



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월17일  
(11) 등록번호 10-1274927  
(24) 등록일자 2013년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. C1..)  
*H01B 1/22* (2006.01) *H01B 1/08* (2006.01)  
*H01C 7/00* (2006.01) *H01C 17/065* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0075793  
(22) 출원일자 2011년07월29일  
심사청구일자 2011년07월29일  
(65) 공개번호 10-2012-0017396  
(43) 공개일자 2012년02월28일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2010-183323 2010년08월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현  
JP2006228572 A  
JP2001114556 A  
JP평성07097269 A  
JP평성06223616 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자  
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 미나토구 신바시 5초메 11-3  
(72) 발명자  
이시야마, 나오카  
일본국 198-8601 도쿄, 오메-시, 수에히로-초,  
1-6-1, 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤, 기  
노우세이 자이료우부 아오우메 지교우소 나이  
아와가쿠보, 신고  
일본국 198-8601 도쿄, 오메-시, 수에히로-초,  
1-6-1, 스미토모 긴조쿠 고잔 가부시키가이샤, 기  
노우세이 자이료우부 아오우메 지교우소 나이  
(74) 대리인  
박희규

심사관 : 오창석

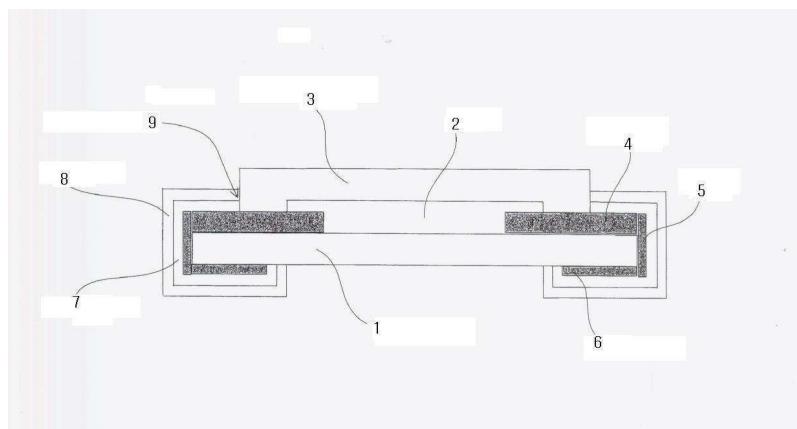
(54) 발명의 명칭 후막도체형성용 조성물, 이 조성물을 이용하여 형성된 후막도체 및 이 후막도체를 이용한 칩  
저항기

### (57) 요약

본 발명은 납을 함유하지 않는 후막도체형성용 조성물에 관한 것으로, 내유화성과 내납땜부식 특성에 있어서 모두 우수한 납 프리의 후막도체형성용 조성물을 낮은 비용으로 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명은 칩 저항기의 전극으로 사용되어지는 후막도체를 형성하기 위한 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 조성물은 도전 분말로서 Ag 분말이, 산화물 분말로서  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말과,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 각각 함유하고, 또한 첨가물로서 카본 분말이 첨가되어 진다. 도전분말 100 중량부에 대해, 카본 분말은 1 내지 10 중량부, 상기 글라스 분말은 0.1 내지 15 중량부, 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말은 0.1 내지 8 중량부로 된다. 상기 글라스 분말의 조성비는  $\text{SiO}_2$  : 20 내지 60질량%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{CaO}$  : 20 내지 50질량% 그리고  $\text{Li}_2\text{O}$  : 0.5 내지 6 질량%로 된다.

### 대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

도전 분말, 산화물 분말, 첨가물, 유기 담체(vehicle)로 이루어진 후막도체형성용 조성물에 있어서, 상기 도전 분말로 적어도 Ag 분말을 함유하고, 상기 산화물 분말로는  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말과,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유하고, 또한 상기 첨가물로서 카본 분말이 첨가되어 짐을 특징으로 하는 후막도체형성용 조성물.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 도전분말 100 중량부에 대해, 상기 카본 분말이 1 내지 10 중량부, 상기  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말이 0.1 내지 15 중량부, 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말이 0.1 내지 8 중량부로 되는 것을 특징으로 하는 후막도체형성용 조성물.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말의 조성비는  $\text{SiO}_2$  : 20 내지 60질량%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{CaO}$  : 20 내지 50질량% 그리고  $\text{Li}_2\text{O}$  : 0.5 내지 6 질량%로 되는 것을 특징으로 하는 후막도체형성용 조성물.

### 청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 Ag 분말 100 중량부에 대하여, Au, Pd 및 Pt로부터 선택된 적어도 하나 이상을 0.1 내지 5 중량부로 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 후막도체형성용 조성물.

### 청구항 5

청구항 제1항 또는 제2항에 기재된 후막도체형성용 조성물을 세라믹 기판에 도포한 후, 500°C 이상 900°C 미만의 온도에서 소성함에 의하여 얻어져 내부에 칼슘장석이 균일하게 석출되며, 또한 상기  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 칼슘장석에 고정화되는 것을 특징으로 하는 후막도체.

### 청구항 6

세라믹 기판과, 이 세라믹 기판상에 형성되는 상면 전극과 측면 전극과 이면 전극으로서 구성되어 진 내부 전극과, 당해 세라믹 기판 및 당해 상면 전극 상에 형성되어 지는 저항막과, 이 저항막을 덮는 절연 글라스 보호막과, 상기 내부 전극을 덮는 Ni 도금으로 된 중간 전극과, 납땜 도금으로 된 외부 전극을 구비하는 칩 저항기이어서, 적어도 상기 상면 전극이 청구항 5에 기재된 후막도체로부터 구성되어 지는 것을 특징으로 하는 칩 저항기.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 납을 함유하지 않는 후막도체형성용 조성물에 관한 것으로, 특히는 칩 저항기의 상면 전극으로 사용되어 지는 후막도체를 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다. 또한 이 조성물을 사용하여 형성한 후막도체, 더욱

이 이 후막도체를 적어도 상면 전극에 적용한 칩 저항기에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

