으로 10 개의 유리를 제조하고 분쇄시킨 후 X-선 회절(XRD) 및 시차 열분석(DTA)에 의해 특성화하였다. DTA 및 팽창법에 의해 얻어진 유리 전이 온도(Tg)는 300 내지 550°C, 바람직하게는 350 내지 500°C이었다. 본 발명에 따른 10 개의 유리를 하기 표 1에 기재하였다. 실시예 11은 델라웨어주 월밍톤 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니(E. I. Du Pont De Nemours and Co.,)의 시판 제품이다.

유리 조성물(몰%)을 카드뮴과 납을 함유하지 않는 시판 유리(실시예 11)와 함께 표 1에 기재하였다. 인 용된 모든 유리는  $\text{SiO}_2$ 를 30.0 몰%로 함유하며, 잔량인 70 몰%로서  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 를 함유하거나(표 1 실시예 2) 또는 전이 금속 산화물과  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 혼합물을 함유한다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 계는 전이 금속 산화물에 대한 매우 강력한 용매이며, 30 몰%의  $\text{SiO}_2$  농도에서 상기 유리들은 상당량의 전이 금속 산화물을 용해시킬 수 있다.

[표 1]

## 유리 조성물 (물 %)

실시예 번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
BaO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	17.22
MgO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	2.00
ZnO	10.0	--	--	20.0	--	--	--	--	--	--	6.70
CuO	20.0	--	40.0	--	--	--	--	--	--	--	0.50
CoO	5.0	--	--	--	20.0	40.0	--	--	--	--	--
MnO	--	--	--	--	--	--	20.0	40.0	--	--	--
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	20.0	40.0	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4.30
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	42.35
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.0	70.0	30.0	50.0	50.0	30.0	50.0	30.0	50.0	30.0	5.00
SiO <sub>2</sub>	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	17.40
ZrO <sub>2</sub>	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

[실시예 12 내지 16]

하기 시료들은 후막 레지스터를 위한 신규한 비스무트산염 유리의 도포 성능을 예시한다. 성능을 추가로 개선시키고 저항 범위를 연장시키기 위해서 충전제 및 TCR 드라이버를 함유시킬 수 있다.



[표 2]

조성물 (중량 %)

실시에 번호	12	13	14	15	16
(Bi,Gd) Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
실시에 11의 유리	-	40.0	10.0	20.0	30.0
실시에 2의 유리	40.0	-	30.0	20.0	10.0
유기 물질	총량이 100%가 되게 하는 양 →				
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	265.3	1318.2	868.4	585.7	2441.1
CV(%)	4.34	9.00	5.12	8.17	7.14
HTCR (ppm/°C)	-1128	287.7	-814.2	-403.5	-364.2
CTCR (ppm/°C)	-2199	198.3	-1483.0	-747.3	-646.9

\* 실시예 14, 15 및 16은 실시예 12 및 13의 유리를 적합한 양으로 블렌딩하여 제조하였다(실시예 12 및 13의 유리는 톨 밀링에 의해 제조함)

실시예 12 내지 16의 유리의 특성을 표 11 및 제 1도 및 제 2도에 기재하였다.

표 11는 실시예 2의 유리(BiO 70 몰% 및 SiO 30 몰%)가 매우 큰 음의 TCR과 적당하게 낮은 저항을 부여한다는 것을 보여준다. 실시예 11의 유리(실시예 11의 유리와 블렌딩하면 저항 및 HTCR이 증가하고 갭(HTCR-CTCR)이 감소한다. 제2도는 유리의 비율 (실시예 11의 유리)/[(실시예 11의 유리 + (실시예 2의 유리))]이 0.9 내지 1.0 범위일 때 TCR 및 갭이 작은 조성물을 얻을 수 있다는 것을 보여주며, 상기 비율의 범위에서 저항은 1.5k $\Omega/\square/\text{mil}$ 이다(제1도).

[표 3]

[ 조 성 물 ( 중 량 %) ]

실시에 번호	17	18	19	20	21
(BiGd) Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
실시에 11의 유리	-	50.0	12.5	25.0	37.5
실시에 2의 유리	50.0	-	37.5	25.0	12.5
유기 물질	총량이 100%가 되게 하는 양 →				
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	0.744	30.809	11.786	15.485	> 80 M $\Omega$ (너무 큼)
CV(%)	4.05	27.4	10.6	25.0	
HTCR (ppm/°C)	-1025	414.8	-945.8	-559.7	
CTCR (ppm/°C)	-1944	299.2	-1728.0	-1017.0	

\* 실시예 19, 20 및 21은 실시예 17 및 18의 유리를 적절한 양으로 블렌딩하여 제조하였다(실시예 17 및 18의 유리는 롤 밀링에 의해 제조함).

[실시예 17 내지 21]

(BiGd)RuO<sub>7</sub>가 20 중량%로 함유된 실시예 17 내지 21에 대한 데이터를 표 111 및 제3도 및 제4도에 기재하였다.

