

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 159698 B

(21) Patentansøgning nr.: 2987/84

(22) Indleveringsdag: 19 jun 1984

(41) Alm. tilgængelig: 21 dec 1984

(44) Fremlagt: 19 nov 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 jun 1983 US 505730

(51) Int.Cl.⁵

H 01 B 1/16

H 01 C 17/28

(71) Ansøger: *E.I. du Pont de Nemours and Company; 1007 Market Street; Wilmington; Delaware 19898, US

(72) Opfinder: Vincent Paul *Siuta; US, Joel *Slutsky; US

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) **Kobberholdige tykfilm-lederpræparater og fremgangsmåde til fremstilling af terminerede modstande under anvendelse af disse præparater**

(56) Fremdragne publikationer

DE freml. skrift nr. 2606963

GB off. g. skrift nr. 1559523

US pat. nr. 4072771, 4322316, 4323483

(d) et organisk medium, der ikke indeholder mere end 1,0 vægt-% harpiks, beregnet på det samlede præparat, idet den samlede mængde kobberoxid fra (a), (b) og (c) ikke er mere end 15 vægt-% af det totale kobbermetal og kobberoxid i (a), er egnet til fremstilling af tykfilmledere, som har en god vedhæftning til keramiske underlag samt en god loddelighed og ledningsevne, og udmerker sig desuden ved en lav pris.

Præparatet er især egnet til fremstilling af modstands-termineringer.

(57) Sammendrag:

2987-84

Et tykfilm-lederpræparat omfattende en blanding af findelte partikler af:

(a) metallisk kobber med en oxidbelægning og indeholdende mindst 0,2 vægt-% oxygen som en kobberoxidbelægning, idet partiklerne har et størrelsesinterval på 0,5-10 μ m, en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1-5 μ m og et overflade/vægt-forhold på mindre end 1 m²/g

(b) kobberoxid med et størrelsesinterval på 0,1-10 μ m og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 0,5-5 μ m, idet vægtforholdet mellem kobberoxidpartikler og oxidbelagte kobbermetalpartikler er fra 0 til 0,15,

(c) en uorganisk binder med et blødgøringspunkt på 300-700°C, et størrelsesinterval på 1-15 μ m og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1-5 μ m, idet vægtforholdet mellem kobberoxid i binderen og kobberoxid på kobbermetalpartiklerne er fra 0 til 0,5, det hele dispergeret i

DK 159698 B

0

Opfindelsen angår tykfilmleder-præparater og især kobberholdige lederpræparater samt en fremgangsmåde til fremstilling af terminerede modstande under anvendelse af disse præparater.

5

Tykfilmledere er udbredt anvendte som middel til forbindelse af forskellige passive og aktive komponenter i hybride mikrokredsløb og modstandsnetværk. Anvendeligheden som leder til generelle formål kræver visse egenskaber, såsom ledningsevne, loddelighed, loddemiddeludludningsbestandighed, forenelighed med andre kredsløbskomponenter og evne til at blive forarbejdet inden for et vidt område af betingelser. Væsentligt for anvendeligheden af tykfilmledere er prisen på materialerne i præparatet. Det er yderst fordelagtigt at kunne nedsætte omkostningerne uden at ændre egenskaberne væsentligt.

15

Tykfilmledere er sammensat af ledende metal og uorganisk binder, der begge er i findelt form og er dispergeret i et organisk medium. Det ledende metal er i almindelighed guld, palladium, sølv, platin eller blandinger og legeringer deraf, og valget af disse afhænger af den særlige kombination af egenskaber der ønskes, f.eks. specifik modstand, loddelighed, loddemiddel-udludningsbestandighed, migrationsbestandighed, vedhæftning og lignende.

25

Tykfilmteknik står i modsætning til tyndfilmteknik, der involverer afsætning af partikler ved vakuumfordampning eller sputtering. Tykfilmteknik diskuteres i Handbook of Materials and Processes for Electronics, C.A. Harper, editor, McGraw-Hill, N.Y. 1970, kapitel 12.

30

Under de nuværende økonomiske betingelser, hvor ædelmetaller har været udsat for væsentlige prisfluktuationer, er det særlig attraktivt ud fra et forretningsmæssigt synspunkt at anvende mindre kostbare basismetaller som det ledende metal i tykfilm-leder-præparater.

35

Adskillige basismetaller er blevet foreslået og anvendt med vekslende held som den ledende fase i tykfilmledere, og blandt disse er kobber det mest vigtige.

0

På grund af kobbermetallets reaktivitet ved opvarmning i luft brændes kobberholdige tykfilmledere imidlertid sædvanligvis i en ikke-oxiderende atmosfære, såsom nitrogen. Brændingen er sædvanligvis blevet gennemført ved 5 850-1050°C, fortrinsvis 900-1050°C. Endvidere har det sædvanligvis været nødvendigt også at brænde eventuelt tilknyttede funktionelle lag af modstandsmateriale eller dielektrisk materiale i en ikke-oxiderende atmosfære for at undgå oxidation af det kobberholdige lag.

10

En meget vigtig potentiel anvendelse af kobberholdige ledere er til terminering af tykfilmmodstande, der sædvanligvis fremstilles ud fra rutheniumoxidbase-rede materialer, såsom RuO₂ og rutheniumholdige pyrochlor-materialer. Imidlertid skal sådanne ruthenium-baserede modstande brændes i luft til opnåelse af opti- 15 male egenskaber. Når de i øjeblikket tilgængelige, rutheniumbaserede modstands-systemer brændes i nitrogen, udviser de hyppigt ikke gode elektriske egenskaber. Det vil derfor være fordelagtigt at anvende en brænding i 20 to atmosfærer, hvorved de rutheniumbaserede modstands-præparater først brændes i luft, og kobber-termineringerne og -lederne derefter påføres og brændes i en ikke-oxiderende atmosfære, såsom nitrogen. Denne teknik vil lette kombineringen af de fremragende elektriske egen- 25 skaber af rutheniumbaserede modstande med den lave pris af kobberledere.

30

Kobberholdige tykfilmlederpræparater er velkendte. De er således blevet formuleret på flere forskellige måder til et stort udvalg af anvendelser. For eksempel angår US patentskrift nr. 2.993.815 en metode til 30 dannelse af et ledende lag af kobber til trykte kredsløb på et modstandsdygtigt underlag ved skabelontrykning af et lag af 5-50 vægtdele kobber eller kobberoxid og 1 vægtdel reduktionsbestandig glasfritte dispergeret i et 35 organisk medium. Det ledende lag dannes ved brænding af den påførte pasta i to trin ved 500-1050°C. I det første

0 brændingstrin sintres glasset delvis i en oxiderende atmosfære, og i det andet trin sintres glasset fuldstændigt i en reducerende atmosfære. På den anden side angår US-patentskrift nr. 3.647.532 ledende trykfarver til anvendelse på keramiske underlag og omfattende kobber og
5 glasfritte dispergeret i en organisk polymer binder, idet der anvendes en blyborsilicat-glasbinder indeholdende cadmiumoxid. Brændingen gennemføres i en ikke-oxiderende atmosfære ved 820-850°C.

