

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C09D 11/02

(45) 공고일자 1989년05월22일
(11) 공고번호 특1989-0001785

(21) 출원번호	특1982-0003057	(65) 공개번호	특1984-0000445
(22) 출원일자	1982년07월06일	(43) 공개일자	1984년02월22일
(30) 우선권주장	280937 1981년07월06일 미국(US)		
(71) 출원인	알 씨 에이 코오포레이션 글렌 에이취.브루스틀 미합중국, 뉴욕주 10020, 뉴욕시, 록펠러 플라자 30		
(72) 발명자	아쇼크 나라얀 프라부 미합중국, 뉴저저어지주 08536, 플레인즈 보로시, 폭스런 드라이브 53-12 케니스 웨렌 항 미합중국 뉴저저어지 08550, 프린스톤 정선시, 윌링톤 드라이브 9		
(74) 대리인	나영환		

심사관 : 김농균 (특자공보 제1577호)

(54) 저항값을 갖는 개량된 저항체 잉크

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

저항값을 갖는 개량된 저항체 잉크

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 저저항값 범위내에 있는 두꺼운 막의 저항체 잉크(thick-film resistor inks)에 관한 것이며, 또한 이것을 자기(porcelain)로 피복된 금속 기판상의 다층 전기 회로구조물 내에 사용하는 것에 관한 것이다.

다층 회로 구조물의 구성에 있어서, 적절한 기판상에 다양한 기능을 지닌 두꺼운 막을 형성하기 위해 특정의 잉크 조성물을 사용하는 것은 당해 기술분야에 잘 알려져 있다. 이러한 기술은 전자 산업분야에 광범위하게 이용되는 다양한 기판상에 매우 조밀한 다층 집적회로 패턴을 제작하는데 있어서 그 관심이 증대되고 있다.

이러한 회로의 제작에 있어 크게 개량된 기판은 1981년 3월 17일자 허여된 항(Hang)등의 미합중국 특허 제 4,256,796호에 기술되어 있는데, 이 문헌의 기재내용은 여기에서 참고로 인용되어 있다. 항등의 특허에 기술된 기판은 그 산화물의 함량을 기준으로 산화마그네슘(MgO) 혼합물 또는 산화마그네슘과 특정의 기타 산화물 즉, 산화 바륨(BaO), 삼산화붕소(B₂O₃) 및 이산화 실리콘(SiO₂)의 혼합물로 구성된 자기 조성물로 피복된 금속이다.

바람직한 금속은 강철, 특히 탄소 함량이 낮은 강철인데, 이것은 예를들어 구리와 같은 다양한 다른 금속으로 피복할 수 있다. 이 자기 조성물을 금속 코어부(metal core)에 도포한 후 소성(燒成 : firing)시켜 금속 코어부상에 부분적으로 불투명한 자기 피복물을 제공한다. 이 피복물은 그 초기 용점에서 매우 낮은 점도를 지니고 있으며 그후 거의 순간적인 불투명화 현상으로 인하여 높은 점도가 얻어진다. 하이브리드 회로분야 사용하기에 바람직한 피복물은 적어도 700°C의 변형 온도와 적어도 약 100×10⁻⁷/°C의 고열 팽창 계수를 지니고 있다.

항등의 특허에 기술된 자기 금속 기판은 종래 알려진 기판 재료 비해 진저한 개선을 보이지만, 이것이 상업적으로 입수 가능한 두꺼운 막의 잉크와 압립할 수 없거나 입립하도 불량하다는 단점이 있다. 항등의 특허에 의한 기판에 필적할 수 있는 개선된 잉크를 개발하기 위한 필요성 외에도, 저항값이 낮은 개성된 잉크에 대한 필요성이 전자 산업에서 일반적으로 인식되었다. 저항값이 낮다는 것은 저항값이 단위 면적당 약 10오옴 내지 약 500오옴을 의미한다. 이러한 필요성들은 본 발명에 의하여 충족된다.

본 발명에 따라 제공된 저항값이 낮은 저항체 잉크는 바륨 알루미늄 붕산 또는 바륨 칼슘 붕규산 유리, 삼산화 몰리브덴 또는 삼산화 몰리브덴과 금속성 몰리브덴의 결합물중 어느 하나와 산화주석으로 구성된 전도성 성분, 그리고 적절한 유기매체를 포함한다.