여기서도 주된 관심사는, 비스무트산염 유리에 의해 낮은 TCR이 얻어지고, 실시예 11의 유리를 첨가함으로써 TCR 및 R이 증가된다는 점이다. 또한, 실시예 11의 유리를 첨가함으로써 갭(HTCR-CTCR)이 감소된다. 유리의 비율 (실시예 11의 유리)/[(실시예 11의 유리) + (실시예 2의 유리)]이 0.9 내지 1.0인 범위에서 낮은 TCR, 낮은 갭 및 보다 높은 저항이 얻어지는 것으로 보인다(제3도 및 제4도).

RuO<sub>7</sub>와 같은 다른 전도성 물질을 동일한 비스무트산염 유리와 함께 사용하여 얻은 전기적 특성을 하기 표 1V 및 제5도 및 제6도에 기재하였다.

[실시예 22 내지 26]

[표 4]

조성물 (중량 %)

실시에 번호	22	23	24	25	26
(Bi <sub>1</sub> Gd) Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
실시에 11의 유리	-	50.0	12.5	25.0	37.5
실시에 2의 유리	50.0	-	37.5	25.0	12.5
유기 물질	총량이 100%가 되게 하는 양 →				
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	32.46	41.84	25.71	31.679	35.10
CV(%)	6.47	7.52	4.38	3.04	3.78
HTCR (ppm/°C)	-844.9	647.9	370.2	719.9	654.4
CTCR (ppm/°C)	-1022.0	656.5	263.6	718.5	652.2

\* 실시예 24, 25 및 26은 실시예 22 및 23의 유리를 적합한 양으로 블렌딩하여 제조하였다(실시예 22 및 23의 유리를 롤 밀링에 의해 제조함)

표IV 및 제5도 및 제6도는 RuO/비스무트산염 유리(실시예 22)에 의해 낮은 저항과 동시에 매우 낮은 TCR이 얻어진다는 것을 예시한다. 일반적으로 TCR은 저항이 감소될수록 증가하기 때문에 상기 특성을 유일무이한 것이다. 이 유일한 특성은 종래의 생성물의 범위를 넓히는 데에 이용될 수 있는데, 즉 상기 신규한 비스무트산염 유리를 종래의 저항이 낮은 조성물에 첨가함으로써 낮은 TCR이 얻어지고 종래의 TCR 드라이버(NbO, MnO)를 함유시킬 필요가 없어서 저항이 감소하며 아마도 안정성이 향상되게 된다. 이 계에서 TCR 및 값이 낮은 조성물은 유리의 비율(실시예 11의 유리)/[(실시예 11의 유리) + (실시예 2의 유리)]이 1.6 내지 2.4인 범위내에 존재한다. 실시예 11의 유리를 사용하여 HTR을 증가시키는 것은 높은 R에서 이용될 수 있는데, 일반적으로 TCR은 R과 함께 감소하고, (높은 R에서) HTCR이 증가하면 TCR 드라이버를 함유시키게 되고, 이것은 TCR을 감소시키고 높은 R에서의 취급법과 노이즈(일반적으로 RuO 기재의 레지스터가 갖는 문제임)를 개선시킬 수 있게 된다.

[실시예 27 내지 31]

하기 표V 및 제7도 및 제8도는 다른 전도성 BiRuO(비스무트 루테네이트), 및 구리 함유 비스무트산염 유리인 실시예 3의 유리(BiO 30몰%, CuO 40몰%, SiO 30몰%로 구성됨)를 사용한 결과를 예시한다.

[표 5]

조성물(중량%)

실시에 번호	27	28	29	30	31
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
실시에 11의 유리	-	40.0	10.0	20.0	30.0
실시에 3의 유리	40.0	-	30.0	20.0	10.0
유기 물질	총량이 100%가 되게 하는 양 →				
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	226.1	12165.0	1991.0	1080.1	1184.0
CV (%)	9.32	14.0	12.7	8.49	6.15
HTCR (ppm/°C)	-239.9	-371.7	-274.4	-97.7	-137.1
CTCR (ppm/°C)	-520.9	-760.1	-498.7	-272.9	-350.6

\* 실시예 29, 30 및 31은 실시예 27 및 28의 유리를 적합한 양으로 블렌딩하여 제조하였다(실시예 27 및 28의 유리는 롤 밀링에 의해 제조함).

실시예 27 내지 31에서 사용한  $\text{BiRuO}$ 는 표면적이 적당하게 작은 비스무트 루테네이트이다. 그러나, 이것 역시 Cd 및 Pb를 함유하지 않는 계에서의 특성을 예시한다. 표V 및 제7도 및 제8도는 CuO를 높은 농도로 함유하는 비스무트산염 유리(실시예3)가 여전히 낮은 TCR을 제공한다는 것을 예시한다. 이 계에서는 갭이 너무 커서 조성물이 유용하지 못하다. 그러나, 표면적이 보다 큰 비스무트 루테네이트를 함유하는 동일한 유리(실시예 3)는 이와 다르게 거동할 수 있다.