10 I US patentskrift nr. 3.988.647 beskrives et lederpræparat indeholdende kobberpartikler, der er blevet behandlet til fjernelse af oxidet fra overfladen og er dispergeret i en opløsningsmiddelfri polymer binder. Dette patentskrift angår kun oxidfrie kobberpulvere, og
15 det omhandlede ledende præparat har ganske høje polymerkoncentrationer.

US patentskrift nr. 4.070.518 angår et lederpræparat, især til anvendelse på dielektriske underlag, indeholdende 85-97 vægt-% kobberpulver og 3-15 vægt-% Cd- og Bi-frit blyaluminiumboratglasfritte dispergeret i et
20 organisk medium, der kan indeholde ethylcellulose. Der nævnes i patentskriftet intet om nogen oxidbelægning på kobberpartiklerne eller om forholdet mellem den samlede mængde oxid i præparatet og mængden af kobber. I patentskriftet er der heller ikke anført nogen detaljer vedrørende det anvendte organiske medium.

US patentskrift nr. 4.072.771 angår et lederpræparat indeholdende kobberpartikler, der er blevet foroxideret til dannelse af et overfladelag af CuO, og
30 glasfritte dispergeret i 15-25 vægt-% organisk medium. Oxidbelægningen på kobberpartiklerne udgør 1-5 vægt-% af den samlede mængde fast stof (Cu, oxid og glas). I patentskriftet nævnes ingen om tilsætning af CuO på anden måde end med oxidbelægningen, og det tillægger ikke sammensætningen af det anvendte organiske medium nogen betydning.
35

0

US patentskrift nr. 4.172.919 angår et lederpræparat indeholdende 86-97 vægt-% kobberpulver, 1-7 vægt-% CuO og 1-7 vægt-% glasfritte indeholdende mindst 75 vægt-% Bi₂O₃ dispergeret i 10-30 vægt-% indifferent organisk medium. I patentskriftet nævnes intet om betydningen af en eventuel oxidbelægning på kobberpartiklerne eller om nogen sammenhæng mellem den samlede mængde oxid og mængden af kobber. Ligesom det er tilfældet med de andre ovenfor nævnte patentskrifter, omtales der i dette patentskrift kun almindeligheder, hvad det organiske medium angår.

I EP patentansøgning nr. 0068167 beskrives et lederpræparat indeholdende 65-80 vægtdele kobberpulver, 0-6 vægtdele CuO og 3-8 vægtdele af et Bi-frit lavsmeltende glas dispergeret i et organisk medium indeholdende 20-40 vægt-% methacrylatharpiks opløst i flygtigt opløsningsmiddel. Der nævnes intet i ansøgningen om betydningen af en eventuel oxidbelægning på kobberpartiklerne eller om nogen sammenhæng mellem den samlede mængde oxider og mængden af kobber. Det organiske medium ifølge denne ansøgning indeholder også en ganske høj mængde polymer.

US-patentskrift nr. 4.323.483 angår tykfilm-kobberpræparater, der i det væsentlige omfatter en blanding af 65-90 vægt-% kobber, kobberoxid og blyoxid og/eller bismuthoxid dispergeret i et organisk medium, som f.eks. er en ethylcellulose-bærer og et opløsningsmiddel.

I sit primære aspekt angår den foreliggende opfindelse et trykkeligt tykfilmlederpræparat indeholdende en blanding af findelte partikler af:

- 30 (a) metallisk kobber indeholdende mindst 0,2 vægt-% oxygen som en kobberoxidbelægning, idet partiklerne har et størrelsesinterval på 0,5-10 μ m, en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1-5 μ m og et overflade/vægt-forhold på mindre end 1 m²/g,
- 35 (b) kobberoxid med et størrelsesinterval på 0,1-10 μ m og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 0,5-5 μ m, idet vægtforholdet mellem kobberoxidpartikler og oxidbelagte kobbermetalpartikler er fra 0 til 0,15,

0

(c) en uorganisk binder med et blødgøringspunkt på 300-
-700°C, et størrelsesinterval på 1-15 μ m og en gennem-
snitlig partikelstørrelse på 1-5 μ m, idet vægtfor-
holdet mellem kobberoxid i binderen og kobberoxid
på kobbermetalpartiklerne er fra 0 til 0,5,

5

det hele dispergeret i

(d) et organisk medium indeholdende harpiks i en mængde på
ikke mere end 1,0 vægt-%, beregnet på det samlede præ-
parat,

10

idet den samlede mængde kobberoxid fra (a), (b) og (c) ikke
er mere end 15 vægt-% af det totale kobbermetal og kobber-
oxid i (a).

I endnu et aspekt angår opfindelsen en fremgangsmåde
til fremstilling af en termineret modstand, hvilken frem-
gangsmåde omfatter:

15

I endnu et aspekt angår opfindelsen en frem-
gangsmåde til fremstilling af en termineret modstand,
hvilken fremgangsmåde omfatter følgende trin i rækkefølge:

20

(1) påføring på et keramisk underlag (omfattende porce-
lænsemalje-belagte metalunderlag) af et lag af tykfilm-
modstandspasta indeholdende en blanding af findelte par-
tikler af modstandsmateriale og uorganisk binder disper-
geret i organisk medium,

25

(2) brænding af laget af modstandspasta i en oxiderende
atmosfære til forflygtigelse af det organiske medium og
flydende-fast-sintring af den uorganiske binder,

30

(3) påføring på det brændte modstandslag af et mønster
af et lag af det her omhandlede lederpræparat, og
(4) brænding af mønsteret af lederlaget i en ikke-oxi-
derende atmosfære til forflygtigelse af det organiske
medium, sønderdeling af kobberoxidet og sintring af
den uorganiske binder og kobber.

A. Ledende fase.

35

Både sammensætningen og konfigurationen af kobber-

0 partiklerne, der kan anvendes i præparatet ifølge opfindelsen, er meget vigtig.

Da tilstedeværelsen af visse urenheder i kobberet nedsætter den elektriske ledningsevne og interfererer med
5 sintringen af kobberet og den uorganiske binder, er det især vigtigt i praksis at kobberet, eksklusive oxidlaget derpå, er mindst 99,5% rent på vægtbasis og fortrinsvis endnu renere. Dette er især vigtigt da det med præparatet ifølge opfindelsen er nødvendigt at opnå sin-
10 tring af kobberpartiklerne ved en ganske lav brændingstemperatur ($400-700^{\circ}\text{C}$), hvilket er næsten 50% under smeltepunktet af kobber (1083°C). En brændingstemperatur på $500-700^{\circ}\text{C}$ foretrækkes.