- [0002] 후막기술을 이용하여 후막도체를 형성하는 경우에, 통상적으로는 도전율이 높은 전도성 분말을 글라스 분말이나 산화물 분말과 함께 유기 담체(vihicle) 중에 분산시켜, 페이스트 상의 후막도체 형성 조성물을 얻고, 이 후막도체 형성 조성물을 알루미나 기판이나 세라믹 기판 상에 스크린 인쇄법이나 그 외의 도포수단을 이용하여 소정의 수단으로 도포하여 500 ~ 900°C로 소성함에 의해서 행하여 진다.
- [0003] 후막도체형성용 조성물을 구성하는 재료로 되는 도전성 분말로서는 도전율이 높은 Au, Ag, Pd, 및 Pt로부터 선택되어 지는 적어도 1종의 금속으로 되고, 평균 입경이  $10\mu\text{m}$  이하의 금속분말이 사용되어지고 있다. 이러한 금속 중에서, 저렴한 가격이라는 측면에서, Ag 분말이나 Pd 분말이 일반적으로 사용되어지고 있지만, 보다 양호한 도전성의 관점에서는 Ag 분말이 도전분말의 주재료로서 사용되어진다.
- [0004] 한편, 글라스 분말로서는 지금까지는 연화점의 제어가 용이하고, 화학적 내구성이 높은 봉규산 납, 또는 알루미나봉규산 납 계통이 사용되어지고 있다. 그러나, 최근의 환경 오염을 방지하는 관점으로부터, 납을 함유하지 않는 후막도체형성용 조성물이 바람직하여, 글라스 분말의 납을 없게 하는 것의 검토가 행하여지고 있다.
- [0005] 이러한 후막도체형성용 조성물을 사용하여 형성된 후막도체는 전자공업에서 이용되어지고 있는 칩 저항기, 저항 네트워크, 하이브리드 IC 등의 전자부품의 전극으로서 적용되어지고 있다. 이러한 칩 저항기는 도 1에 개략적으로 도시된 바와 같이, 알루미나 기판과, 후막도체에 의해 형성되어진 상면 전극과 측면 전극과 이면 전극으로 이루어진 내부전극과, 산화 루테니움계 후막으로 된 저항과, 저항을 덮는 절연 글라스 보호막을 구비하고, 노출된 전극 면에는 납땜 부가되는 능력을 향상하기 위해 Ni 코팅으로 이루어진 중간 전극과 Sn-Pb 납땜 코팅에 의하여 대체되어지는 Sn계 합금의 납 프리 납땜 도금으로 이루어지는 외부 전극이 각각 전해 도금에 의하여 형성되어진다.
- [0006] 현재, 도체 분말로서 주로 사용되어지는 Ag는 특히 유화에 대하여 극히 약한 재료이다. 칩 저항기로는 Ni 도금 및 납땜 도금의 코팅에 의하여, Ag계의 후막도체로 이루어진 전극의 보호가 도모되고 있어, 통상의 사용에서는 Ag의 유화의 문제는 발생하지 않는다. 그렇지만, 칩 저항기를 열 예정이나 냉열 사이클과 함께 과산의 조건하에서 사용하는 경우에는 응력에 의하여 절연 글라스로 이루어진 보호막과 납땜 도금 및 Ni 도금과의 계면에 간극이 발생하거나, 또는 저항기의 제조공정에 있어서 상태가 좋지 않은 것에 기인하여 보호막의 위치 벗어남이 발생하여서 내부전극이 노출되어 쪽 공기 중의 유황성 가스에 의해 Ag의 유화가 발생하여서, 전극이 단락되어지는 경우가 있다. 특히, 화산성의 가스의 발생이 있는 온천지에서와 같이 공기 중의 유황성 가스의 농도가 높은 지역에서는 Ag의 유화에 따른 전극의 단락되는 문제가 생기기 쉽다.
- [0007] 또한, 제조공정, 더러는 실장공정에서 칩 저항기 같은 전자 부품에는 납땜 부착이 수행되어지는데, 이때에 내부 전극이 노출되어지는 경우에는 Ag와 같은 금속재료가 납땜 중으로 확산되어, 도체 부분이 소실하고, 단선되거나 납땜 부식이 발생할 수 있다. 납땜도 63Sn/37Pb와 같은 Sn-Pb계 공정납땜보다, 납이 없어서 Sn 함유량이 높은 조성의 납땜으로 대체하므로서, 그 Sn계 합금의 납땜의 융점이 높게 되므로, 납땜할 때의 온도도 높게 되는 경향이 있다. 이와 같이 납땜 조성의 변경으로 납땜시의 온도의 상승에 따라, 납땜 부식이 과도 이상으로 발생하는 문제가 있다.
- [0008] 이러한 Ag계의 후막도체로 이루어진 전극의 유화(硫化)로 납땜 부식에 따른 단락에 대처하는 방법으로서는 도체 분말로서 Ag에 Pd를 첨가하는 방법이 일반적으로 행하여지고 있다. 예를 들어, 일본 특허공개 2004-250308호 공보는 Ag의 유황성 가스에 의한 유화를 방지하는 것으로, 내산성이 뛰어난 Bi계 글라스 분말을 사용하여, 0.3 내지 2중량%의 Pd 분말을 첨가하는 것을 개시하고 있다. 다만, 유화에 대하여서는 육안에 의해 Ag계의 전극의 변화를 관찰하는 것으로, 그의 효과에 대해서는 정량적인 검토는 되고 있지 않다.
- [0009] 그렇지만, Pd 분말 자체의 사용은 전극의 비저항 값의 상승으로 전극의 막강도의 저하에 의해 기판과의 접촉 강도의 저하와, 더욱이는 비용 상승을 초래하는 문제가 있다. 또한, 일본국 특허공개 평7-335402호 공보에서는 전극 재료로서 Ag 피복의 Pd 분말을 사용하여, 소성 후의 막의 치밀성을 향상하는 것에 의해 내유화를 도모하고 있다. 그렇지만, 이에 따른 분말의 사용에 따라 비용 상승을 초래하고, 실용적인 면에서 문제가 있다.
- [0010] 칩 저항기의 구조를 연구하므로서, 전극의 유화를 방지하는 것도 검토되어졌다. 예를 들어, 일본국 특허공개 2002-64003호 공보의 기술에서는 간극이 발생하는 부위의 상면 전극에 보호층으로서 Pd 함유율이 5.0% 이상의

Ag계 후막도체를 형성한다. 또한, 일본국 특허공개 2003-224001호 공보의 기술에서는 동일한 태양의 보호층으로서 루테니움 저항체층을 형성하고 있다. 그러나, 이러한 새로운 구조를 추가하는 것에 의해, 칩 저항기의 소형화와 비용 면에서 문제가 발생한다.

[0011] 또한, 일본국 특허공개 2004-221006호 공보와 일본국 특허공개 2002-324428호 공보에 기술되어 진 바와 같이, 전도성을 가지는 카본 페이스트에 의해 형성된 보호층을 설치하는 것이 고려되어 진다. 그렇지만, 카본 보호층은 전극 자체의 전도성을 저하시키는 문제가 있어, 이러한 카본 보호층을 설치하지 않고도 내유화를 도모하는 것이 요청되어지고 있다. 카본 재료에 의한 보호층의 형성과 카본 재료 단일의 첨가에 따르면, Ag계의 후막도체에 있어서 효과적인 내유화가 도모되어 지지 않는 것이 현상이다.

[0012] 한편, 납땜 부식에 대한 대책으로서는 Ag계의 전극재료에 있어서는 일본국 특허공개 2004-327356호 공보에 기재되어 진 바와 같이, Pd를 첨가하는 방법이 일반적이다. 그렇지만, 납땜 부식에 대한 대책으로서는 Pd를 2 내지 20중량부 정도까지로 첨가하는 것이 필요로 하여, 상술한 바와 같이, 전극의 비저항 값의 상승과 같은 각종의 문제를 발생한다. 또한, 이러한 첨가 재료가 적게 되는 경우에는, Au, Pd 및 Pt와 같은 첨가 재료에 대해서도 후막도체에의 납땜 부식이 있을 때에 납땜 부식이 발생한다.

[0013] 이러한 납땜 부식에 대한 대책으로서는 일본국 특허공개 평6-223616호 공보에 기재된 바에 따르면, 후막도체형성용 조성물로서,  $PbO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$  계 글라스 분말과,  $Al_2O_3$  분말과,  $SiO_2$  분말과, 도전 분말과를 유기 담체에 분산시켜서 사용하여, 이 조성물의 소성 시에 칼슘장석( $CaAl_2Si_2O_8$ )으로 불리는 침상의 결정상을 후막도체의 내부에 석출시키는 방법이 있다.