[실시예 32 내지 34]

하기 세 가지 실시예(32 내지 34)는 반응계 내에서의  $\text{CoRuO}$ (서미스터 재료)의 형성을 시험하기 위한 것이다. 여기서는 두 개의 Co함유 비스무트산염 유리(실시예 5 및 6)를  $\text{RuO}$ 와 혼합시킨다. 이것은 종래 기술에서 달성하고자 했던 저항이 낮은 NTC 서미스터를 제조하는 데에 목적을 둔 것이다. 전형적으로는 저항이 감소함에 따라 NTC 서미스터의 TCR이 증가하고, 매우 큰 음의 TCR을 갖는 저항이 낮은 NTC 서미스터가 매우 유용할 것이다.

반응계 내에서의  $\text{CoRuO}$ 의 형성을 시험하기 위한 조성물을 하기 표VI에 기재하였다.

[표 6]

조성물 (중량%)			
실시에 번호	32	33	34
RuO <sub>2</sub>	20.0	20.0	20.0
실시에 5의 유리	50.0	-	
실시에 6의 유리	-	50.0	
실시에 2의 유리			50.0
유기 물질	총량이 100%가 되게 하는 양 →		
<u>1차 소성</u>			
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	11.118	-12.984	32.46
CV (%)	10.6	7.40	6.47
HTCR (ppm/°C)	-599.0	-392.3	-844.9
CTCR (ppm/°C)	-1019.0	-678.1	-1022.0
<u>2차 소성</u>			
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	25.569	26.924	42.417
CV (%)	11.8	9.26	7.81
HTCR (ppm/°C)	-832.8	-530.4	-607.6
CTCR (ppm/°C)	-1333.0	-877.0	-1137.0
<u>3차 소성</u>			
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	40.508	49.757	54.617
CV (%)	10.2	11.5	11.6
HTCR (ppm/°C)	-962.4	-706.5	-650.0
CTCR (ppm/°C)	-1469.0	-1091.0	-1265.0
<u>4차 소성</u>			
R ( $\Omega/\square/\text{mil}$ )	51.757	90.803	63.352
CV (%)	8.71	16.0	12.5
HTCR (ppm/°C)	-1008.0	-918.3	-670.0
CTCR (ppm/°C)	-1474.0	-1299.0	-1322

표VI의 데이터는 Co 함유 유리/RuO 혼합물이 낮은 저항과 매우 큰 음의 TCR을 갖는다는 것을 보여준다. 재소성시에는 TCR이 감소하며 저항은 증가한다.

또한, 실시예 32 및 33은 TCR의 일반적 거동을 소성 횟수의 함수로서 나타낸다. 이들은 실시예 34(동일한 농도의 RuO<sub>2</sub>와, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70 몰% 및 SiO<sub>2</sub> 30 몰%로 이루어진 간단한 비스무트 실리케이트 유리를 함유함)와 비교하여 실시예 32, 33 및 34의 전기적 특성을 소성 횟수의 함수로서 표VI에 기재하였고, 상응하는 HTCR을 제9도에 도시하였다. 두 개의 코발트 함유 유리(실시예 32 및 33)는 본 발명의 유리들 중 유일하게 낮은 저항과 음의 TCR을 갖는다. 1차 소성 후에 실시예 34의 HTCR은 실시예 32 및 33의 HTCR보다 더 작다. 소성 횟수가 증가할수록 실시예 32 및 33은 HTCR이 단조롭게 감소된 반면, 실시예 34는 2차 소성 후에 HTCR이 증가되었고 3차 및 4차 소성시에는 HTCR의 변화가 매우 적었다.

어떠한 이론이나 설명에 구애됨 없이, 코발트 함유 유리의 유일한 거동은 저항이 낮은 NTC 서미스터에 효과적으로 이용될 수 있다. 당업자는 실시예 32 및 33에서 CoRuO가 반응계 내에서 형성된다는 것을 예측할 수 있다.

[실시예 35 내지 47]

실시예 4, 5 및 9의 유리의 혼합물을 (Bi<sub>2</sub>G)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CoRuO와 혼합하고 유기물을 95 중량%의 농도로 첨가함으로써 일련의 후막 조성물 12개를 제조하였다. 데이터를 하기 표VII에 기재하였다. 표VII은 RuO-CoRuO-비스무트산염 유리계의 각종 혼합물들의 R 및 TCR을 예시한다. 실시예 35는 RuO-[실시예 5의 유리(코발트 유리)]의 단순계로서 대조용이다.

이 실시예들은 낮은 저항 및 작은 음의 TCR을 갖는다. 실시예 36, 37 및 46은 CoRuO-(실시예5의 유리)의 단순계에서의 R 및 TCR을 나타낸다.

또한, 이 실시예들은 매우 큰 음의 TCR을 나타낸다. 실시예 36, 44 및 45는 CoRuO-Bi-유리계(이 계에서 CoRuO의 농도는 일정함)에서의 유리 조성물의 효과를 예시한다.