본 발명에 따라, 자기 피복된 금속 회로판 상에 복합적인 단일 또는 다층의 두꺼운 막의 회로를 제

조하는 데 유용한 신뢰성이 높고 저항값이 낮은 저항체 잉크가 제공된다. 본 발명의 저항체 잉크는 항등의 특허에 의한 자기 피복된 금속판상에 형성된 회로와 관련하여 특히 유용할뿐 아니라, 현재 입수 가능한 종래의 기판, 예를들어 알루미늄판과 함께 유용하게 사용할 수 있다.

저항값이 낮은 저항체 잉크의 제조에 있어 주용한 문제점은 충분히 낮은 저항값을 얻기 위해서는 일정량의 양호한 전도체 통상적으로는 금속을 첨가해야 한다는 것이다. 첨가된 전도체의 함량이 증가함에 따라, 여기에 만들어지는 막의 열안정성은 급격히 감소한다. 예를들어 단위 면적당 약 10오옴의 저항값을 가지며 또한 허용 가능한 열적 저항계수를 갖는 저저항체 잉크를 만드는 것은 매우 어렵다. 이러한 잉크는 본 발명에 따라 제공된다.

항등의 특허에 의한 기판의 자기와 양립할 수 있는 것외에도, 본 발명의 개선된 저항체 잉크는 특별히 만든 다른 기능을 지닌 잉크와 양립할 수 있다. 본 발명의 잉크 및 기판 자체와 함께 항등의 특허에 의한 자기 금속판용으로 만든 다른 기능적인 보호용 잉크는 다층의 두꺼운 막을 지닌 집적회로 구성에 있어서 현저한 진보를 나타낸다.

유리원료는 2가지 유형 즉, 바륨 알루미늄 붕소 및 바륨 칼슘 붕규산일 수 있는데, 이들은 둘다 항등의 특허에 의한 기판의 자기와 양립할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 잉크로 만든 두꺼운 막의 저항체는 우수한 재열 안정성 및 항등의 특허에 기술된 기판과 유사한 열 팽창 특성을 지니고 있다. 본 발명의 잉크에 적절한 제 1유리는 중량 단위로, (a) 약 40 내지 55퍼센트, 바람직하게는 약 45퍼센트의 산화 바륨, (b) 약 16 내지 약 22퍼센트, 바람직하게는 약 20퍼센트의 산화알루미늄 및 (c) 약 14 내지 약 40퍼센트, 바람직하게는 약 35퍼센트의 삼산화 붕소로 구성된 바륨 알루미늄 붕산 유리이다. 이와는 달리, 본 발명에 의한 신규 잉크의 유리 원료는 중량 단위로, a) 약 40 내지 약 55퍼센트, 바람직하게는 약 52퍼센트의 산화바륨, (b) 약 10 내지 약 15퍼센트, 바람직하게는 약 12퍼센트의 산화칼슘, (c) 약 14 내지 약 25퍼센트, 바람직하게는 약 16퍼센트의 삼산화붕소 및 (d) 약 13 내지 약 23퍼센트, 바람직하게는 약 20퍼센트의 이산화 실리콘으로 구성된 바륨 칼슘 붕규산일 수도 있다.

이들 2종류의 유리원료는 항등의특허에 의한 기판에 필적할 수 있다. 특수한 분야에서 어느 유리를 사용할 것인가의 선택은 회로내의 다른 잉크의 구성도, 사용될 회로의 유형, 의도한 회로의 응용등과 같은 요인에 따라 결정된다. 이러한 유형중에서, 의도한 회로의 응용이 본 발명의 잉크용 특정 유리 입자를 선택하는데 가장 중요하다. 유리입자는 본 발명 잉크의 약 10 내지 약 65중량 퍼센트, 바람직하게는 약 15 내지 약 30중량 퍼센트로 구성된다.

유기질 매체는 예를들면 셀룰로오즈 유도체, 특히 에틸 셀룰로오즈, 폴리아크릴레이트는 메타크릴레이트등과 같은 합성수지, 폴리에스테르, 폴리올레핀등과 같은 접합제이다. 일반적으로, 본 명세서에서 언급하는 유형의 잉크에 사용되는 통상적인 매체는 본 발명의 잉크에 사용할 수도 있다. 시판되고 있는 바람직한 매체는 예를들어 아모코 케밀컬사에서 생산하는 아모코 H-25, 아모코 H-50 및 아모코 L-100과 같은 순수한 액체폴리부텐, E.I.dupont dememours 사에서 시판하는 폴리 n-부틸메타크릴레이트 등이다.