[0014] 그렇지만, 이 후막도체형성용 조성물에서 Pb를 함유하는 글라스 분말을 이용하는 것으로서는 칼슘장석의 생성에 그 Pb의 존재를 필수로 하므로, 납이 없는 후막도체를 위한 칼슘장석을 생성을 하기 위한 것으로는 바람직하지 않다.

[0015] 이에 대하여, 일본국 특허공개 평7-97269호 공보 및 동 2001-114556호의 공보에서는  $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-CaO$  계 글라스 분말과,  $Al_2O_3$  분말을 함유하는 후막도체형성용 조성물을 소성함에 의하여 후막도체에 칼슘장석을 석출시키는 것이 개시되어져 있다. 그렇지만, 이러한 경우에 충분하게 큰 칼슘장석을 석출시키기 위해서는 그 결정화온도가 높고(글라스의 연화온도가 높고), 이로부터 900°C 이상의 온도가 필요로 한다. 900°C 이상의 온도에서 후막도체형성용 조성물을 소성하면 후막도체가 과소성되어, Ag의 용점이 낮아지므로, Ag계의 후막도체로 된 전극이 도상으로 집중되어, 균질한 전극의 형성이 곤란하게 되는 문제점이 있다.

[0016] 본 발명자 등은 일본국 특허공개 2006-228572호 공보에 있어서, 글라스 분말로서  $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-CaO-Li_2O$  계 글라스 분말을 이용함에 의하여, 글라스의 연화온도를 저하시켜, 이로써 900°C 미만의 소성에서도 후막 내부에 칼슘장석(아노사이트)을 균일하게 석출시키는 것을 개시하였다. 이 방법에 있어서, 내납땜 부식하는 특성에 관하여 현저한 향상이 인식되어지고 있지만, 본 발명자에 따른 평가 검토에 의하면, 주된 전도재료로서 Ag 분말을 사용한 후막도체형성용 조성물을 사용하여 칩 저항기의 상면 전극을 형성한 경우에 있어서는 당 칩 저항기를 상술한 바와 같은 유황성 가스의 농도가 높은 특수 환경에서 사용하는 경우에 경시적으로 상면 전극의 유화가 발생할 가능성이 지적되어, 이의 내유화성의 보다 나은 개선이 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

- [0017] 특허문헌 1: 일본 특허공개 2004-250308호 공보
- [0018] 특허문헌 2 : 일본국 특허공개 평7-335402호 공보
- [0019] 특허문헌 3: 일본 특허공개 2003-224001호 공보
- [0020] 특허문헌 4: 일본 특허공개 2004-221006호 공보
- [0021] 특허문헌 5: 일본 특허공개 2002-324428호 공보
- [0022] 특허문헌 6: 일본 특허공개 2004-327356호 공보
- [0023] 특허문헌 7 : 일본국 특허공개 평6-223616호 공보

- [0024] 특허문헌 8 : 일본국 특허공개 평7-97269호 공보
- [0025] 특허문헌 9 : 일본국 특허공개 평2001-114556호 공보
- [0026] 특허문헌 10: 일본 특허공개 2006-228572호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0027] 본 발명은 내유화성과 내납땜부식 특성에 있어서 모두 우수한 납 프리(free)의 후막도체형성용 조성물을 낮은 비용으로 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0028] 본 발명의 후막도체형성용 조성물은 도전 분말, 산화물 분말, 첨가물, 유기 담체(vehicle)로 이루어진 후막도체 형성용 조성물에 있어서, 상기 도전 분말로서 적어도  $\text{Ag}$  분말을 함유하고, 상기 산화물 분말로서는  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말과,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유하고, 또한 상기 첨가물로서 카본 분말이 첨가되어 점을 특징으로 한다.
- [0029] 상기 도전분말 100 중량부에 대해, 상기 카본 분말은 1 내지 10 중량부, 상기  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말은 0.1 내지 15 중량부, 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말은 0.1 내지 8 중량부로 되는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말의 조성비는  $\text{SiO}_2$  : 20 내지 60질량%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{CaO}$  : 20 내지 50질량% 그리고  $\text{Li}_2\text{O}$  : 0.5 내지 6 질량%로 되는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기  $\text{Ag}$  분말 100 중량부에 대하여, 도전분말로서의  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$  및  $\text{Pt}$ 로부터 선택된 적어도 하나 이상이 0.1 내지 5 중량부로 첨가되는 것이 좋다.
- [0032] 본 발명의 후막도체는 상기의 후막도체형성용 조성물을 세라믹 기판 상에 도포한 후, 500°C 이상 900°C 미만의 온도에서 소성함에 의하여 얻어져 내부에 칼슘장석이 균일하게 석출되어 지며, 또한 상기  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 칼슘장석에 고정화되어 지는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한, 본 발명의 칩 저항기는 상기 세라믹 기판과, 이 세라믹 기판상에 형성되는 상면 전극과 측면 전극과 이면 전극으로서 구성되어 진 내부 전극과, 당해 세라믹 기판 및 당해 상면 전극 상에 형성되어 지는 저항막과, 이 저항막을 덮는 절연 글라스 보호막과, 상기 내부 전극을 덮는  $\text{Ni}$  도금으로 된 중간 전극과, 납땜 도금으로 된 외부 전극을 구비하는 칩 저항기에 있어서, 적어도 상기 상면 전극이 본 발명의 후막도체로부터 구성되어 지는 것을 특징으로 한다.

## 발명의 효과

- [0034] 본 발명의 후막도체형성용 조성물에 따라 재료의 연구에 의해서만, 납땜 부식이 방지되어 지는 것뿐만 아니라, 내유화성에서도 우수한 납이 없는 후막도체형성용 조성물을 제공하게 된다.
- [0035] 이 후막도체형성용 조성물을 사용함에 의해서, 전자부품, 특히는 칩 저항기의 전극에 사용하는 경우에, 전극을 구성하는 도전재료에서  $\text{Ag}$ 의 유화와 납땜 부식을 방지한다. 또한, 특별한 구조상의 연구와 특수한 재료의 사용이 불필요하기 때문에 이러한 유화 및 납땜 부식에 따른 단선 고장을 최소화한 전자부품을 효율적으로 낮은 비용으로 제공하는 효과가 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명이 적용되는 칩 저항기의 모식도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명의 후막도체형성용 조성물은  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말과,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유하는 것을 특징으로 하고, 도전 페이스트 소성 시에 상기 글라스 분말과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 반응시킴에 의해 칼슘장석이 후막도체 내부에 균일하게 석출되어 지는 후막도체를 얻는 것이다. 이러한 후막도체를 사용하는 것과, 경미한 양의 후막도체 중의 귀금속이 납땜으로 용출되어 짐에 의해 칼슘장석이 후막도체의 표면에 가시모양의 극상으로 노출되어 진다. 칼슘장석은 침상의 결정으로 되고, 이러한 후막도체 표면에 극상으로 노출하여, 납땜이 표면장력에 따라 귀금속에 도달하지 않아 납땜 부식이 진행하지 않는다.