아연 함유 유리(실시예 44)는 Co 함유 유리 및 Fe 함유 유리를 포함하는 조성물(각각 실시예 36 및 45)보다 큰 TCR을 갖는다. 실시예 36, 44 및 45는 Co 함유 유리 및 Fe 함유 유리가 아연 함유 유리보다 TCR을 감소시키는 효과가 우세하다는 것을 보여준다. 실시예 46 및 47은  $v\Omega$  범위에서 매우 큰 음의 TCR을 갖는 것을 예시하며, 이 음의 TCR은 본 발명의 CoRuO-(Co 및 Fe 비스무트산염 유리)에서 유일하다. 실시예 38 내지 43은 RuO-CoRuO-(실시예 5의 유리)계에 관한 것이다. 여기서, 저항은 RuO 대 CoRuO의 비율을 달리하여 결정할 수 있고, TCR은 여전히 작고 저항이 낮은 NTC 서미스터에 적당하다.

[표 7]

조성물(중량%)

실시예 번호	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
RuO <sub>2</sub>	20.0	-	-	5.0	10.0	15.0	5.0	10.0	15.0	-	-	-	-
Co <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub>	-	40.0	20.0	30.0	20.0	10.0	15.0	10.0	5.0	40.0	40.0	50.0	50.0
실시예 5의 유리	50.0	30.0	50.0	35.0	40.0	45.0	50.0	50.0	50.0	-	-	20.0	-
실시예 4의 유리	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	-	-
실시예 9의 유리	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30.0	-	20.0
유기 물질	총량이 100 %가 되게 하는 양												
비저항( $\Omega/\square/\text{ml}$ )	11.12	207.79	10.665	56.16	58.17	43.69	127.55	52.0	34.87	31.15	339.29	1986.0	1246.6
C.V. (%)	10.6	5.07	20.5	5.46	6.90	4.46	4.83	3.55	3.38	7.74	7.37	7.54	5.85
HTCR(ppm/°C)	-599	-4618	-1772	-2373	-2014	-1408	-1207	-1121	-1190	-1175	-4742	-8137	-7110
CTCR(ppm/°C)	-1019	-4273	-2712	-2180	-2186	-1902	-1962	-1867	-1858	-1495	-4448	-78,440	-19,850

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(A) 루테튬 기재 전도성 물질 5 내지 65 중량%, 및 (b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 내지 70 몰%, SiO<sub>2</sub> 18 내지 35 몰%, CuO 0.1 내지 40 몰%, ZnO 5 내지 25 몰%, CoO 0.5 내지 40 몰%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 내지 40 몰% 및 MnO 0.5 내지 40 몰%를 함유하며 납과 카드뮴을 함유하지 않는 유리 조성물 95 내지 35 중량%(여기서, 중량%는 고형분 기준임)가 유기 매질 중에 분산된, 기판 위에 레지스터 또는 서미스터 패턴을 형성하는 데에 적합한 후막 페이스트 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 루테튬 기재 전도성 물질이 RuO<sub>2</sub>, 식(McBi<sub>2-c</sub>)(M'<sub>d</sub>Ru<sub>2-d</sub>)O<sub>7-e</sub> (식 중, M은 이트륨, 인듐, 및 원자 번호 57 내지 71의 희토류 금속으로 이루어진 군 중 1종 이상의 원소이고; M'는 백금, 티탄, 크롬, 로듐 및 안티몬 중 1종 이상의 원소이며; c는 0 내지 2의 수이고; d는 0 내지 약 0.5의 수이며, 단 M'가 로듐, 백금 및 티탄 중 1종 이상일 때 d는 0 내지 1의 수이고; e는 0 내지 1의 수이다)의 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 후막 페이스트 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, (1) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 25 내지 55 몰% 및 SiO<sub>2</sub> 40 내지 10 몰%를 함유하는 유리 형성 산화물 65 내지 85 몰%, 및 (2) 알칼리 토금속 산화물(들) 3 내지 35 몰%(이 중 약 10 몰% 이하는 MgO임)을 주성분으로 하는 유리 개질 산화물 35 내지 15 몰%를 함유하며 납과 카드뮴을 함유하지 않는 제2 유리 조성물을 추가로 함유하는 후막 페이스트 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 유리 조성물이 MgO 0.5 내지 2 몰%, SiO<sub>2</sub> 18 내지 35 몰%, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 내지 70 몰%, CuO 0.2 내지 40 몰%, CoO 0.1 내지 40 몰%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5 내지 40 몰% 및 MnO 0.5 내지 40 몰%를 함유하며

납과 카드뮴을 함유하지 않는 것인 후막 페이스트 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전도성 물질이  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 인 조성물.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 전도성 물질이  $\text{BiGdRu}_2\text{O}_7$ 인 조성물.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전도성 물질이  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_{6.1}$ 인 조성물.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 전도성 물질이  $\text{RuO}_2$ 인 조성물.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전도성 물질이  $\text{Co}_2\text{RuO}_4$ 인 조성물.