상기 수지들은 개별적으로는 또는 2개 이상의 조합물로 사용할 수도 있다. 적절한 점도 조절제를 필요에 따라 수지 재료에 첨가할 수 있다. 이들 조절제는 종래에 유사한 잉크 조성물에 사용되었던 소나무 기름, 터피놀(terpineol), 부틸 카비톨 아세테이트, 상표명 Texanol로 텍사스 이스트만사에서 시판하고 있는 에스테르 알콜등과 같은 용매 또는 예를들어, 상표명 Thixatrol로 엔.엘. 인더스트리즈에서 시판하고 있는 피마자유 유도체등과 같은 고체재료이다. 유기질 매체는 본 발명의 잉크의 약 5 내지 약 40중량 퍼센트, 바람직하게는 약 20 내지 약 30중량 퍼센트로 구성된다.

본 발명의 저항체 잉크의 전도 성분은 산화주석 및 삼산화몰리브덴늄의 혼합물로 구성되는데, 이것의 일부는 금속성 몰리브덴늄으로 대신할 수도 있다. 이산화주석 즉 SnO₂를 저항체 잉크에 넣을 수 있지만, 산화주석 SnO는 보통 사용하지 않고 있다. 산화주석과 삼산화몰리브덴늄의 혼합물은 이것이 유사한 잉크제제에 있어서 비효율적이었기 때문에 기대할 수 없었던 본 발명의 저항체 잉크에 효율적이다. 본 발명의 잉크의 전도성 성분에 있어서 몰리브덴늄을 몰리브덴늄금속으로 대체하는 것은 저항값이 단위면적당 100오옴 미만, 특히 단위면적당 약 10 내지 약 50오옴인 저항체를 제조하기 위한 목적이다.

본 발명의 저항체 잉크에 있어서 삼산화 몰리브덴늄의 정확한 기능은 확실히 알려지지지는 않지만, 이것이 유리를 좀더 반전도성으로 만드는 것으로 믿어진다. 본 발명 잉크의 전도성 성분은 약 40 내지 약 95중량 퍼센트, 바람직하게는 약 50 내지 90중량 퍼센트의 삼산화 몰리브덴늄과, 약 5 내지 약 60중량 퍼센트, 바람직하게는 약 10 내지 약 50중량 퍼센트의 산화주석을 포함한다.

전도성 성분이 몰리브덴늄 금속을 함유할 경우, 이것은 약 5 내지 약 70중량 퍼센트의 삼산화 몰리브덴늄을 대체한다. 이러한 퍼센트는 삼산화 몰리브덴늄 함량에 근거하여, 전체적인 전도성 성분에 근거하는 것은 아니다. 전도성 성분은 본 발명의 저항체 잉크의 약 30 내지 약 85중량 퍼센트, 바람직하게는 약 45 내지 약 65중량 퍼센트를 구성한다.

본 발명의 개량된 저항체 잉크는 통상적인 수단 즉, 스크린, 프린팅, 브러싱 및 스프레이등, 바람직하게는 스크린 프린팅으로 예를들어 통상적인 알루미늄판 또는 항등의 특허에 의한 자기 피복된 금속판에 도포될 수 있다. 그후 잉크 피복물을 공기중의 100 내지 125°C에서 약 15분 동안 건조시킨다. 그후 이때 만들어진 막을 질소중에서 최고 온도 850°C 내지 950°C에서 4 내지 10분동안 소성시킨다. 이 기술분야에서는 통상적인, 본 발명의 저항체 잉크를 대개 모든 전도체 잉크에 도포하고 소성된 후 기판상에 도포 및 소성시킨다. 소성된 막의 저항값은 레이저 다듬질 또는 공기 연마 다듬질 등과 같은 통상적인 수단으로 조절할 수 있다. 본 발명의 저항체 잉크로부터 형성된 막은 온도 저항계수, 전류잡음, 열적쇼크의 효과에 대한 안정성 및 레이저 다듬질성, 납디핑, 열적축적, 전력로우딩 및 습도에 대해 매우 양호함이 입증되었다.