[0038] 본 발명에 있어서, 산화물 분말로서 상기의 글라스 분말 이외에,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유시키는 것으로 칼슘장석의 후막도체 내부로의 균일한 석출을 실현하게 된다. 즉, 상기 글라스 분말에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유시키지 않는 경우에는 얻어지는 후막도체와 세라믹 기판의 계면 부근에 칼슘장석이 다량 석출되어 지므로, 납땜 부식을 억제하는 효과가 충분하지 않게 된다. 그러므로, 납땜이 표면장력에 따라 귀금속에 도달하지 않도록 하기 위해서는, 칼슘장석이 후막도체의 내부에 균일하게 석출되어 지는 것이 필요하다. 더욱이, 납땜 부근에 있어서 노출하는 칼슘장석의 가시의 길이는  $1\mu\text{m}$  이상, 바람직하기로는  $3\mu\text{m}$  이상 필요로 한다. 길이가  $1\mu\text{m}$  미만의 미세한 결정 상으로는 이 칼슘장석이 후막도체 중으로부터 납땜 중으로 이동하여서 납땜 부식을 억제하는 효과를 충분하게 얻지 못하게 된다.

[0039] 칼슘장석은  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  계 글라스 분말과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 혼합물을 소성함에 의하여 석출되어 진다. 그러나, 이러한 경우에는 충분하게 많은 칼슘장석을 석출하기 위해서는  $900^\circ\text{C}$  이상의 고온이 필요하게 된다. 이에 대하여, 본 발명에서는 글라스 분말 중에  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 함유시키는 것으로, 보다 저온에서도 칼슘장석을 석출시키는 것을 가능하게 하였다.

[0040] 본 발명에서는, 도전분말 100 중량부에 대하여, 상기  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 0.1 내지 8 중량부, 바람직하기로는 0.5 내지 3 중량부로 한다. 산화물 분말로서 사용하는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말이 도전분말의 100 중량부에 대하여 0.1 중량부보다 적게 되면, 칼슘장석의 석출이 적게 되고, 납땜 부식이 일어나게 된다. 칼슘장석은 Si과 Al과 Ca과의 복합 산화물로 되고, 특히 Al이 충분하게 공급되어 지지 않으면 칼슘장석의 석출이 일어 나지 않는다. 또한, 칼슘장석의 석출은 내유화성을 발휘시키기 위해서도 필요하다. 즉, 글라스 분말에 단순히 카본 분말을 가하는 것에 의해서 내유화성을 충분하게 발휘되지 않고, 카본 분말의 첨가와 칼슘장석의 석출과의 조합함에 의해, 처음으로 내유화성이 충분하게 발휘가 된다. 한편,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 첨가량이 8 중량부보다 많게 되면은 접촉저항이 크게 커지는 뿐만 아니라 세라믹 기판과의 접촉강도가 저하하게 된다.

[0041] 산화물 분말로서 사용되어 지는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 평균 입경은  $3\mu\text{m}$  이하, 바람직하기로는 0.5 내지  $2\mu\text{m}$ 의 범위로 하는 것이 좋다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 입경이  $3\mu\text{m}$ 를 초과하되 되면, 칼슘장석이 후막도체 중으로 균일하게 석출되어 지지 않을 뿐 아니라 후막도체의 표면이 조악하게 되고, 전자부품의 특성을 측정하는 프로브(probe)와의 접촉저항이 크게 되어 질수 있다. 또한,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 형성은 특히 한정되어 지지 않지만, 글라스 분말과의 균일 혼합화, 칼슘장석의 균일 석출화라는 관점에서부터 구상이나 분말 상의 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명에 있어서, 산화물 분말로서 사용되는  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말의 조성비는  $\text{SiO}_2$  : 20 내지 60질량%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 2 내지 25질량%,  $\text{CaO}$  : 20 내지 50질량% 그리고  $\text{Li}_2\text{O}$  : 0.5 내지 6 질량%로 되는 것이 바람직하다.

[0043] 글라스 분말의 조성에 있어서,  $\text{SiO}_2$ 가 20 질량%보다 적게 되면, Si가 충분하게 공급되지 않고, 칼슘장석이 석출하기 어려워 납땜 부식 및 유화를 방지할 수 없게 된다. 또한, 후막도체 중의 글라스 분말의 내후성, 내수성 및 내산성이 저하하는 경향이 있다. 한편,  $\text{SiO}_2$ 가 60 질량%보다 많게 되면, 글라스의 연화 온도가 높게 되어 지고, 칼슘장석이 석출하는 온도가 높게 되는 경향이 있다.

[0044]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 2 질량%보다 적게 되면, 글라스의 연화 온도가 높게 되어 지는 경향이 있다. 또한, 후막도체의 글라스가 연화되어 진다. 한편,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 가 25 질량%보다 많게 되면, 글라스가 분상으로 되기 쉽고, 후막도체 중의 글라스의

내후성, 내수성 및 내산성이 저하하는 우려가 있다.