#### 청구항 10

세라믹 기판 위의 제1항 기재의 조성물의 박층을 소성하여 유기 매질을 휘발시키고 유리를 액상 소결시킴으로써 제조된 레지스터.

#### 청구항 11

(a) 제1항 기재의 분산액의 패턴화된 박층을 형성하고, (b)상기 층을 건조시키고, (c)상기 건조된 층을 소성시켜서 유기 매질을 휘발시키고 유리의 액상 소결을 수행하는 것을 포함하는 레지스터의 제조 방법.

#### 청구항 12

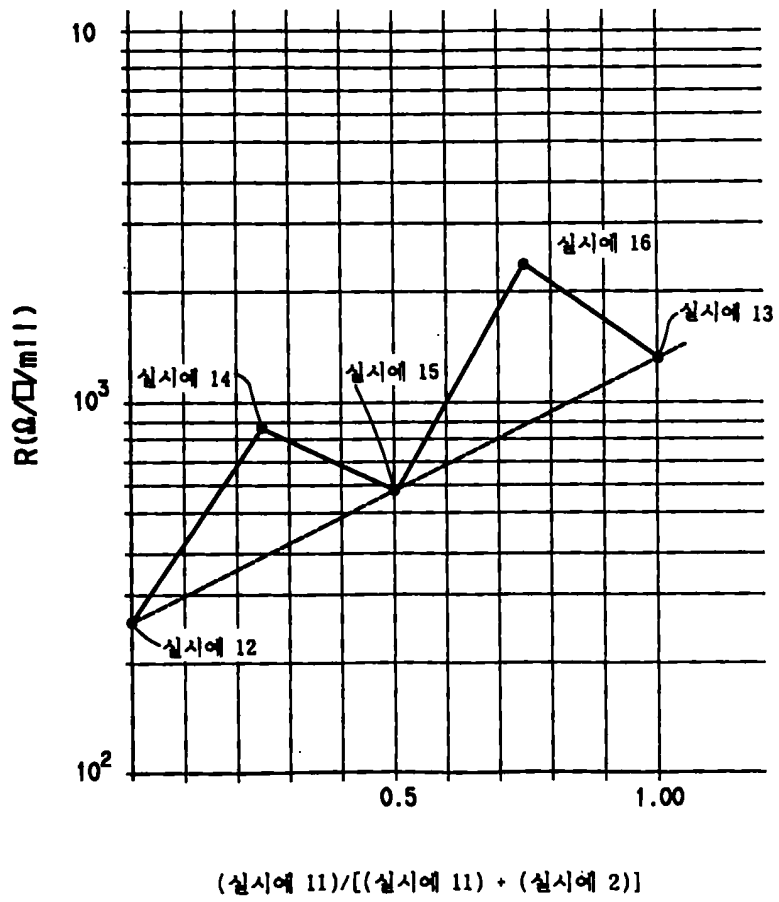
제3항에 있어서, (1) 상기 유리 형성 산화물이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  및 이들의 혼합물로부터 선택된 다른 유리 형성 산화물 30 몰% 이하를 추가로 함유하는 것이고, (2) 상기 유리 개질 산화물이  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 대체 산화물(들) 28 몰% 이하(이 중 어떠한 것도 10 몰%를 초과하지 않으며 이들의 총함량은 총 유리 개질 산화물의 80 몰%를 초과하지 않음)를 추가로 함유하는 것인 후막 페이스트 조성물.

#### 청구항 13

제4항에 있어서, 상기 유리 조성물이  $\text{BaO}$  20 몰% 이하,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6 몰% 이하,  $\text{B}_2\text{O}_3$  45 몰% 이하  $\text{ZrO}_2$  5 몰% 이하,  $\text{ZnO}$  25 몰% 이하 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 유리 형성 산화물을 추가로 포함하는 것인 후막 페이스트 조성물.