Med hensyn til partikelkonfigurationen er både
15 partikelstørrelsen og partikelformen af meget stor betydning.

Til opnåelse af passende sintringsegenskaber er det afgørende, at kobberpartiklerne har en partikelstørrelse på $0,5-10\text{ }\mu\text{m}$ og en gennemsnitlig partikelstørrelse på $1-5\text{ }\mu\text{m}$. Når kobberpartiklerne er mindre end ca.
20 $1\text{ }\mu\text{m}$, bliver overfladearealet af partiklerne for højt, hvilket gør det nødvendigt at anvende overdrevent store mængder af organisk medium for at opnå passende trykkeviskositeter. Endvidere er det meget vanskeligt at udbrænde høje mængder af organisk medium. Når størrelsen af
25 kobberpartiklerne på den anden side er over ca. $10\text{ }\mu\text{m}$, sintres partiklerne ikke tilstrækkeligt ved lave brændingstemperaturer, og lederlaget hæfter derfor ikke tilstrækkeligt til hverken det keramiske underlag eller modstandslaget. Sådanne grove partikler medfører også
30 ringe trykkeegenskaber. Af de samme årsager er det også nødvendigt at den gennemsnitlige partikelstørrelse, inden for disse brede grænser for acceptabel partikelstørrelse, er $1-5\text{ }\mu\text{m}$. En gennemsnitlig kobberpartikelstørrelse på $2-4\text{ }\mu\text{m}$ foretrækkes til opnåelse af endnu
35 bedre egenskaber af den brændte film.

0

Det er også væsentligt, at kobberpartiklerne anvendt ved den foreliggende opfindelse har en væsentlig grad af sfæricitet, dvs. de skal have et overflade/vægt-forhold på under ca. $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Et forhold på $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ er foretrukket, og $0,2-0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ er et særlig foretrukket, praktisk minimumsområde. Det minimalt mulige overflade/vægt-forhold for partikler med en størrelse på $2 \mu\text{m}$ vil være ca. $0,30 \text{ m}^2/\text{g}$ for perfekte sfærer. For sfæriske partikler med en størrelse på $4 \mu\text{m}$ vil det minimalt mulige overflade/vægt-forhold være ca. $0,15 \text{ m}^2/\text{g}$. Imidlertid er sådanne perfekte sfærer ikke opnåelige i praksis.

Ud over de ovennævnte betingelser med hensyn til sammensætning og konfiguration er det væsentligt, at kobberpartiklerne i det mindste delvis er belagt med et lag af kobberoxid. Medens det foretrækkes, at kobberoxidbelægningen udgør mindst 2 vægt-% kobberoxid, beregnet på de belagte kobberpartikler, er det endnu mere foretrukket, at mængden af kobberoxidbelægning er endnu højere, f.eks. 4-10 vægt-%. Det er imidlertid væsentligt, at oxidbelægningen ikke overskrider ca. 15% af vægten af de oxidovertrukne partikler. Over ca. 15 vægt-% oxid bliver termineringerne fremstillet dermed mere vanskelige at lodde og er tilbøjelige til at blive afvisende ved gentagen nedsænkning i smeltet loddemiddel.

25

Det er velkendt, at rene metaloverflader har en høj overfladeenergi, der resulterer i en stærk gradient mod en lavere energitilstand. Sådanne overflader adsorberer let gasser, såsom oxygen, der reagerer kemisk med stærkt elektropositive metalatomer til dannelse af et stærkt bundet oxidlag på overfladen (se Pask: "Glass-Metal-Interfaces and Bonding", U. of California, Lawrence Radiation Laboratory, Berkeley, CA, Report UCRL 10611, 1963). På grund af denne mekanisme har de fleste metaloverflader, der er blevet rensat, et lag af oxid. Endvidere vil mere reaktive metaller, såsom kobber, normalt have en væsentlig oxidbelægning, hvis der ikke er fore-

35

0

taget en særlig behandling for at undgå en sådan oxidation. De fleste kobberpulvere vil således have en oxidbelægning, uden at en yderligere behandling er nødvendig. For eksempel vil det meste tilgængelige findelte
5 kobbermetal have en oxidbelægning, der udgør 2-3 vægt-% af partiklernes vægt. Hvis det imidlertid ønskes at forøge oxidbelægningen, kan dette gøres ved omrøring og opvarmning af partiklerne i luft. På den anden side kan sfæriske partikler med endnu højere oxidindhold fremstilles
10 ved atomisering af kobberet i luft eller i en atmosfære indeholdende en kontrolleret mængde oxygen. Det foretrakkes, at kobberet har mindst 1 vægt-% oxid, og mange kommercielt tilgængelige kobberpulvere har en mængde kobberoxid af størrelsesordenen 2-3% på overfladen af partiklerne.
15

På grund af den mere intime kontakt mellem oxidet og det organiske medium, når oxidet er på kobberpartiklerne, foretrakkes det, at det meste og fortrinsvis alt kobberoxidet, som er nødvendigt i præparatet ifølge opfindelsen, kommer fra belægningen på de dispergerede kobberpartikler. Den eventuelt resterende mængde kobberoxid, som behøves i præparatet, kan tilføres ved tilsætning af partikler af kobberoxid til præparatet og/eller ved inkludering af kobberoxid i den uorganiske binder. Eventuelt yderligere oxid kan tilvejebringes ved én af metoderne eller ved begge metoder. Som ovenfor anført må den samlede mængde kobberoxid i præparatet dog ikke overskride ca. 15 vægt-%, beregnet på vægten af de oxidbelagte kobberpartikler.
20
25

30 Det fremgår af det foregående, at det er nødvendigt at kontrollere den samlede mængde oxygen som kobberoxid i præparatet, dvs. der skal tages hensyn til mængden af kobberoxid i kobberpulveret foruden den mængde, der tilsættes som kobberoxid, eller den mængde, der
35 tilsættes i glasbinderen. Det har generelt vist sig, at mængden af oxygen som kobberoxid fra alle kilder (oxid-

0 belægning på kobberpulveret og Cu_2O og CuO , der er til-
sat separat eller til glasfritten) skal være mindst ca.
1,0 vægt-%, beregnet på den totale mængde kobber, til
opnåelse af en god vedhæftning til underlaget, men ik-
5 ke mere end ca. 2,0 vægt-% til bibeholdelse af en god
loddelighed.

Kobberpulvere med høj renhed og lavt oxygenind-
hold (under 0,3 vægt-% oxyge) giver kobberledere, der ik-
ke udviser nogen vedhæftning. Dette skyldes ufuldstændig
10 udbrænding af bæreren på grund af en utilstrækkelig mæng-
de oxygen i præparatet. Beregninger viser, at der kræ-
ves ca. 0,5 vægt-% oxygen til udbrænding af bæreren i et
typisk kobberlederpræparat, hvis det antages, at alt oxy-
gen kommer fra kobberoxidet i præparatet, og intet kommer
15 fra ovnatmosfæren.

