



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 760 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 31/00
C 01 G 1/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD G 01 N / 342 858 2 (22) 18.07.90 (44) 12.12.91

- (71) Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
(72) Behr, Günter, Dr. rer. nat.; Krabbes, Gernot, Dr. rer. nat.; Bieger, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Werner, Jochen;
Ritschel, Manfred, Dr. rer. nat.; Wiesner, Ulrich, Dr. rer. nat., DE
(73) Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften, Helmholtz-
straße 20, O - 8027 Dresden, DE
(74) siehe (73)
-

(54) Verfahren und Einstellung physikalischer Eigenschaften chemischer Verbindungen

(55) Festkörperchemie; Eigenschaften, physikalisch; chemische Verbindungen; Gasphase; Pulver;
Homogenitätsgebiet; Eigenschaftseinstellung; Partialdruckgebiet; Wärmebehandlung; Zersetzungstemperatur
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einstellung physikalischer Eigenschaften chemischer Verbindungen, die
z. B. in der Dickschichttechnik als Wirkphasen Anwendung finden. Die Erfindung besteht in einem Verfahren, bei dem
eine chemische Verbindung V, die mindestens ein leicht in die Gasphase übergehendes Element E enthalten muß, in
pulverförmiger Form, in Anwesenheit eines pulverförmigen Gemisches, bestehend aus zwei Verbindungen P₁ und P₂,
die beide das Element E und ein Element F enthalten und von denen mindestens die Verbindung P₂ außer den
Elementen E und F mindestens ein weiteres Element G enthält und ein breites Homogenitätsgebiet mindestens
bezüglich der Elemente F und G aufweist, und wobei die beiden Verbindungen P₁ und P₂ nur in einem schmalen,
bezüglich seiner Lage auf die gewünschte Eigenschaftseinstellung abgestimmten Partialdruckgebiet des Elementes E
koexistieren, einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Intervall zwischen 500 °C und der
Zersetzungstemperatur der am leichtesten zersetzbaren Verbindung maximal bis kurz bevor eine der beiden
Verbindungen P₁ oder P₂ vollständig umgewandelt ist oder bevor eine dritte Verbindung entsteht, unterzogen wird,
wobei die Verbindung V entweder im geschlossenen System getrennt von dem Gemisch der Verbindungen P₁ und P₂
angeordnet ist oder im geschlossenen oder halboffenen System die Verbindung V gleich der Verbindung P₁ ist.