- [0045] 글라스 분말의 조성에 있어서,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 2 질량%보다 적게 되면, 동일한 모양으로 칼슘장석이 석출되고 또한 후막도체 중의 글라스가 분상으로 되기 쉽다. 한편,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 25 질량%보다 많게 되면, 글라스의 연화온도가 높게되어 칼슘장석이 석출하는 온도가 높게 되는 우려가 있다.
- [0046]  $\text{CaO}$ 가 20 질량%보다 적게 되면,  $\text{Ca}$ 의 공급이 불충분하게 되어, 칼슘장석이 석출하기 어렵다. 한편,  $\text{CaO}$ 가 50 질량%보다 많게 되면, 글라스화가 어렵다.
- [0047]  $\text{Li}_2\text{O}$ 은 글라스의 연화온도를 저하시키는 기능이 있어,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 함유량을 증가하면 그에 대응하여 칼슘장석의 결정이 크게 성장하게 된다. 따라서, 글라스 분말의 조성에 있어서,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 0.1 질량%보다 적게 되면 낮은 온도에서 칼슘장석이 석출할 우려가 있고, 또한 석출된 칼슘장석의 크기가 적게 될 수 있다. 한편,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 10 질량%보다 많게 되면 글라스의 내후성, 내수성 및 내산성이 저하하는 우려가 있다. 더욱이,  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 4 내지 6 질량%의 범위로 되는 경우에는 후막도체형성용 조성물에 함유되어 지는 글라스 분말의 함유량이 적은 경우에도, 얻어진 후막도체의 내납땜부식 특성이 손상되지 않고 그의 접착강도를 향상하는 것이 가능하다.
- [0048] 본 발명의  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$  계 글라스 분말의 조성비에서  $\text{Li}_2\text{O}$ 는 페이스트 소성 중에 석출된 칼슘장석으로 거의 받아들여 지지 않고 고정화된다. 따라서, 형성된 전극 간에 전위차가 있더라도  $\text{Li}$  이온이 마이그레이션 (migration)하지 않는다.
- [0049] 본 발명에서 사용되는 글라스 분말은  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ 계로 되지만, 이의 조성 중에 다른 성분을 함유하여 연화점, 내산성을 위하여,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$  등의 성분을 적의 선택하여 함유시킬 수도 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서,  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ 계 글라스 분말의 평균 입경은  $10\mu\text{m}$  이하, 바람직하기노는 3 내지  $7\mu\text{m}$ 로 되는 것이 좋다. 평균 입경이  $10\mu\text{m}$  이상으로 되면 글라스 분말의 연화가 지연이 되고, 전극막과 기판과의 접착강도가 저하하는 경향이 있어 바람직하지 않다.
- [0051] 본 발명에 있어서,  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ 계 글라스 분말의 첨가량은 도전분말 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부, 바람직하기로는 3 내지 8 중량부로 된다.  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ 계 글라스 분말이 도전분말 100 중량부에 대하여 0.1 중량부보다 적게 되면 세라믹 기판과의 접착강도가 저하하게 된다. 또한, 칼슘장석 석출을 위한 재료가 충분하게 공급되지 않게 된다. 한편, 15 중량부보다 많게 되면 후막도체의 저항값이 높게 될 뿐 아니라, 후막도체의 표면에 글라스가 부유하여, 도금성, 납땜이 유(濡)하고, 그리고 특성평가를 위한 프로브와의 접촉저항이 열화되기 쉽다.
- [0052] 도전분말로서는  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Pd}$  및  $\text{Pt}$ 로부터 선택되어 지는 적어도 1종의 귀금속 분말이 이용되어 질 수 있다. 본 발명은  $\text{Ag}$ 의 유화를 방지하는 것을 목적으로 하는 것으로부터 본 발명의 대상으로는 적어도  $\text{Ag}$ 를 함유하는 도전분말로 된다. 다만,  $\text{Ag}$ 에  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$  및  $\text{Pt}$ 로부터 선택되어 지는 적어도 1종의 귀금속 분말을 포함하는 것으로 된다. 이러한 귀금속의 첨가는 도전분말로서  $\text{Ag}$ 의 내납땜부식 특성 및 내연화성을 향상시키는 작용을 가진다. 다만, 이러한 귀금속은 유화에 대하여 내성이 강하지만, 고가인 귀금속인 것으로, 본 발명에서는 이러한 고가의 금속의 함유량을 낮추어 저비용으로 제공될 수 있는 후막도체형성용 조성물을 공급하는 것이 목적이다. 그러므로, 본 발명에서는 도전분말로서 저비용의  $\text{Ag}$  만을 이용해도 좋고, 내유화성을 더욱더 향상할 필요가 있는 경우에는 이러한 귀금속, 바람직하기로는  $\text{Pd}$  또는  $\text{Pt}$ , 특히는 비용면에서  $\text{Pd}$ 를  $\text{Ag}$  100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 첨가할 수 있다.
- [0053] 또한,  $\text{Pd}$  등의 첨가에 따라  $\text{Ag}$ 의 유화가 억제되어 지는 이유는  $\text{Ag}$ 의 유화는  $\text{Ag}$ 의 바깥 방향으로부터의  $\text{S}$ 의 확산에 의하여 일어나는 것으로,  $\text{Ag}$ 와  $\text{Pd}$  등을 합금화 하면,  $\text{Ag}$ 가 합금표면으로부터 유화표면으로 확산하여 유화를 바로 아래의 합금 부분이  $\text{Pd}$  등의 귀금속 리치상으로 변화해가기 위해 유화하므로 그의 유화속도가 감소하는 것으로 생각되어 진다.
- [0054] 그러나, 도전금속 성분과 글라스 성분의 혼합체로 된 후막도체에 있어서는 그 유화의 정도는 후막도체의 조성, 예를 들어 글라스 분말의 조성과 첨가량에 따른 영향으로부터 조성물의 겸토에 있어서 저비용이고 저  $\text{Pd}$ 화의 실현을 하려는 목적으로 연구되어지고 있다. 이를테면, 본 발명에서는 도전분말로서  $\text{Ag}$  만의 조성으로 되어  $\text{Pd}$ 를

첨가하지 않는 경우에도 내유화성을 발휘하는 후막도체형성용 조성물을 제공하는 점에서 현저한 효과를 가지는 것이다.

[0055] 도전분말의 평균 입경은 소결성의 관점으로부터  $10\mu\text{m}$  이하가 바람직하다. 도전분말의 형상에 있어서는 입상, 플레이크(flake)상 등의 임의의 형상이 채용되고, 혼합되어 사용되어 질 수도 있다. 이 중에서 분말 상의 도전분체의 입경은 소결성의 관점으로부터 바람직하기로는 0.1 내지  $2\mu\text{m}$ 가 좋다.

[0056] 본 발명에 있어서는, 도전분말 100 중량부에 대하여 카본 분말을 1 내지 10 중량부, 바람직하기로는 3 내지 7 중량부를 더 첨가하는 점에 특징이 있다. 카본 분말은 도전성을 가지는 것으로부터 넓은 의미로 도전 페이스트의 분야에 있어서 도선분말로서 사용되어 지는 재료이다. 더욱이, 귀금속 분말을 사용한 후막도체형성용 조성물에 있어서는 그 도전재료로 단순하게 첨가하는 것은 얻어진 후막도체의 본래의 도체성능 내지 접착강도를 포함하는 전극성능을 저하하는 것이기 때문에 통상적으로 첨가되어 지지 않는다. 또한, 카본 분말을, Ag를 도전분말의 주재료로 하지만, 칼슘장석이 형성되어 지지 않는 후막도체형성용 조성물의 재료로 단순히 첨가하는 경우에 Ag의 유화를 호적하게 방지한다고 할 수는 없다.

[0057] 본 발명자의 시행착오 및 실험에 따라, 도전분말과, 산화물 분말과, 유기 담체로 된 후막도체형성용 조성물에 있어서, 상기 도전분말로서는 적어도 Ag 분말이 함유되어 지고, 상기 산화물 분말로서는  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ 계 글라스 분말과  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유하는 후막도체형성용 조성물 조성물에서, 첨가물로서 카본 분말을 더 첨가하는 것에 의해 얻어진 후막도체의 내유화성이 향상되어 지는 것이 확인되어 졌다. 이 효과에 대하여 확인한 후, 카본 분말을 첨가한 후막도체형성용 조성물의 소성 후의 전극막의 단면 구조를 관찰함에 의해 이하의 새로운 점을 알게 되었다.

[0058] 이를 테면, 첨가한 카본 분말은 그 작용에 있어서 조성물 중의 글라스 분말의 용융 거동에 영향을 부여하고 있어, 글라스가 용융하여 점성이 저하함에 의해 그의 글라스가 세라믹 기판과의 계면으로 이동하는 것을 억제한다. 이에 의해 소성 후의 전극막의 단면관찰에서는 도체에 Ag의 매트릭스 중에 침상의 칼슘장석 결정과 비정질의 글라스 성분이 총목(總目) 상으로 균일하게 석출되어 Ag와 글라스 산화물이 복합하는 특징적인 막구조로 된다. 이러한 구조로 되는 이유는 분명하지 않지만, 이 막구조가 Ag를 포함하는 전극막을 유화 분위기로 할 때 Ag 표면에서 황의 확산에 따라 진행하는 유화은의 생성 과정에 있어서 황의 확산 속도를 억제하는 것으로 고려되어 진다. 더욱이, 카본은 소성 도중에 산소와의 결합에 의해 CO로 되어 분해되므로 소성 후의 막구조 중에서는 그 대부분이 소실되어 지는 것으로 생각되어 진다.

[0059] 본 발명에서 사용하는 카본 분말의 종류, 형상 및 크기에 있어서는 특별하게 한정하는 것은 아니지만, 카본잉크 용도로서 시판되어 지고 있는 일반적인 제품을 이용할 수 있다. 이러한 제품에 있어서 카본 분말의 평균 입경은 0.01 내지  $0.5\mu\text{m}$ 의 범위의 것이 많다. 페이스트 중에 균일한 분산이 필요로 되는 때에는  $0.1\mu\text{m}$  전후의 분말을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0060] 또한 카본 분말의 첨가량에 관해서는 도전분말 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부, 바람직하기로는 3 내지 7 중량부이다. 1 중량부보다 적게 되면 얻어진 후막도체의 내유화성의 향상이 충분하게 도모되지 않는다. 10 중량부 이상의 첨가에서는 소성막의 치밀성이 저하하여 세라믹 기판과의 접착강도가 저하되어 지므로 바람직하지 않다.