Når oxygenindholdet forøges op til 1,0 vægt-%,
stiger vedhæftningen til nær det maksimale niveau, og
loddeligheden viser sig også at være fremragende. Film-
vedhæftningen stiger gradvis, når oxygenindholdet i kob-
20 berpulveret stiger fra 1,0 til 1,5 vægt-%, med lille fald
i loddeligheden. I området mellem 1,5 og 2,0 vægt-% oxy-
gen forbliver vedhæftningen nær den maksimale værdi, men
loddeligheden falder mærkbart.

Det fremgår af denne observerede sammenhæng mellem
25 vedhæftning og loddelighed og oxygenindhold, at der kræves
ca. 1,0-2,0 og fortrinsvis 1,0-1,5 vægt-% oxygen i kob-
berpulveret til opnåelse af optimal vedhæftning og lod-
delighed. Endvidere har det vist sig, at vedhæftningen
af kobberpulvere med lavt oxygenindhold kan forøges ved
30 tilsætning af kobberoxid. Derfor giver tilsætning af Cu_2O
eller CuO til præparatet omtrent de samme resultater som
kobberoxid, der er tilstede som et overflade-oxidlag på
kobberpulveret. I begge tilfælde kræves der ca. 1,0 til
2,0 vægt-% oxygen eller den ækvivalente mængde Cu_2O el-
35 ler CuO til opnåelse af en god vedhæftning og loddelighed.
Følgende kan derfor regnes for ækvivalent med hensyn til
oxygenindhold:

0

1,0 vægt-% O (i Cu-pulver) = 8,94 vægt-% Cu_2O =
4,97 vægt-% CuO

Mængden af Cu_2O eller CuO, der skal tilsættes,
kan beregnes ud fra følgende udtryk:

5

$$\text{vægt-\% Cu}_2\text{O} = 8,94(1 - \text{vægt-\% O i Cu-pulver})$$

$$\text{vægt-\% CuO} = 4,97(1 - \text{vægt-\% O i Cu-pulver})$$

10

I det følgende er anført de beregninger, der er
nødvendige til fremstilling af et kobberlederpræparat,
der har god vedhæftning og loddelighed, ud fra et kobber-
pulver med 0,2 vægt-% oxygen (som kobberoxider). Præpa-
ratet indeholder i alt 86,54 vægt-% kobber plus oxider.
Hvis der tilføres yderligere oxygen som Cu_2O , beregnes
den nødvendige mængde til:

$$\text{vægt-\% Cu}_2\text{O} = 8,94(1 - 0,2) = 7,15 \text{ vægt-\%}$$

15

Derfor vil mængden af kobberpulver (med 0,2 vægt-%
oxygen) være:

$$\text{vægt-\% Cu-pulver} = 86,54 - \text{vægt-\% Cu}_2\text{O}$$

$$\text{vægt-\% Cu-pulver} = 86,54 - 7,15 = 79,39 \text{ vægt-\%}.$$

20

Opfindelsens fordele kan også opnås, når lederfa-
sen indeholder andre ledende materialer, så længe disse
andre materialer er indifferente og ikke interfererer
med kobberoxid-sønderdelingen og sintringen af kobberet
og den uorganiske binder under brændingen. I særlige til-
fælde kan kobberet derfor om ønsket blandes med andre ba-
sismetaller eller endog med ædelmetaller. Teoretisk kan
endog større mængder ædelmetaller anvendes sammen med den
ledende fase af kobber/kobberoxid. Det er dog indlysende,
at de økonomiske fordele ved opfindelsen reduceres til-
svarende. Desuden foretrækkes det, at tilsætningen af så-
danne metaller minimeres for at de tilsatte metalpartik-
ler ikke skal interferere med vekselvirkningerne mellem
kobber, kobberoxid og uorganisk binder og derved forringe
egenskaberne af den brændte tykfilm.

25

30

35

Sølv er et foretrukket ædelmetal til anvendelse
sammen med kobber i præparaterne ifølge opfindelsen.
Der kan i almindelighed anvendes 1-50 vægt-% sølv, for-

0 trinsvis 5-20 vægt-% sølv, beregnet på det samlede kobberindhold. Der kan dog også anvendes et eutektisk forhold mellem sølv og kobber. Ag/Cu-eutektiket er 72 vægt-% Ag/28 vægt-% Cu.

5 B. Uorganisk binder.

10 Glasser og andre uorganiske bindere, der anvendes i ledere, har flere funktioner. Den primære funktion af bindere er at give en kemisk eller mekanisk binding til underlaget. De kan også lette sintringen af metalfilmen ved hjælp af flydende-fase-sintring, når den glasformige binder befugter lederoverfladen. Det foretrækkes, at glasbinderen har et blødgøringspunkt under 600°C , således at glasset har passende flydeegenskaber. Dette er nødvendigt for vedhæftningen til underlaget, og til de lavt-brændte præparater ifølge opfindelsen foretrækkes et blødgøringspunkt på ca. $300-500^{\circ}\text{C}$.

15 Selv om den kemiske sammensætning af bindersystemet ikke er kritisk for funktionaliteten af disse tykfilmlederpræparater, bør den uorganiske binder smelte eller flyde ved tilstrækkelig lav temperatur til, at metalpartiklernes sintring fremmes under brændingen.

20 Den uorganiske binder er fortrinsvis et glas med lavt blødgøringspunkt og lav viskositet i en andel på 1-20 vægtdele, fortrinsvis 5-15 vægtdele. I den foreliggende beskrivelse forstås der ved et glas med lavt blødgøringspunkt et glas, der har et blødgøringspunkt på 100°C under den tilsigtede maksimale brændingstemperatur som målt ved fiberforlængelsesmetoden (ASTM-C338-57). Glasset anvendt ved den foreliggende opfindelse skal også have en lav viskositet ved brændingstemperaturen for at fremme flydende-fase-sintringen af uorganisk partikelformigt materiale. Et glas med en specifik viskositet ($\log \eta$) på mindre end 6 ved brændingstemperaturen, hvilket vil fremme flydende-fase-sintring, foretrækkes. Blyborsilicat-35 glasser og bismuthoxidholdige glasser er særlig foretrukne uorganiske bindere.

0

Blyborsilicatglasser er blevet anvendt i udstrakt grad ved opfindelsen og har vist sig at være udmærkede med hensyn til lavt blødgøringspunkt og god vedhæftning til underlaget. Til sikring af en god lufttæthed og en god fugtighedsbestandighed foretrækkes det imidlertid at anvende glasser med lavt boratindhold, dvs. sådanne, der indeholder under ca. 20 vægt-% B_2O_3 eller dets ækvi-

5

valent. Både glasser af reducerende og ikke-reducerende typer er anvendelige.