Verfahren zur Einstellung physikalischer Eigenschaften chemischer Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine chemische Verbindung V, die mindestens ein leicht in die Gasphase übergehendes Element E enthalten muß, in pulverförmiger Form, in Anwesenheit eines pulverförmigen Gemisches, bestehend aus zwei Verbindungen P₁ und P₂, die beide das Element E und ein Element F enthalten und von denen mindestens die Verbindung P₂ außer den Elementen E und F mindestens ein weiteres Element G enthält und ein breites Homogenitätsgebiet mindestens bezüglich der Elemente F und G aufweist, und wobei die beiden Verbindungen P₁ und P₂ nur in einem schmalen, bezüglich seiner Lage auf die gewünschte Eigenschaftseinstellung abgestimmten Partialdruckgebiet des Elementes E koexistieren, eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Intervall zwischen 500°C und der Zersetzungstemperatur der am leichtesten zersetzbaren Verbindung maximal bis kurz bevor eine der beiden Verbindungen P₁ oder P₂ vollständig umgewandelt ist oder bevor eine dritte Verbindung entsteht, unterzogen wird, wobei die Verbindung V entweder im geschlossenen System getrennt von dem Gemisch der Verbindungen P₁ und P₂ angeordnet ist oder im geschlossenen oder halboffenen System die Verbindung V gleich der Verbindung P₁ ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung besteht sich auf das Gebiet der Festkörperchemie und betrifft ein Verfahren zur Einstellung physikalischer Eigenschaften chemischer Verbindungen, die z. B. in der Dickschichttechnik als Wirkphasen Anwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es existieren eine Vielzahl chemischer Verbindungen, z. B. binäre oder ternäre Halbleiter vom Typ A₃B₅, A₂B₆, oxidische wie ZnO, CdO, Ti₂O₃, In₂O₃, SnO₂ und andere Verbindungen des Sauerstoffs, Schwefels oder Selens mit metallischen Komponenten, die hinsichtlich des Verhältnisses von nichtmetallischen zu metallischen Komponenten einen sehr schmalen Homogenitätsbereich haben, so daß ihre exakte Zusammensetzung analytisch nicht bestimmbar und somit auch nicht reproduzierbar einwägbar ist, deren Eigenschaften sich aber innerhalb dieses Homogenitätsbereiches stark ändern. Mit dem DD 146037 wird ein Verfahren zur Einstellung der Eigenschaften solcher Verbindungen angegeben, welches eine 3-Phasen-Koexistenz in einem 3-Komponenten-System nutzt, wobei die interessierende Phase im Kontakt mit zwei im thermodynamischen Gleichgewicht koexistenzfähigen Fremdphasen auf eine dem jeweiligen System angepaßte Temperatur erwärmt wird. Der Nachteil dieser Erfindung ist die Notwendigkeit des Einsatzes von zwei Fremdphasen, was insbesondere in Systemen mit partiellem Gasaustausch zur Umgebungsatmosphäre (halboffene Systeme) den Einsatz eines relativ hohen Anteils an Fremdphase notwendig macht und somit die Anwendbarkeit einschränkt. Zum anderen sind zur Gleichgewichtseinstellung Diffusionsprozesse der nicht in die Gasphase überführbaren Komponenten erforderlich, die über die Dimension der Einzelkörner hinausgehen und außerdem kann die Gleichgewichtseinstellung nur über gleichzeitige Keimbildung an den jeweiligen Phasenkontakten erfolgen. Diese Prozesse erfordern eine lange Reaktionszeit, weshalb das Verfahren für Glüh Schritte mit nur kurzer Dauer nicht mit Erfolg einsetzbar ist. Ein weiterer Nachteil ist mit der erhöhten Gefahr einer unerwünschten Dotierung in Gegenwart mehrerer Fremdphasen verbunden. Eine weitere Methode der Einstellung bestimmter physikalischer Eigenschaften chemischer Verbindungen ist die Dotierung oder Legierung mit Fremdkomponenten (F. A. Kröger: The Chemistry of Crystals, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam-Oxford, American Elsevier Publ. Comp., Inc. New York 1974, Vol. 2, Unperfection Chemistry of Crystalline Solids, S. 477 ff). Nachteilig ist hierbei, daß neben dem gewünschten Effekt auch eine unerwünschte Beeinflussung wesentlicher anderer Eigenschaften erfolgt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die physikalischen Eigenschaften von chemischen Verbindungen reproduzierbar in kurzer Zeit herzustellen.

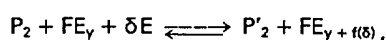
Legung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung liegt der Aufgabe zugrunde, bei der Diffusion die Reaktionspartner zu verkürzen. Die Aufgabe der Erfindung wird durch ein Verfahren zur Einstellung physikalischer Eigenschaften chemischer Verbindungen dadurch gelöst, daß eine chemische Verbindung V, die mindestens ein leicht in die Gasphase übergehendes Element E enthalten muß, in pulverförmiger Form, in Anwesenheit eines pulverförmigen Gemisches, bestehend aus zwei Verbindungen P₁ und P₂, die beide das Element E und ein Element F enthalten und von denen mindestens die Verbindung P₂ außer den Elementen E und F mindestens ein weiteres Element G enthält und ein breites Homogenitätsgebiet mindestens bezüglich der Elemente F und G aufweist, und wobei die

beiden Verbindungen P_1 und P_2 nur in einem schmalen, bezüglich seiner Lage auf die gewünschte Eigenschaftseinstellung abgestimmten Partialdruckgebiet des Elementes E koexistieren, einer Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Intervall zwischen 500°C und der Zersetzungstemperatur der am leichtesten zersetzbaren Verbindung maximal bis kurz bevor eine der beiden Verbindungen P_1 oder P_2 vollständig umgewandelt ist oder bevor eine dritte Verbindung entsteht, unterzogen wird, wobei die Verbindung V entweder im geschlossenen System getrennt von dem Gemisch der Verbindungen P_1 und P_2 angeordnet ist oder im geschlossenen oder halboffenen System die Verbindung V gleich der Verbindung P_1 ist.