[0061] 그외의 후막도체형성용 조성물의 재료로 되는 유기 담체로서는 종래와 동일하게 에틸렌셀룰로스, 메타아크릴레이트 등을 태피네올, 부틸카르비톨 등의 용제에 용해한 것을 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에서는 상기의 재료분말 외에 후막도체의 접착강도와 납땜 누설 특성 등을 향상하는 목적으로 종래로부터 사용되어 지는 각종 분말, 예를 들어  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$  등의 산화물 분말을 첨가하는 것이 가능하다.

[0063] 본 발명의 후막도체는 상술한 본 발명의 후막도체형성용 조성물을 세라믹 기판에 도포한 후,  $500^\circ\text{C}$  이상  $900^\circ\text{C}$  미만의 온도에서, 바람직하기로는  $820^\circ\text{C}$  내지  $870^\circ\text{C}$ 의 온도에서 소성함에 의하여 얻어져 내부에 칼슘장석이 균일하게 석출되어 지며, 또한 상기  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 칼슘장석에 고정화되어 지는 것을 특징으로 한다.

[0064] 본 발명의 후막도체는 침 저항기 외에도 저항 네트워크, 하이브리드 IC 등의 전자부품의 전극으로서 바람직하게 적용되어 지고 있다. 특히, 본 발명은 세라믹 기판과, 이 세라믹 기판 상에 형성된 상면 전극과 측면 전극과 이면 전극으로 된 내부 전극과, 당해 세라믹 기판 및 당해 상면 전극 상에 형성되어 지는 저항막과, 이 저항막을 덮는 절연 글라스 보호막과, 상기 내부 전극을 덮는 Ni 도금으로 된 중간 전극과, 납땜 도금으로 된 외부 전극

을 구비하는 칩 저항기에 바람직하게 적용되어 진다. 이를 테면, 이러한 칩 저항기는 황성 분위기에서 황 농도가 높은 특수한 환경에서 사용하는 경우에 있어서도 본 발명의 칩 저항기로는 내부 전극 중에서 적어도 상면 전극이 본 발명의 후막도체에 의하여 구성되어 져 다른 유화방지를 위한 구조를 채용할 필요가 없고, 특수한 도체 분말 재료를 사용하지 않고도, 이러한 특수한 환경에서도 전극의 유화가 효과적으로 방지되어 진다.

[0065] 또한, 칩 저항기 등의 전자 부품의 후막도체가 형성되어 지는 세라믹 기판으로는 알루미나 기판, 특히 고순도의 알루미나 기판이 사용되어 질 수 있지만, 그 외의 지르코늄 기판 등도 바람직하게 사용되어 지는 것이 가능하다. 이 외의 구성요소로서는 종래로부터 공지되어 진 공지의 재료를 사용하여 작성할 수도 있으며, 이들의 상세한 설명은 생략한다.

[0066] [설시예]

[0067] (글라스 분말의 조성)

[0068] 표 1에 6가지 종류의 글라스 분말의 조성비(질량%)를 나타내었다. 이들 중에서 글라스 분말 A, B, C, F가 본 발명의 조성 범위에 해당한다. 한편, 글라스 분말 D는  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 함유되지 않고, 글라스 분말 E는  $\text{CaO}$ 가 함유되지 않고, 각각은 본 발명의 조성범위 외로 된다.

[0069] (후막도체형성용 조성물의 제조)

[0070] 평균 입경  $1.5\mu\text{m}$ 의 입상 Ag 분말, 및 평균 입경  $0.1\mu\text{m}$ 의 입상 Pd 분말로 된 도전분말에 대하여 표 1에 표시된 조성으로 평균 입경  $3\mu\text{m}$ 의 글라스 분말과, 평균 입경  $0.5\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말과, 평균 입경  $0.1\mu\text{m}$ 의 카본 분말을 타페레올 용액에 에틸셀룰로스 수지를 용해하여 얻은 유기 담체를 혼합하여 3개의 롤밀러로서 혼연함에 의하여 페이스트 상의 후막도체형성용 조성물을 제조하였다. Ag 분말과 Pd 분말의 합계로 된 도전분말의 합계량을 100 중량부로 하여, 유기 담체는 도전분말 100 중량부에 대하여 25 중량부로 하고, 그외의 재료에 관해서는 도전분말 100 중량부에 대하여 표 2에 기재된 중량부로 하였다.

[0071] 제조된 후막도체형성용 조성물을 96 질량% 알루미나 기판 상에 스크린 인쇄하고,  $150^\circ\text{C}$ 에서 건조하였다. 건조된 기판을 히터 온도  $850^\circ\text{C}$ 에서 9분간, 전체 30분간의 벨트 노에서 소성하고, 소정의 패턴의 후막도체막을 형성하였다.

[0072] 얻어진 후막도체의 막 두께의 평가는  $2.0\text{mm} \times 2.0\text{mm}$ 의 팻도에 관하여 觸針(촉침)형의 막후계를 사용하여 측정을 하였다.

[0073] 면적 저항값의 평가는 폭  $0.5\text{mm}$ , 길이  $50\text{mm}$ 의 도체 패턴의 저항값을 디지털멀티미터에 의하여 측정하고, 얻어진 값을 면적 저항값으로 환산하였다.

[0074] 내납땜부식 특성의 평가는 다음과 같이 행하였다. 즉, 폭  $0.5\text{mm}$ , 길이  $50\text{mm}$ 의 소성된 후막도체를 사용하여  $270^\circ\text{C}$ 로 유지한 96.5 질량% Sn - 3 질량% Ag - 0.5 질량% Cu 조성의 납 프리 납땜 용탕 중에 10초간 침지한 후 저항 값을 측정하는 조작을 1회로 하여 그 조작을 반복하였다. 측정된 저항값이  $1\text{k}\Omega$  이상으로 되는 것으로 납땜부식이 일어나는 것을 확인하고, 납땜 부식이 일어날 때까지 이렇게 측정된 저항값이  $1\text{k}\Omega$  이상이 될 때까지 반복하여 수회를 측정하고, 내납땜부식 특성의 평가를 행하였다. 반복된 횟수가 12회를 초과하는 경우에는 양호(○), 그 이하의 경우에는 불량(×)으로 했다.

[0075] 또한, 내유화성의 평가는 다음과 같이 수행하였다. 황성 분위기를 얻기 위하여, 시판의 기계절삭용 오일(황 함유)을  $80^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 이 오일 중에 소성된 전극 기판을 침적하고 정치하여, 황화를 촉진하는 방법을 사용한다. 평가에 사용된 기계절삭용 오일의 황 성분과 염소 성분의 농도는 전체 황 성분 3000 질량ppm, 전체 염소 성분 23.2 질량%(이온크로마토그라피법에 의함)으로 된다.