10

Mængden af uorganisk binder vil i almindelighed være fra 1 til 20 vægt-% af de faste stoffer (eksklusive organisk medium) og fortrinsvis 5-10 vægt-%.

15

Som nævnt ovenfor kan det i nogle tilfælde være ønskeligt at inkorporere en lille mængde kobberoxid i glasset for at supplere oxidet på kobberpartiklerne og/eller de tilsatte kobberoxidpartikler. Mængden af kobberoxid i glasset skal derfor vælges således, at det fremkomne formulerede præparat ikke indeholder mere end ca. 15 vægt-% kobberoxid, beregnet på vægten af de oxidbelagte kobberpartikler.

20

25

Glasserne fremstilles ved konventionelle glasfremstillingsmetoder ved at blande de ønskede komponenter i de ønskede andele og opvarme blandingen til dannelsen af en smelte. Som det er velkendt inden for teknikken, gennemføres opvarmningen til en maksimal temperatur og i et sådant tidsrum, at smelten bliver helt flydende og homogen. I det foreliggende tilfælde for-blandes komponenterne ved omrystning i en polyethylenbeholder med plastkugler og smeltes derefter i en platindigel ved 800-1000°C. Smelten opvarmes til den maksimale temperatur i et tidsrum på 1 - 1 1/2 time. Smelten hældes derefter i koldt vand. Den maksimale temperatur af vandet under bratkølingen holdes så lav som muligt ved at forøge volumenforholdet mellem vand og smelte. Efter at være skilt fra vandet befries den rå fritte for resterende vand ved tør-

30

35

ring i luft eller ved fortrængning af vandet ved skylning

0

med methanol. Den rå fritte formales derefter i 3-5 timer i aluminiumoxidbeholdere ved anvendelse af aluminiumoxid-formalingsmaterialer. Hvis der optages aluminiumoxid af materialerne, ligger det under påvisningsgrænsen ved røntgenstråledifraktionsanalyse.

5

Efter udtømmning af den formalede fritteopslæmning fra møllen fjernes overskuddet af opløsningsmiddel ved dekantering, og frittepulveret lufttørres ved stuetemperatur. Det tørrede pulver sigtes derefter gennem en 325 mesh sigte til fjernelse af eventuelle store partikler.

10

To væsentlige egenskaber af fritten er (1) at den fremmer flydende-fase-sintringen af det uorganiske krystallinske partikelformige materiale og (2) at den danner en binding til underlaget.

15

C. Organisk medium.

De uorganiske partikler blandes med et organisk flydende medium (bærer) ved mekanisk blanding til dannelsen af et pastalignende præparat, der har passende konsistens og rheologi til skabelontrykning. Præparatet trykkes som en "tykfilm" på konventionelle dielektriske underlag på konventionel måde.

20

Der kan anvendes enhver indifferent væske i bæreren, som forflygtiges fuldstændig ved tørring og brænding. Forskellige organiske væsker, med eller uden tyk-nende og/eller stabiliserende midler og/eller andre til-sætningsstoffer, kan anvendes som bærer. Eksempler på anvendelige organiske væsker er aliphatiske alkoholer, estere af sådanne alkoholer, f.eks. acetater og propionater, terpener, såsom fyrrenåleolie, terpineoler og lignende, opløsninger af harpikser, såsom polymethacrylater af lavere alkoholer, og opløsninger af ethylcellulose i opløsningsmidler som fyrrenåleolie, og monobutyletheren af ethylenglycolmonoacetat. En foretrukket bærer er baseret på ethylcellulose og 2,2,4-trimethylpentandiol-1,3-monoisobutyrat. Bæreren kan indeholde flygtige væsker

30

35

0 til at fremme en hurtig tørring efter påføring på underlaget.

Selv om der kan anvendes et stort udvalg af in-
differente væsker i det organiske medium, har det ikke de-
sto mindre vist sig, at i modsætning til konventionelle
5 tykfilmpræparater skal indholdet af organisk polymer i
det organiske medium til anvendelse ved opfindelsen hol-
des inden for ganske snævre grænser. Det har især vist
sig, at indholdet af sådanne polymere materialer som e-
thylcellulose og methacrylatharpikser skal holdes på et ni-
10 veau, der ikke er højere end 1,0 vægt-% af indholdet af
fast stof i dispersionen. Et polymerniveau, der ikke er
højere end 0,5 vægt-%, er foretrukket, især når der an-
vendes ikke-acryliske polymere som ethylcellulose i det
15 organiske medium. Noget højere polymerniveauer i det or-
ganiske medium kan tolereres, hvis nitrogenbrændingsat-
mosfæren indeholder flere ppm oxygen i ovnsens udbrændings-
zone.

Teoretisk ville det være ønskeligt slet ikke at
20 have noget harpiks i det organiske medium. I praksis skal
det organiske medium imidlertid indeholde mindst ca. 1-3
vægt-% harpiks til opnåelse af passende rheologiske egen-
skaber af dispersionen, således at den kan påføres på en
tilfredsstillende måde ved skabelontrykning. Forholdet
25 mellem bærer og faste stoffer i dispersionen kan variere
betydeligt og afhænger af den måde, hvorpå dispersioner-
ne skal påføres, og arten af den anvendte bærer. Til op-
nåelse af en god dækning vil dispersionerne normalt in-
deholde 70-90% faste stoffer og 30-10% bærer.

30 Ved formuleringen af præparaterne ifølge op-
findelsen foretrækkes det at minimere mængden af organisk
medium og også, som anført ovenfor, at minimere mængden
af materialer med høj molekylvægt i det organiske medium.
Grunden hertil er i begge tilfælde, at der skal sørges
35 for en fuldstændig forflygtigelse af det organiske medium.
Mængden af oxygen, der står til rådighed for forflygtigel-

0 se af det organiske medium ved oxidation er naturligvis
 ganske begrænset på grund af nødvendigheden af at brænde
 kobberet i en ikke-oxiderende atmosfære. Ved formulering-
 gen af præparatet indstilles dets rheologi derfor såle-
 5 des, at der fås den ønskede trykkeviskositet med den
 mindst mulige mængde organisk medium. Det foretrækkes
 således, både for at nedsætte viskositeten og for at
 forbedre flygtigheden af det organiske medium, at begræn-
 se mængden af harpiks i det organiske medium til et ni-
 10 veau på 10 vægt-% eller mindre, hvilket svarer til min-
 dre end 1,0 vægt-% af den samlede formulering. Præpara-
 terne ifølge den foreliggende opfindelse kan naturligvis
 modificeres ved tilsætning af andre materialer, der ikke
 påvirker deres gunstige egenskaber. Sådanne modifikatio-
 15 ner ligger inden for fagmandens rækkevidde.