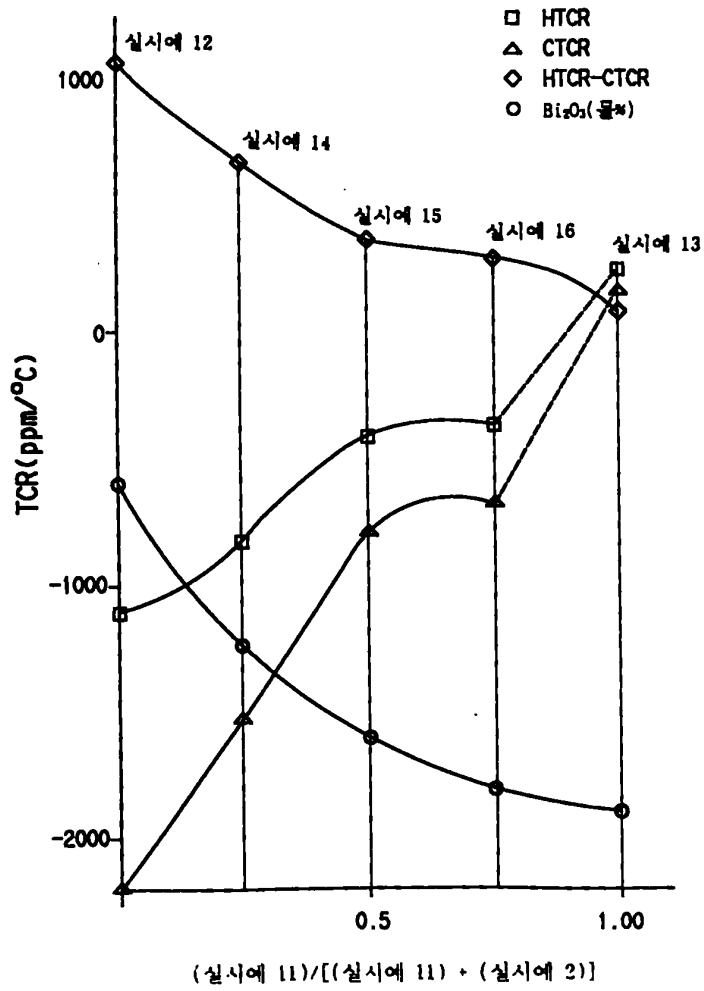
도면

도면1

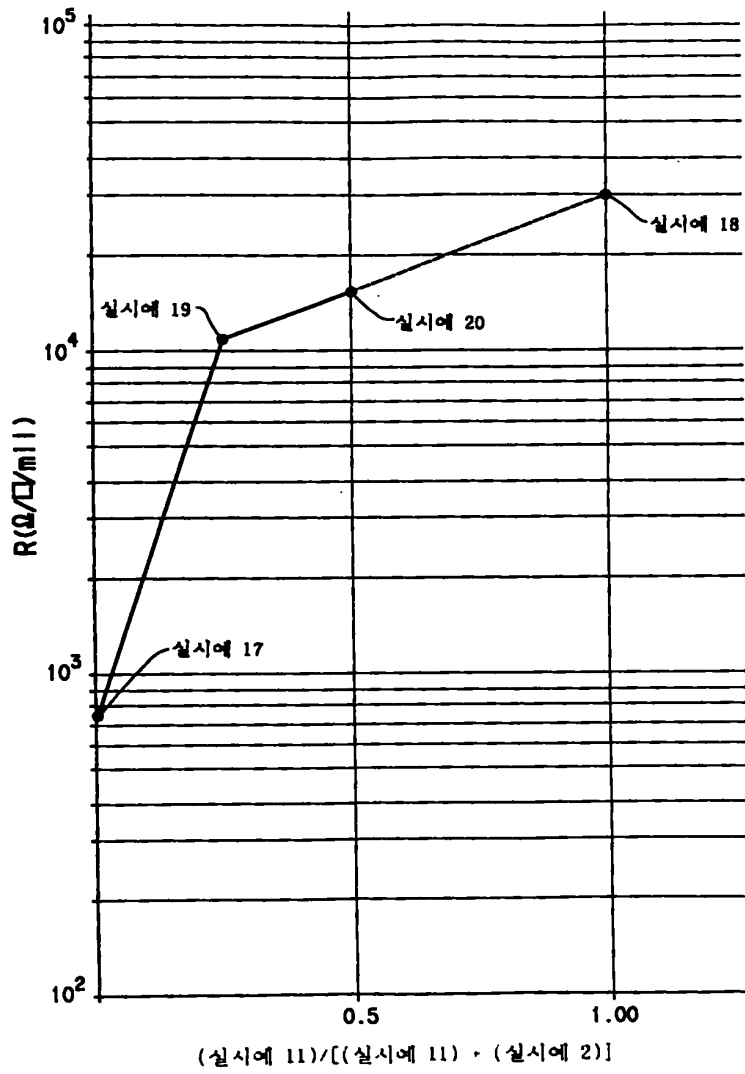




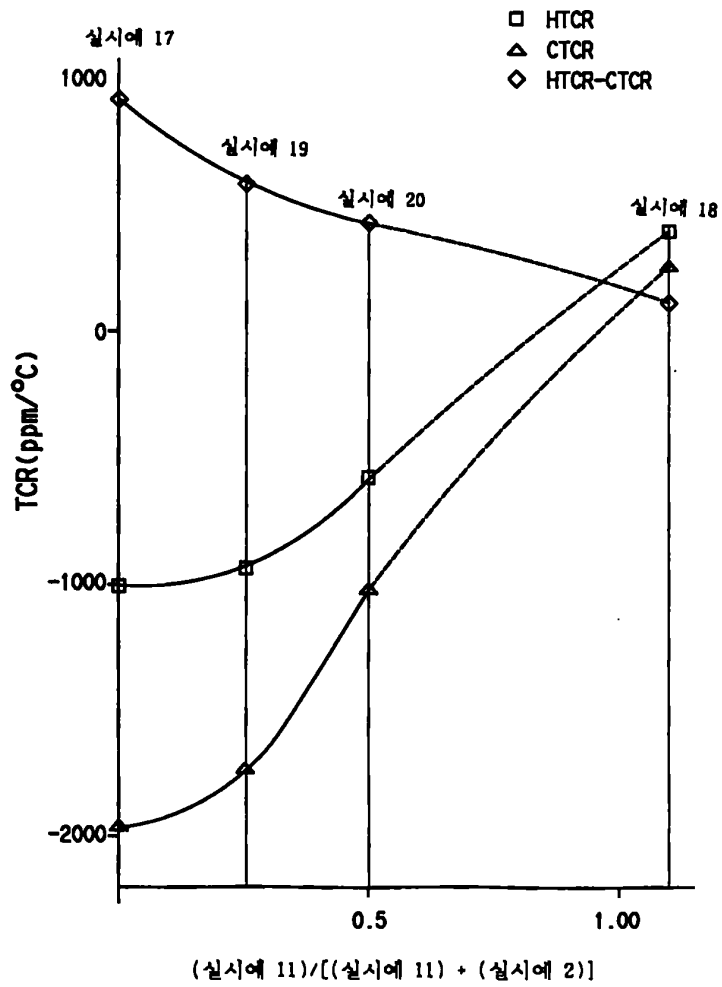