[0076] 내납땜부식 특성의 평가도 동일하게, 폭  $0.5\text{mm}$ , 길이  $50\text{mm}$ 의 소성된 후막도체를 사용하여, 먼저 초기의 면적 저항값을 측정했다. 상기한 기계절삭용 오일을  $80^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 이 오일 중에 상기의 후막도체 소성기판과 전극이 노출되어 지는 상태로 침적하고 30분마다 기판을 취출하고, 면적 저항값을 측정했다. 절삭오일 중의 황에 의해 유화한 전극이 은색으로부터 흑색으로 변하는 유화의 상태가 육안으로도 확인되었다. 내유화성의 판정방법으로서는 오일 침적 후 면적 저항값이  $1\Omega/\square$  미만으로 되는 것을 양호(○),  $1\Omega/\square$  이상으로 되는 것을 불량(×)으로 했다.

[0077] 접착 강도의 평가는 2.0mm×2.0mm 패턴의 후막도체 상에 직경 0.65mm의 Sn 도금 동선을 96.5질량% Sn - 3질량% Ag - 0.5질량% Cu 조성의 납 프리 납땜을 사용하여서 납땜부착하고 수직방향으로 인장하여 탈리시켜, 탈리 시의 인장력을 측정하므로서 실행하였다.

표 1

	조성비(질량%)										비고
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	ZrO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO <sub>2</sub>	
글라스 분말 A	38.0	8.0	15.0	38.0	1.0	-	-	-	-	-	본 발명의 범위내
글라스 분말 B	38.0	8.0	15.0	37.0	2.0	-	-	-	-	-	본 발명의 범위내
글라스 분말 C	40.0	5.0	16.0	33.0	6.0	-	-	-	-	-	본 발명의 범위내
글라스 분말 D	40.0	12.0	13.0	33.0	-	-	2.0	-	-	-	범위 외
글라스 분말 E	45.0	13.0	5.0	-	2.0	35.0	-	-	-	-	범위 외
글라스 분말 F	29.0	4.7	14.6	23.3	1.4	-	-	18.0	7.0	1.8	본 발명의 범위내

[0079] 실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 3

[0080] 표 2에 나타난 바와 같이, Ag 분말과 Pd 분말의 비율(질량비)을 99.3:0.7로 하고, 카본 분말의 첨가량을 도전분말 100 중량부에 대하여 4.0 중량부로 하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 첨가량과 글라스 분말 A, B, C, D, E를 사용하여 첨가량을 3.0 내지 5.0 중량부의 범위로 하여 각 재료의 조합과 그 첨가량을 변화하여 페이스트 상의 후막도체형 성용 조성물을 제조했다. 측정된 후막도체의 막 두께, 면적 저항값, 접착강도, 내납땜부식 특성 및 내유화성의 결과와 그 평가에 대해 각각을 표 2에 나타냈다.

[0081] 실시예 1의 글라스 분말 A를 사용하고 그 첨가량을 5.0 중량부로 하여 얻어진 후막도체는 12회, 납땜에 침지하여도 면적 저항값은 10Ω/□ 이하로 단선되지 않고, 내납땜부식 특성이 뛰어났다. 또한, 내유화성에 있어서도 황 함유 오일에 12시간 침적한 후의 면적 저항값은 1Ω/□ 이하로 되어 내유화성에서도 뛰어났다. 또한, 접착강도도 58N로 침 저항기의 전극용도로서 충분한 강도를 얻을 수 있었다.

[0082] 실시예 2의 글라스 분말 B를 사용하고 그 첨가량을 4.0 중량부로 하여 얻어진 후막도체, 및 실시예 3의 글라스 분말 C를 사용하고 그 첨가량을 3.0 중량부로 하여 얻어진 후막도체에 있어서도 동일한 결과와 평가를 얻었다.

[0083] 비교예 1의 본 발명의 조성범위 외에서는 Li<sub>2</sub>O를 함유되지 않는 글라스 분말 D를 사용하여 그 첨가량을 5.0 중량부로 하여 얻어진 후막도체는 4번쩨의 납땜조 침적에서 면적 저항값은 1Ω/□ 이상으로 되고, 내납땜부식 특성이 열악하였다. 또한, 내유화성에 있어서도 오일에 2시간 침적한 후의 면적 저항값은 1Ω/□ 이상으로 되어 내유화성에서도 열악하였다.

[0084] 비교예 1에 있어서는, Li<sub>2</sub>O를 함유되지 않는 글라스 분말을 사용한 조성물을 사용하여 얻은 후막도체에서는 900 °C 미만의 소성온도에서는 후막도체 중에 칼슘장석이 충분하게 석출 및 성장하지 않아서, 후막도체의 Ag뿐만 아니라 Pd에 있어서도 완전히 납땜으로 부식되어 진다. 이 때문에, Li<sub>2</sub>O가 칼슘장석의 석출 및 성장을 촉진하는 것으로 이해되어 진다. 또한, 내유화성의 발현에도 칼슘장석의 석출이 필요한 것으로 이해되어 진다.

[0085] 동일하게, 비교예 2의 본 발명의 조성범위 외로 되는 글라스 분말 E를 사용하여, 그 첨가량을 5.0 중량부로 하여 얻어진 후막도체는 2번쩨의 납땜조 침적에서 면적 저항값은 1Ω/□ 이상으로 되고, 오일에 1.5시간 침적한 후의 면적 저항값은 1Ω/□ 이상으로 되어 내납땜부식 특성, 내유화성의 모두가 열악하였다.

[0086] 비교예 2에 있어서 CaO를 함유되지 않는 글라스 분말을 사용한 조성물을 사용하여 얻은 후막도체에서 Ca가 공급되지 않아 후막도체 중으로 칼슘장석이 석출하지 않고, 내납땜부식 특성 및 내유화성과 같은 효과도 발휘되지 않는 것으로 이해되어 진다.

[0087] 비교예 3의 본 발명의 조성범위에 따른 글라스 분말 A를 사용하여 그 첨가량을 5.0 중량부로 하지만, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말

을 첨가하지 않고 얻은 후막도체에 있어서도, 2번째의 납땜조 침적에 의해 면적 저항값은  $1\Omega/\square$  이상으로 되고, 오일 8시간 침적한 후의 면적 저항값은  $1\Omega/\square$  이상으로 되어 내납땜부식 특성, 내유화성의 모두가 열악하였다.

[0088] 비교예 3에 있어서 산화물 분말 재료로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 함유되지 않고, 글라스 분말만으로 하여 조성물을 사용하여 얻은 후막도체에서는, 칼슘장석가 후막도체 중으로 균일하게 석출하지 않고, 후막도체와 알루미나 기판의 계면부에 집중적으로 석출되어져 버리므로, 내납땜부식 특성 및 내유화성과 같은 효과도 발휘되지 않는 것으로 이해되어 진다.