Viskositeten af pastaerne til skabelontrykning
 ligger typisk inden for de følgende områder, målt på et
 Brookfield HBT-viskosimeter ved lav, moderat og høj for-
 skydningshastighed:

20	Forskydnings- hastighed (sek. ⁻¹)	Viskositet (Pa.s)	
	0,2	100-5000	-
		300-2000	foretrukket
25		600-1500	mest foretrukket
	4	40-400	-
		100-250	foretrukket
		140-200	mest foretrukket
30	384 [*]	7-40	-
		10-25	foretrukket
		12-18	mest foretrukket

^{*}) målt på et Brookfield HBT-viskosimeter af kegle/plade-
 -typen.

0

Den anvendte mængde bærer bestemmes af den ønskede formuleringsviskositet til slut.

Formulering og påføring.

5

Ved fremstillingen af præparatet ifølge opfindelsen blandes de partikelformige uorganiske faste stoffer med den organiske bærer og dispergeres med egnet udstyr til dannelsen af en suspension, således at der fås et præparat, hvis viskositet vil ligge i området ca. 100-250 Pa.s ved en forskydningshastighed på 4 sek.⁻¹.

10

I de følgende eksempler gennemføres formuleringen på følgende måde:

15

Bestanddelene i pastaen, minus ca. 5% organiske komponenter svarende til ca. 0,5 vægt-% af formuleringen vejes sammen i en beholder. Komponenterne blandes derefter kraftigt til dannelsen af en ensartet blanding, og denne blanding føres derefter gennem dispergeringsudstyr til opnåelse af en god dispersion af partikler. En Hegman-lære anvendes til bestemmelse af dispersionstilstanden af partiklerne i pastaen. Dette instrument består af en kanal i en stålblok, der er 25 μ m dyb ved den ene ende og skråner op til en dybde på 0 ved den anden ende. Et blad anvendes til at nedtrække pasta i hele kanalens længde. Der vil vise sig rifter i kanalen, hvor diameteren af agglomeraterne er større end kanalens dybde. En tilfredsstillende dispersion vil give et fjerde riftpunkt på typisk 10-15 μ m. Punktet, ved hvilket halvdelen af kanalen er udækket, er typisk mellem 3 og 8 μ m med en godt dispergeret pasta. En fjerde riftmåling på over 20 μ m og halvkanaalmålinger på over 10 μ m viser en dårligt dispergeret suspension.

25

30

35

De resterende 5% bestående af organiske komponenter i pastaen tilsættes derefter, og indholdet af organisk medium indstilles således, at viskositeten i færdigformuleret tilstand er mellem 140 og 200 Pa.s ved en forskydningshastighed på 4 sek.⁻¹.

0

Præparatet påføres derefter på et underlag, såsom et keramisk materiale af aluminiumoxid, sædvanligvis ved skabelontrykning, til en vådtykkelse på ca. 25-80 μm , fortrinsvis 25-60 μm og især 25-35 μm . Lederpræparaterne ifølge opfindelsen kan trykkes på underlaget ved enten anvendelse af et automatisk trykkeapparat eller et manuelt trykkeapparat på konventionel måde.

Der bruges fortrinsvis automatiske skabelonstencilmetoder, idet der anvendes skærme på 200-325 mesh. Det trykte mønster tørres derefter ved under 200°C, f.eks. 120-150°C, i ca. 5-15 minutter før brændingen. Brændingen til sintring af både den uorganiske binder og de findelte kobberpartikler udføres fortrinsvis i en båndovn under en nitrogenatmosfære med en temperaturprofil, der muliggør udbrænding af det organiske materiale ved ca. 300°C og fortætning af tykfilmen ved opvarmning til 600°C. Dette efterfølges af en cyclus med kontrolleret afkøling for at forhindre over-sintring, uønskede kemiske reaktioner ved mellemliggende temperaturer eller underlagsbrud, der kan forekomme ved for hurtig afkøling. Den samlede brændingsprocedure vil fortrinsvis strække sig over et tidsrum på ca. 1 time. med 20-25 minutter til at nå den maksimale brændingstemperatur, ca. 10 minutter ved brændingstemperaturen og ca. 20-25 minutter til afkøling. I nogle tilfælde kan samlede cyclustider på så lidt som 30 minutter anvendes.

Ved fremstillingen af modstande under anvendelse af præparaterne ifølge opfindelsen påføres modstandslaget på underlaget (sædvanligvis 96 vægt-%'s aluminiumoxid) i et passende mønster og brændes i en oxiderende atmosfære. Derefter påføres lederpræparaterne ifølge opfindelsen i et passende mønster og brændes i en ikke-oxiderende atmosfære ved en temperatur, der er lav nok til, at en omfattende reduktion af modstandsmaterialet og en vekselvirkning af kobbermetallet undgås. På denne måde udsættes de kobberholdige ledere ikke for belastningen

0 af en oxiderende atmosfære ved den høje brændingstempera-
tur.

Testprocedurer.

5 Vedhæftning.

Vedhæftningen måles ved anvendelse af en "Instron"-
-trækprøvemaskine ved en afskrælningsvinkel på 90° og en
træk hastighed på 5,1 cm/min. For-fortinnede tråde på 20
gauge fastgøres til 2,0 x 2,0 mm stykker ved neddykning
10 i 10 sekunder i et 62 Sn/36 Pb/2Ag-loddemiddel ved 220°C
eller i 63 Sn/37 Pb-loddemiddel ved 230°C , idet der an-
vendes "Alpha 611"-flusmiddel. Der gennemføres ældnings-
prøver i en "Blue M Stabil-Therm"-ovn, der holdes ved
15 150°C . Efter ældning får prøverne lov at komme i li-
gevægt i luft i flere timer, før trådene aftrækkes.

Loddelighed.

Loddelighedsprøverne gennemføres på følgende må-
de. De brændte dele neddyppes i et mildt aktivt harpiks-
20 flusmiddel, såsom "Alpha 611" og opvarmes derefter i 2-
-4 sekunder ved neddykning af kanten af den keramiske
chip i det smeltede loddemiddel. Chippen nedsænkes deref-
ter i loddemidlet i 10 sekunder, fjernes, renses og un-
dersøges. Loddeligheden bestemmes visuelt ved konstate-
25 ring af den procentiske loddemiddeldækning på den brænd-
te kobberholdige tykfilm. "Alpha 611" er et handelsnavn
for et loddeflusmiddel, der fremstilles af Alpha Metals,
Inc., Jersey City, NJ.

Opfindelsen illustreres ved de følgende eksem-
30 pler.

Eksempel 1-6.