## 도면2



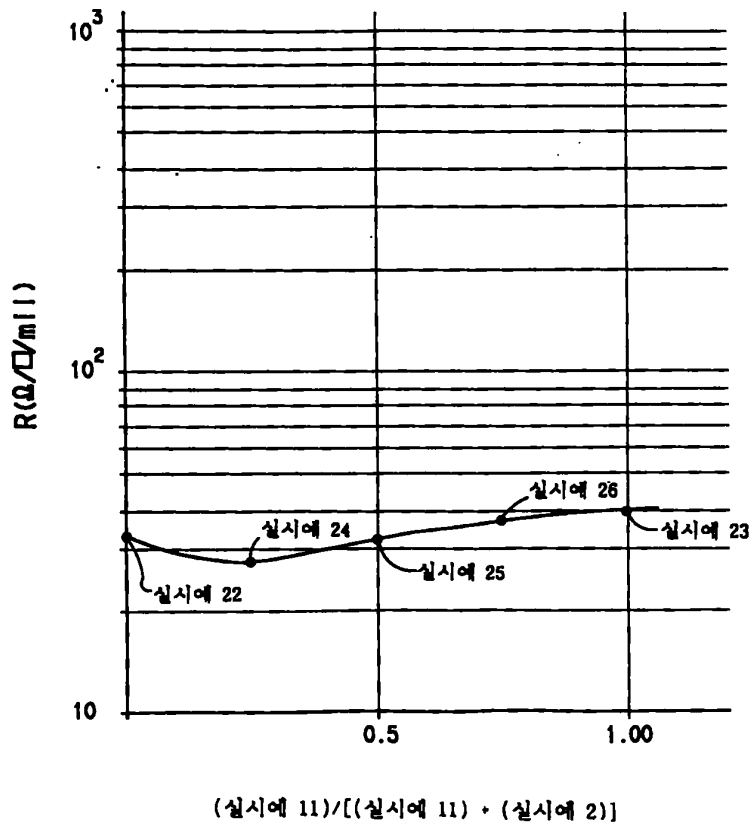
도면3



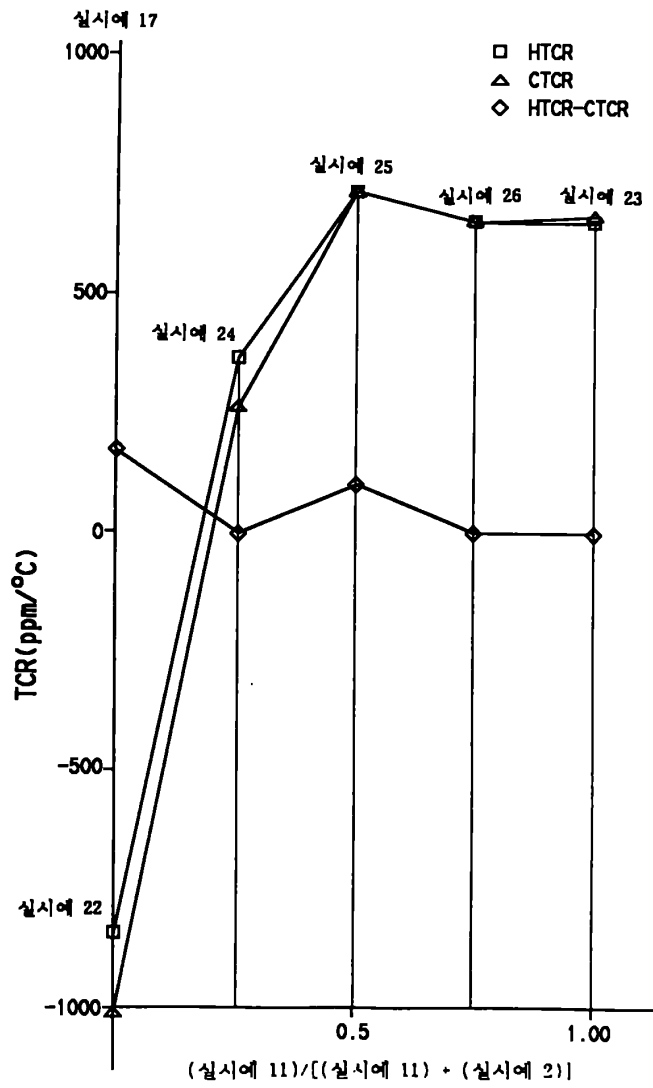