다음의 실시예는 본 발명을 보다 잘 예시해 주고 있는데, 이것은 본 발명을 기술된 사항으로 한정시

킬 의도가 아니었음을 이해해야 한다. 이 실시예에서 달리 표현이 없으면 모든 성분 및 비율은 중량 단위 이고, 모든 온도는 섭씨온도로 나타냈다.

[실시예 1]

전도성 성분으로 산화주석 및 삼산화 몰리브덴늄을 지닌 저항체 잉크는 하기의 조성으로 제조된다.

성분	중량 퍼센트		
	A	B	C
SnO	31.25	24.39	18.18
MnO ₂	31.25	24.39	18.18
유리	9.38	24.39	36.36
매체	28.12	26.83	27.28

위의 조성에서, 유리는 45퍼센트의 산화바륨, 20퍼센트의 산화 알루미늄 및 35퍼센트의 삼산화 붕소로 구성된다. 이 매체는 에스테르 알콜 텍사놀(Texanol)에서 6중량 퍼센트의 에틸 셀룰로오즈 용액이다.

분말 성분을 유기질 매체로 결합시키고 초기에 손으로 혼합한 후 스크린 프린팅에 적합한 매끄러운 페이스트를 얻기 위하여 전단기로 3대의 분쇄기 상에 놓고 섞었다. 혼합시키는 동안의 손실을 보충하고 적당한 유동성을 얻기 위하여 부가의 매체를 넣었다. 구비 전도체 잉크를 항씨등의 특허에 의해 발표된 유형의 자기 피복된 강철 기판상에 도포하고 소성 시켰다. 그후 이 잉크를 기판상에 프린팅하고 125°C에서 10분동안 공기 건조시킨후, 질소 중에서 4 내지 6분동안 최고 온도 900°C를 유지하면서 벨트노에서 소성 시켰다. 모든 경우에 있어서, 저항체 막의 폭은 60밀 이었고, 저항체의 사이트 고유저항 및 고온 TCR를 결정하였다. 이 결과치는 표1에 언급되어 있다.

[표 1]

조성	사이트 고유저항 (Ω/□)	고온 TCR (+25° 내지 +125; ppm/°C)
A	65	+ 46
B	173	-167
C	660	-299

이러한 결과치는 구리 전도체 잉크로 종료된 것과의 양립성을 나타낸다. 다양한 조성의 사이트 고유저항은 본 발명의 잉크의 조성을 조절함으로써 그것으로부터 형성된 막의 저항값을 조심스럽게 조절할 수 있음을 나타낸다.

[실시예 2]

산화주석 및 금속성 몰리브덴늄과 결합된 삼산화 몰리브덴늄을 지닌 저항체 잉크는 실시예 1의 절차에 따라 다음의 조성으로부터 제조되었다.

성분	중량 퍼센트					
	A	B	C	D	E	F
SnO	17.50	10.00	10.53	17.50	25.00	5.00
MnO	17.50	25.00	26.31	25.00	27.78	25.00
MO금속	15.00	25.00	26.31	7.50	2.78	25.00
유리 I	25.00	15.00	10.53	20.00	16.67	-
유리 II	-	-	-	-	-	20.00
매체	25.00	25.00	26.32	30.00	27.77	25.00

상기 조성에 있어서 유리 I 및 유기질 매체는 실시예 1에서와 동일한 조성물을 지니고 있다. 유리 II는 51.59퍼센트의 산화 바륨과, 12.58퍼센트의 산화칼슘, 15.62퍼센트의 삼산화붕소, 그리고 20.21퍼센트가 이산화실리콘으로 구성되었다.

상기 잉크를 실시예 1의 절차에 따라서 구리 전도체 막을 함유하는 자기 피복된 강철판상에 도포하고 소성시켰다. 또한 잉크의 샘플을 동일한 절차에 따라서 구리 전도체 막을 함유한 종래의 알루미늄판에 도포하고 소성 시켰다. 이 샘플의 사이트 고유저항을 결정하고 이것은 표II에 표시하였다.