Die Einstellbarkeit physikalischer Eigenschaften einer chemischen Verbindung V der allgemeinen Formel AE_x geht davon aus, daß sich der Gleichgewichtsdruck des leicht in die Gasphase übergehenden Elementes E in Abhängigkeit von dem stöchiometrischen Index x in den Grenzen zwischen p_0 und p_2 ändert, selbst dann, wenn das Existenzgebiet der Verbindung V $x_0 < x < x_2$ sehr schmal ist.

Der Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht auf einer dynamischen Pufferwirkung, die an Gemischen von jeweils einer Verbindung P_1 der allgemeinen Formel FE_y mit einer mindestens ternären Verbindung P_2 der allgemeinen Formel $F_1 - ,G_1E_2$ festgestellt wird, die ihrerseits ein breites Homogenitätsgebiet r bezüglich des Verhältnisses F:G besitzt und die bei der Verarbeitungstemperatur im Partialdruckbereich $p' \leq p_E \leq p''$ mit der Verbindung P_1 koexistiert. Ein solches System reagiert auf äußere Störungen im Partialdruck von E, indem sich die Zusammensetzung der ternären Verbindung P_2 stark, die der Verbindung P_1 und der resultierende Partialdruck p_E sich nur geringfügig ändern:



wobei $f(\delta) \ll \delta$ ist. Dabei wird das Gemisch P_1 und P_2 so ausgewählt, daß das Druckgebiet $p' \dots p''$ völlig innerhalb des Gebietes $p_0 \dots p_2$ für die chemische Verbindung V liegt und $|\log p'' - \log p'| \ll |\log p_0 - \log p_2|$ gilt.

Die Wirkung auf die Verbindung V, deren Eigenschaften eingestellt werden sollen, wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt, indem entweder V identisch mit P_1 und damit Bestandteil des Gemisches ist, oder aber in einem geschlossenen System räumlich getrennt von dem Gemisch P_1 und P_2 angeordnet ist. Die für die erfindungsgemäße Lösung charakteristische schnelle Einstellung der Eigenschaften kann zurückgeführt werden auf die schnelle Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes an dem Kontakt zweier Verbindungen P_1 und P_2 mit der umgebenden Gasatmosphäre, da bei der vorher beschriebenen Wahl der in diesen Verbindungen enthaltenen Elemente und der Eigenschaften der Verbindungen diese Gleichgewichtseinstellung kinetisch nicht durch Keimbildungsprozesse und lange Diffusionswege über die Kornabmessungen hinaus gebremst wird. Entsprechend der zwar raschen Kinetik des Gemisches P_1 und P_2 wird das für den notwendigen Partialdruck p_E verwendbare Temperaturregime bestimmt durch die Diffusionskoeffizienten des leicht in die Gasphase übergehenden Elementes E in P_1 und P_2 als untere Grenze mit etwa 500°C und als obere Grenze mit der Zersetzungstemperatur der am leichtesten zersetzbaren Verbindung. Die für den erfindungsgemäßen Effekt notwendige Dauer der Temperatur muß kleiner gewählt werden als die Zeit, in der eine der beiden Verbindungen P_1 oder P_2 vollständig umgewandelt ist oder bis eine dritte Verbindung entsteht. Im geschlossenen System muß die Verbindung V getrennt vom Gemisch der Verbindungen P_1 und P_2 angeordnet werden. In diesem Fall ist für V auch eine andere Glüh Temperatur als für das Gemisch wählbar, die aber im oben angegebenen Temperaturintervall zwischen 500°C und ihrer eigenen Zersetzungstemperatur liegen muß.

Besonders vorteilhaft wird das Verfahren im geschlossenen oder halboffenen System für den Fall angewandt, daß die Verbindung V als Verbindung P_1 selbst Teil des Gemisches ist. Dabei ist ihre Einstellung insbesondere in technologischen Schritten der Verarbeitung der Verbindung V möglich, sofern diese eine Hochtemperaturglühung beinhalten, wobei die Einstellung bevorzugt im letzten Temperaturschritt vorgenommen werden sollte.