도면4



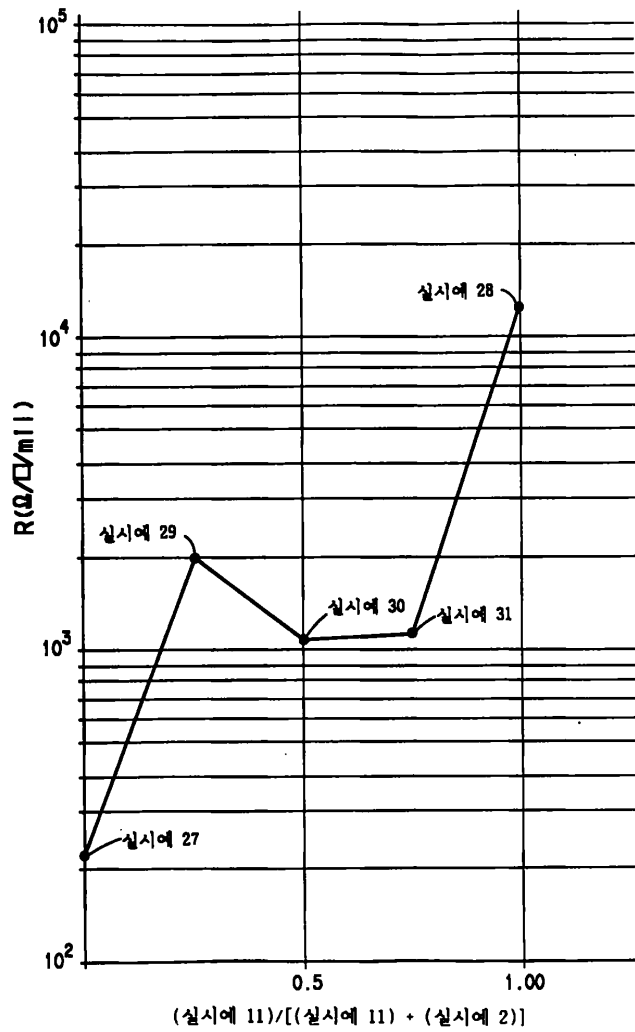
도면5



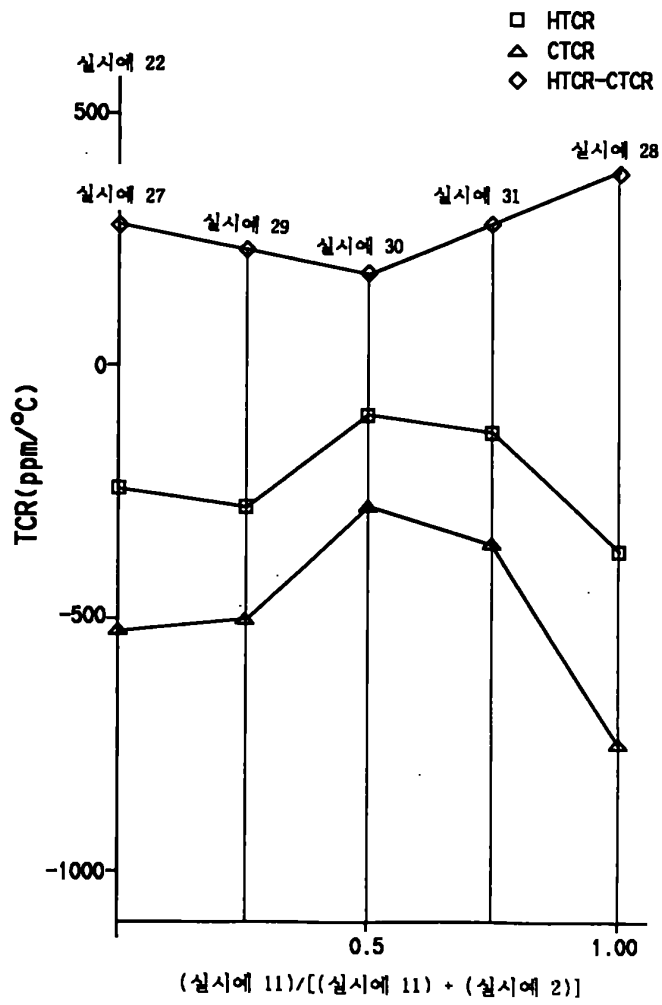
도면6



도면7



도면8



도면9