표 2

[0089]	도전분말 (중량부)		산화물분말(중 량부)		첨가물 (중량 부)	평가결과								
	Ag 분말	Pd 분말	글라스 분말	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 분 말		막 두께 ( $\mu\text{m}$ )	면적 저항 값( $\text{m}\Omega$ )	접 착 강도 (N)	내납땜부 식특성 $\geq 1$ $\text{k}\Omega$ 으로 되 는 횟수(회)	내유화 성 $\geq 1\Omega$ 으로 되 는 시간(hr)	내납 땜부 식특성 판정	내유 화성 판정	총합 판정	
실시예1	99.3	0.7	A	5.0	1.0	4.0	8.0	4.4	58	>12	>12	○	○	○
실시예2	99.3	0.7	B	4.0	1.0	4.0	8.2	4.3	54	>12	>12	○	○	○
실시예3	99.3	0.7	C	3.0	1.0	4.0	8.2	4.1	60	>12	>12	○	○	○
비교예1	99.3	0.7	D	5.0	1.0	4.0	8.0	4.8	27	4	2	×	×	×
비교예2	99.3	0.7	E	5.0	1.0	4.0	8.3	5.0	51	2	1.5	×	×	×
비교예3	99.3	0.7	A	5.0	-	4.0	8.1	4.5	61	2	8	×	×	×
비교예4	99.3	0.7	F	6.3	1.0	-	8.0	4.7	65	>12		○	×	×
실시예4	99.3	0.7	F	6.3	1.0	1.0	8.2	4.5	67	>12	>12	○	○	○
실시예5	99.3	0.7	F	6.3	1.0	4.0	8.1	4.6	63	>12	>12	○	○	○
실시예6	99.3	0.7	F	6.3	1.0	6.0	8.2	4.8	59	>12	>12	○	○	○
실시예7	99.3	0.7	F	6.3	0.5	4.0	8.1	4.5	66	>12	>12	○	○	○
실시예8	99.3	0.7	F	6.3	3.0	4.0	8.2	5.0	59	>12	>12	○	○	○
실시예9	100.0	0.0	F	6.3	1.0	4.0	8.0	4.5	62	>12	>12	○	○	○
비교예5	100.0	0.0	E	5.0	1.0	-	8.3	4.6	52	1	1.5	×	×	×
비교예6	98.5	1.5	E	5.0	1.0	-	8.3	6.5	50	3	4	×	×	×
비교예7	93.0	7.0	E	5.0	1.0	-	8.1	13.1	47	5	>12	×	○	×

[0090] 실시예 4 ~ 6, 비교예 4

[0091] 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6 및 비교예 4에서는 본 발명의 조성범위로 되는 글라스 분말 F를 사용했다. 글라스 분말 F는 본 발명의 범위 내의 글라스 조성으로 되고, 더욱이 도체 특성 향상을 도모하였다.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$ 를 표 2에 표시한 분량으로 첨가하였다. 각각 글라스 분말 F의 첨가량을 6.3 중량부, Ag와 Pd의 비율(질량비)을 99.3:0.7로 하여 카본 분말의 첨가량을 0 내지 6.0 중량부로 변화시켰다.

[0092] 그 결과, 이러한 글라스 재료를 사용하여 작성한 후막도체에 있어서, 내납땜부식 특성에 관하여서는 모두가 12회 납땜 조에 침적하여도 저항값의 상승이 없고 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 접착강도에 있어서도 각각 60N을 초과하여 상기의 첨가재료의 참가효과가 실현되어 지는 것으로 고려되어 진다.

[0093] 그렇지만, 내유화성이 있어서는 실시예 4 ~ 6은 각각 오일 12시간 침적 후 면적 저항값이  $1\Omega/\square$  미만으로 면적 저항값의 상승이 억제되었지만, 카본 분말을 무첨가한 비교예 4는 면적 저항값이 오일 침적 3.5시간에서  $1\Omega/\square$  이상으로 되어 내유화성이 열등하였다.

[0094] 실시예 7, 8

[0095] 실시예 7과 실시예 8은 실시예 5의 계열로서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말의 첨가량을 각각 0.5 중량부와 3.0 중량부로 하였다.

[0096] 그 결과, 내납땜부식 특성에 관하여서 모두가 12회 납땜 조에 침적하여도 저항값의 상승이 인지됨이 없고 양호한 결과를 얻을 수 있었고, 또한 내유화성에 있어서도 오일 침적 12시간 후에 있어서도 면적 저항값은  $1\Omega/\square$

미만으로 양호한 결과를 얻었다. 더욱이, 접착강도도 높은 결과를 얻었다.

[0097] 실시예 9

[0098] 실시예 9도 실시예 5의 계열로서 Pd 분말을 첨가하지 않고, 전도분말을 Ag 분말만으로 하여 구성하였다.

[0099] 그 결과, 내납땜부식 특성에 관하여서 12회 납땜 조에 침적하여도 면적 저항값의 상승이 인지되지 않고 양호한 결과를 얻을 수 있었고, 내유화성에 있어서도 오일 침적 12시간 후에 있어서도 면적 저항값은  $1\Omega/\square$  미만으로 양호한 결과를 얻었다. 더욱이, 접착강도도 높은 결과를 얻었다.

[0100] 비교예 5 ~ 7

[0101] 비교예 5, 비교예 6, 비교예 7은 각각 CaO를 함유하지 않는 본 발명의 조성범위 외의 글라스 분말 E를 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말을 1.0 중량부 첨가하고, 카본 분말을 무첨가한 조성물을 사용하여 얻은 후막도체로서 조성물 중의 Ag 분말과 Pd 분말의 비율을 변화시켜서, 그의 조성에 따른 Pd 첨가의 효과를 확인하는 것이다. 모두 다 내납땜부식 특성과 내유화성을 향상시키는 Pd 분말이 첨가되지만 칼슘장석의 석출이 없고, 한편, 칼슘장석과 카본의 첨가효과에 의한 특수한 결정구조를 가지는 이 비교예의 후막도체에서는 모두 다 내납땜부식 특성이 열악하였다.

[0102] 내유화성에 관하여서는 Ag 분말 100 중량부에 대하여 Pd 분말의 첨가량이 7.0 중량부로 되는 비교예 7에 관하여서는 오일 침적 후 12시간에서의 면적 저항값의 상승이 억제되어 저 내유화성이 발휘되어 지지만, 그 이하의 Pd 첨가량에서는 내유화성에 있어서도 열악하였다.

[0103] 본 발명의 범위의 실시예 9에 있어서는 Ag만의 조성에서 Pd 분말을 첨가하지 않고도 내유화성을 얻을 수 있고, 그 효과는 비교예 5와의 비교에 의해 충분하게 이해되어 진다. 또한, 비교예 7의 Pd를 높은 함유량으로 가지는 조성과의 비교에 의해, 본 발명에서는 Pd의 함유량을 그 1/10 이하로 억제하여도 동등의 내유화성이 얻어지는 것으로 이해되어 진다.

[0104] [산업상 이용가능성]

[0105] 이상과 같이 본 발명에 따른 후막도체형성용 조성물을 사용하는 것으로서 저 비용으로 내유화성, 내납땜부식 특성을 실현하는 것이 가능하고, Ag의 유화에 따른 전극의 단락의 억제와 납땜을 할 때 Ag를 포함한 귀금속 재료의 납땜 부식에 따른 전극의 단락의 억제의 양자를 동시에 실현하는 후막도체형성용 조성물을 제공하는 것이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 후막도체형성용 조성물을 사용하여 작성한 후막도체를 사용하므로서 황성 분위기 등의 특수한 환경하에 있는 경우에도 안정한 성능을 발휘하는 칩 저항기 등의 전자부품이 낮은 비용으로 제공하기 때문에, 본 발명은 칩 부품 메이커를 포함한 전자부품의 분야에 대하여 지대한 공헌을 하는 것이다.

### 부호의 설명

[0106] 1 --- 알루미나 기판      2 --- 저항막

3 --- 절연 글라스 보호막      4 --- 상면전극막

5 --- 측면전극막      6 --- 이면전극막

7 --- Ni 도금막      8 --- 납땜 도금막

9 --- 유화은 발생장소

도면

도면1