Besondere Ausgestaltung erhält das Verfahren beim Einbrand edelmetallfreier Dickschichtwiderstandspasten auf der Basis halbleitender Oxide.

Ausführungsbeispiele

1. SnO_2 -Pulver (V) wird mit einem Pulvergemisch aus gleichen Anteilen von SnO_2 (P_1) und $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (P_2) mit einer Korngröße von $< 5 \mu\text{m}$ in eine Quarzampulle eingebracht. Dabei ist das Pulvergemisch räumlich getrennt von dem SnO_2 -Pulver (V) angeordnet. Die Ampulle wird evakuiert, verschlossen, anschließend auf 950°C erwärmt, dort 2 h gehalten und danach abgekühlt. Danach besitzt das SnO_2 -Pulver (V) eine gute elektrische Leitfähigkeit von $1,3 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, gemessen unter einachsigen Druck von 100 MPa.
2. SnO_2 -Pulver (V) wird mit einem Pulvergemisch aus gleichen Anteilen von SnO_2 (P_1) und $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (P_2) mit einer Korngröße von $1-5 \mu\text{m}$ in eine Quarzampulle eingebracht. Das Pulvergemisch ist räumlich getrennt von dem SnO_2 -Pulver angeordnet. Die Ampulle wird evakuiert, verschlossen, anschließend auf 850°C erwärmt, dort 4 h gehalten und danach abgekühlt. Danach besitzt das SnO_2 -Pulver (V) eine gute elektrische Leitfähigkeit von $1,5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$, gemessen unter einachsigen Druck von 100 MPa.
3. In_2O_3 -Pulver (V) wird mit einem Pulvergemisch aus gleichen Anteilen von SnO_2 (P_1) und $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (P_2) mit einer Korngröße von $0,1-2 \mu\text{m}$ in eine Quarzampulle eingebracht. Das Pulvergemisch ist räumlich getrennt von dem In_2O_3 -Pulver (V) angeordnet. Die Ampulle wird evakuiert, verschlossen, anschließend auf 1000°C erwärmt, dort 0,5 h gehalten und danach abgekühlt. Danach besitzt das In_2O_3 -Pulver (V) eine gute elektrische Leitfähigkeit von $10 \text{ mOhm} \cdot \text{cm}$, gemessen unter einachsigen Druck von 100 MPa.
4. In_2O_3 -Pulver (V) wird mit einem Pulvergemisch aus gleichen Anteilen von SnO_2 (P_1) und $\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (P_2) mit einer Korngröße von $< 5 \mu\text{m}$ in eine Quarzampulle eingebracht. Das Pulvergemisch ist räumlich getrennt von dem In_2O_3 -Pulver (V) angeordnet. Die Ampulle wird evakuiert, verschlossen, anschließend auf 900°C erwärmt, dort 1 h gehalten und danach abgekühlt. Danach besitzt das In_2O_3 -Pulver (V) eine gute elektrische Leitfähigkeit von $15 \text{ mOhm} \cdot \text{cm}$, gemessen unter einachsigen Druck von 100 MPa.

5. Eine Dickschichtpaste, bestehend aus 20% Ti_2O_3 ($V = P_1$) mit einer mittleren Korngröße von $2\mu m$, 5% $Ti_2Ru_2O_7$ (P_2) mit einer mittleren Korngröße von $2\mu m$, 25% dotiertem Borosilicatglas mit einer mittleren Korngröße von $4\mu m$ und 50% Ethylcellulose in Terpeneol (alle Angaben in Volumenanteilen), wird hergestellt, gedruckt und getrocknet. Nach dem Einbrand in N_2 -Atmosphäre mit einer Spitzentemperatur von $750^\circ C$ und einer Plateauzeit von 10 min erhält man einen Dickschichtwiderstand von $13 k\Omega m/q$ mit geringem TCR.
6. Ein Pulvergemisch aus 65% Ti_2O_3 ($V = P_1$) und 35% $Ti_2Nb_2O_6$ (P_2) (alle Angaben in Volumenanteilen) mit einer mittleren Korngröße von $<5\mu m$ wird bei $700^\circ C$ 20 min an Luft getempert. Danach besitzt das Gemisch eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit von $0,8 m\Omega m \cdot cm$, gemessen unter einachsigen Druck von 100 MPa.