Der fremstilles en serie på fire ledende præpara-
ter til tykfilm, idet der som primær ledende bestanddel
35 anvendes kobber, der indeholder forskellige samlede mæng-
der af kobberoxid hidrørende fra oxidbelægningen på kob-

berpartiklerne og fra tilsætning af Cu_2O . Der anvendes to forskellige kobberpulvere med følgende egenskaber:

Betegnelse	A	B
<u>Egenskaber</u>		
vægt-% under $10\text{ }\mu\text{m}$	99,9	99,9
gennemsnitlig partikelstørrelse, μm	2,2	4,0
overfladeareal, m^2/g	0,3	0,25
rumvægt (tap density), g/cm^3	4,5	4,8
vægt-% oxygen i belægning	1,0	0,1

Den uorganiske binder, der anvendes i hvert eksempel, har følgende sammensætning og egenskaber:

Betegnelse	A
<u>Sammensætning</u>	<u>vægt-%</u>
PbO	68,4
CdO	9,3
SiO_2	9,3
B_2O_3	13,0
	100,0
<u>Egenskaber</u>	
blødgøringspunkt, $^{\circ}\text{C}$	455

Det organiske medium, der anvendes i hvert eksempel, har følgende sammensætning

Betegnelse	A
<u>Sammensætning</u>	<u>vægt-%</u>
dibutylcarbitol	28,5
dibutylphthalat	51,5
tridecylphosphat	1,3
2,6-ditert.butyl-4-methylphenol	2,1
ethylcellulose	5,2
β -terpineol	11,4
	100,0

Hvert af præparaterne i serien formuleres på den ovenfor beskrevne måde og anvendes til at formulere en tykfilmleder, ligeledes på den ovenfor beskrevne måde. Hver af de brændte ledere afprøves for vedhæftning, loddelighed og ledningsevneegenskaber. Sammensætningen af de fire ledende tykfilmpræparater og egenskaberne af de deraf fremstillede ledere er anført i tabel I nedenfor.

Tabel I.

Virkning af kobberoxidindhold
på leder-egenskaber.

Eksempel nr.	1	2	3	4
Sammensætning	vægt-%			
Cu-pulver -A	86,5	-	-	77,0
-B	-	86,5	79,0	-
Cu ₂ O	-	-	7,5	9,5
Uorganisk binder	5,7	5,7	5,7	5,5
Organisk medium	7,8	7,8	7,8	8,0
	100,0	100,0	100,0	100,0
Totalt oxygen som kobberoxid, vægt-%				
	0,9	0,1	0,9	1,8
Leder-egenskaber				
Vedhæftning	høj	ringe	høj	høj
Loddelighed	god	god	god	ringe
Ledningsevne	god	god	god	nogenlunde

Resultaterne af eksempel 1 og 2 viser, at for lidt oxygen som oxid på pulveret er skadeligt for vedhæftningen. Imidlertid viser eksempel 3, at den nødvendige mængde oxygen kan tilvejebringes ved tilsætning af Cu₂O og ved hjælp af en oxidbelægning på kobberpartiklerne. Eksempel 4 viser imidlertid, at for meget oxid kan være skadeligt for loddeligheden og ledningsevnen, selv om det giver en ganske god vedhæftning. Det ses heraf, at præparatet ifølge opfindelsen ikke bør indeholde mere end 2,0 vægt-% oxygen som

0 kobberoxid, og 0,5-1,5 vægt-% er foretrukket.

Eksempel 5 og 6.

5 En yderligere serie på to ledere formuleres og afprøves på samme måde som i eksempel 1, idet der anvendes to forskellige præparater af cadmiumfri uorganisk binder. Binderne har følgende sammensætning og egenskaber:

Betegnelse	B	C
Sammensætning	vægt-%	
PbO	78,1	80,6
B ₂ O ₃	12,4	12,0
SiO ₂	5,4	6,0
Al ₂ O ₃	4,1	-
ZnO	-	1,4
	100,0	100,0

<u>Egenskaber</u>		
blødgøringspunkt,		
°C	443	430

Sammensætningen af tykfilmpræparatet og egenskaberne af lederne deraf er anført i tabel II nedenfor.

<u>Tabel II</u>				
Virkning af frittesammensætning				
på leder-egenskaber.				
Eksempel nr.		5	6	
Sammensætning		vægt-%		
Cu-pulver -A		86,5	86,5	
-B		-	-	
Cu ₂ O		-	-	
Uorganisk binder				
-B		5,7	-	
-C		-	5,7	
Organisk medium		7,8	7,8	
		100,0	100,0	

0

Tabel II (fortsat).

Totalt oxygen som		
kobberoxid, vægt-%	0,9	0,9

5

Leder-egenskaber

Vedhæftning	høj	høj
Loddelighed	god	god
Ledningsevne	god	god

10

Præparaterne ifølge eksempel 5 og 6 giver tilsvarende gode ledende egenskaber som præparaterne ifølge eksempel 1 og 4. Således synes sammensætningen af bindere af bly-borsilicattypen ikke at være kritisk, sålænge deres blødgøringspunkt er i området 300-700°C, således at der

15

Eksempel 7-10.

Der formuleres en yderligere serie af ledende tykfilmpræparater, hvori mængden af polymert materiale i formuleringen varierer fra 0,2 til 1,2 vægt-% ved justering af mængden af organisk medium. Det organiske medium består af 10 vægt-% ethylcellulose opløst i 90 vægt-% opløsningsmiddel (2,2,4-trimethylpentandiol-1,3-monoisobutytrat).

Bortset fra det anderledes organiske medium og anvendelsen af sølv i den ledende fase er præparaterne de samme som i eksempel 1, dvs. der anvendes kobberpulver A og uorganisk binder A. Sammensætningen af tykfilmpræparaterne og egenskaberne af lederne deraf er anført i tabel III nedenfor. Ved loddelighedsprøven angiver et mindre tal en forbedret loddelighed.

30

35

0

Tabel III
 Virkning af polymerindhold
 på leder-egenskaber.

5	Eksempel nr.	7	8	9	10
	Sammensætning	vægt-%			
	Cu-pulver -A	77,7	73,9	72,7	72,5
	Ag-pulver ^{*)}	6,4	6,1	6,0	6,0
	Uorganisk binder				
	-A	5,6	5,3	5,2	5,2
10	Organisk medium	10,3	14,7	16,1	16,3
	Totalt oxygen som kobberoxid, vægt-%	0,8	0,7	0,7	0,7
	Totalt polymer indhold, vægt-%	0,2	0,7	1,0	1,2
15	<u>Leder-egenskaber</u>				
	Vedhæftning (newton)				
	begyndelsesværdi	29	30	-	25
	efter ældning	22	13	-	42
20	Loddelighed	4	3	2	1

^{*)} Overfladeareal 1-1,7 m²/g.

Resultaterne i tabel III viser, at over ca. 0,5
 vægt-% polymer nedsættes vedhæftningen efter ældning
 drastisk trods det, at loddeligheden forbedres.

Eksempel 11-13.