조 성	알루미늄	시이트 고유저항(Ω/\square)
		자기 강철
A	160-175	150-175
B	10-12	8-10
C	8-10	6-8
D	-	80-100
E	90-100	120-130
F	-	90-110

마찬가지로 표 II 의 결과는 본 발명 잉크의 조성의 변동에 따라 제공되는 저항값의 변화를 나타낸다. 모든 막은 시험된 기관상에 양호한 열적 안정성을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 산화 주석 및 삼산화 몰리브덴 또는 삼산화 몰리브덴과 금속성 몰리브덴의 혼합물로 구성된 30 내지 85중량 퍼센트의 전도성 성분과, (b) 바륨 알루미늄 붕산유리 및 바륨 칼슘 붕규산 유리로 구성된 그룹으로부터 선택된 10 내지 65중량 퍼센트의 유리, (c) 5 내지 40중량 퍼센트의 적합한 유기질 매체로 구성됨을 특징으로 하는 회로 판상에 저항체 막을 형성시키기에 적합한 저항체 잉크.

청구항 2

제 1항에 있어서, 잉크가 45 내지 65중량 퍼센트의 전도성 성분, 15 내지 30중량 퍼센트의 유리 및 20 내지 30중량 퍼센트의 매체를 포함함을 더욱 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 3

제 1항에 있어서, 전도성 성분이 (i) 5 내지 60중량 퍼센트의 산화 주석과, (ii) 40퍼센트 내지 95 중량 퍼센트의 삼산화 몰리브덴 또는 삼산화 몰리브덴과 몰리브덴 금속으로 혼합물로 구성되며, 여기서 상기 몰리브덴 금속은 이 혼합물의 5 내지 70중량 퍼센트를 포함함을 더욱 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 4

제 3항에 있어서, 전도성 성분이 10 내지 50중량 퍼센트의 산화주석과, 50 내지 90중량 퍼센트의 삼산화 몰리브덴 또는 삼산화 몰리브덴과 몰리브덴 금속의 혼합물로 구성됨을 더욱 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 5

제 1항에 있어서, 유리가 40 내지 55중량 퍼센트의 산화바륨, 16 내지 22중량 퍼센트의 산화 알루미늄, 그리고 14 내지 40중량 퍼센트의 삼산화 붕소로 구성됨을 더욱 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 6

제 5항에 있어서, 유리가 45중량 퍼센트의 산화바륨, 20중량 퍼센트의 산화 알루미늄, 그리고 35중량 퍼센트의 삼산화 붕소로 구성됨을 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 7

제 1항에 있어서, 유리가 40 내지 55중량 퍼센트의 산화바륨, 10 내지 15중량 퍼센트가 산화칼슘, 14 내지 25중량 퍼센트의 삼산화 붕소, 그리고 13 내지 23중량 퍼센트의 이산화 실리콘으로 구성된 바륨 칼슘 붕규산임을 더욱 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 8

제 7항에 있어서, 유리가 52중량 퍼센트의 산화바륨, 12중량 퍼센트의 산화칼슘, 16중량 퍼센트의 삼산화 붕소, 그리고 20중량 퍼센트의 이산화 실리콘으로 구성됨을 더욱 특징으로 하는 저항체 잉크.

청구항 9

저항체 잉크가 (a) 산화 주석 및 삼산화 몰리브덴 또는 삼산화 몰리브덴과 금속성 몰리브덴의 혼합물로 구성된 30 내지 85중량 퍼센트의 전도성 성분과, (b) 바륨 알루미늄 붕산 및 유리 및 바륨 칼슘 붕규산 유리로 구성된 군으로부터 선택된 10 내지 85중량 퍼센트의 유리, (c) 5 내지 40중량 퍼센트의 적합한 유기질 매체로 구성됨을 특징으로 하는 저항체 잉크의 피복이 회로판의 일부를 구성하는 회로판.

청구항 10

제 9항에 있어서, 회로판이 자기 피복된 금속임을 더욱 특징으로 하는 회로판.

청구항 11

저항체 잉크를 도포하고 소성시킴으로서 형성된 저항체막을 갖는 회로판을 포함하는 전자 어셈블리에 있어서, 상기 저항체 잉크가, (a) 산화 주석 및 삼산화 몰리브덴 또는 삼산화 몰리브덴과 금속성 몰리브덴의 혼합물로 구성된 30 내지 85중량 퍼센트의 전도성 성분과, (b) 비흙 알루미늄 붕산유리 및 바륨 붕규산 유리로 구성된 그룹으로부터 선택된 10 내지 65중량 퍼센트의 유리, (c) 5 내지 40중량 퍼센트의 적합한 유기질 매체로 구성됨을 특징으로 하는 전자 어셈블리.