Der formuleres endnu en serie af ledende tykfilm-
 præparater, hvori mængden af polymert materiale i formu-
 leringen varieres fra 0,56 til 0,84 vægt-% ved justering
 af mængden af organisk medium, der har følgende sammen-
 sætning:

35

0	ethylcellulose	7 vægt-%
	2,2,4-trimethyl- pentandiol-1,3- -monoisobutyrat	61 vægt-%
	dibutylphthalat	31 vægt-%
5	tridecylphosphat	<u>1</u> vægt-%
		100,0

Bortset fra det anderledes organiske medium og sølvindholdet i den ledende fase er præparaterne igen de samme som i eksempel 1. Sammensætningen af tykfilmpræparaterne og egenskaberne af lederne deraf er anført i tabel IV nedenfor.

Tabel IV

Virkning af polymerindhold
på leder-egenskaber.

15	<u>Eksempel nr.</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
	<u>Sammensætning</u>	<u>vægt-%</u>		
	Cu-pulver -A	74,8	73,4	71,7
	Ag-pulver [*]	6,2	6,1	5,9
	Uorganisk binder			
20	-A	5,4	5,3	5,1
	-B	-	-	-
	Organisk medium	13,6	15,2	17,3
	Totalt oxygen som kobberoxid, vægt-%	0,8	0,7	0,7
25	Totalt polymer- indhold	0,6	0,7	0,8
	<u>Leder-egenskaber</u>			
	Vedhæftning efter ældning (newton)	25	18	16
30	[*]) Overfladeareal 1-1,7 m ² /g.			

Eksempel 14-15.

I disse eksempler formuleres to kobberholdige tykfilmpræparater, hvori en del af det ønskede CuO-indhold inkorporeres som en komponent af den uorganiske binder.

0

Den ledende fase af kobberpulver og den uorganiske binder har følgende egenskaber:

	<u>Cu-pulver C</u>	
5	partikler under 10 μ m	99,9 vægt-%
	gennemsnitlig partikelstørrelse	3,0 μ m
	overfladeareal	0,3 m ² /g
	oxygen i overfladebelægning	0,4 vægt-%
10	<u>Uorganisk binder D</u>	
	B ₂ O ₃	46,7 vægt-%
	CuO	<u>53,3</u> vægt-%
		100,0

15

Den CuO-holdige glasfritte har et blødgøringspunkt på ca. 650°C. Ud fra det ovenfor beskrevne kobberpulver og glasfritten fremstilles to tykfilmpræparater, der er egnet til skabelontrykning, på den ovenfor beskrevne måde. Begge præparaterne skabelontrykkes på et underlag af 96 vægt-%'s aluminiumoxid, brændes og afprøves for vedhæftning, loddelighed og ledningsevne. Sammensætningen af tykfilmmaterialet og egenskaberne af de ledende lag fremstillet deraf er følgende:

25

Tabel V

Virkning af CuO-tilsætning
til uorganisk binder.

Eksempel nr.	14	15
Sammensætning	vægt-%	
30 Cu-pulver -C	86,5	86,2
Uorganisk binder		
-C	-	3,0
-D	5,7	3,0
Organisk medium	7,8	7,8
35 Totalt oxygen som kobberoxid, vægt-%	1,0	0,7

0

Tabel V (fortsat)

5

<u>Eksempel nr.</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
---------------------	-----------	-----------

Totalt polymerindhold, vægt-%	0,8	0,8
-------------------------------	-----	-----

<u>Maksimal brændings- temperatur, °C</u>	900	600
---	-----	-----

10

Leder-egenskaber

Vedhæftning	høj	høj
Loddelighed	god	god
Ledningsevne	god	god

15

Det høje blødgøringspunkt af den CuO-holdige fritte (uorganisk binder D), når den anvendes som den eneste binder i eksempel 14, kræver brænding af dette præparat ved 900°C til opnåelse af en passende flydning af binderen og binding til underlaget. Imidlertid muliggør anvendelsen af lige dele uorganisk binder C og D som illustreret i eksempel 15 brænding ved 600°C og opnåelse af en udmærket vedhæftning, loddelighed og ledningsevne af kobberfilmen.

25

De ovenfor anførte resultater viser, at CuO tilsat til glasfritten er effektivt på samme måde som CuO tilsat i partikelform til præparatet ifølge opfindelsen.

30

35

0

P A T E N T K R A V:

1. Trykkeligt tykfilm-lederpræparat, k e n d e t e g n e t ved en blanding af findelte partikler af:

5

(a) metallisk kobber indeholdende mindst 0,2 vægt-% oxygen som en kobberoxidbelægning, idet partiklerne har et størrelsesinterval på 0,5-10 μm , en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1-5 μm og et overflade/vægt-forhold på mindre end 1 m^2/g

10

(b) kobberoxid med et størrelsesinterval på 0,1-10 μm og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 0,5-5 μm , idet vægtforholdet mellem kobberoxidpartikler og oxidbelagte kobbermetalpartikler er fra 0 til 0,15,

15

(c) en uorganisk binder med et blødgøringspunkt på 300-700°C, et størrelsesinterval på 1-15 μm og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 1-5 μm , idet vægtforholdet mellem kobberoxid i binderen og kobberoxid på kobbermetalpartiklerne er fra 0 til 0,5,

det hele dispergeret i

20

(d) et organisk medium indeholdende harpiks i en mængde på ikke mere end 1,0 vægt-%, beregnet på det samlede præparat, idet den samlede mængde kobberoxid fra (a), (b) og (c) ikke er mere end 15 vægt-% af det totale kobbermetal og kobberoxid i (a).

25

2. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det totale kobberoxidindhold fra (a), (b) og (c) er 4-10 vægt-%.

3. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alt kobberoxid kommer fra oxidbelægningen på kobberpartiklerne.

30

4. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem oxygen tilsat som kobberoxid og kobberoxid på kobbermetalpartiklerne er fra 0,2 til 0,5.

35

5. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at vægtforholdet mellem kobberoxid i den uorganiske

0

binder og kobberoxid på kobbermetalpartiklerne er fra 0,2 til 0,5.

6. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de dispergerede faste stoffer udgør 70-90 vægt-% og det organiske medium udgør 30-10 vægt-% af det totale præparat.

7. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den uorganiske binder er et bly-borsilicatglas.

8. Præparat ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at glasset indeholder mindre end 20 vægt-% B_2O_3 .

9. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder 1-50 vægt-% findelte partikler af sølvmetal, beregnet på kobber.

10. Præparat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det indeholder eutektiske andele af kobber- og sølvpartikler.

11. Fremgangsmåde til fremstilling af en termineret modstand, k e n d e t e g n e t ved

- (1) påføring på et keramisk underlag af et lag af tyk-filmmodstandspasta indeholdende en blanding af findelte partikler af modstandsmateriale og uorganisk binder dispergeret i organisk medium,
- (2) brænding af laget af modstandspasta i en oxiderende atmosfære til forflygtigelse af det organiske medium og flydende-fase-sintring af den uorganiske binder,
- (3) påføring på det brændte modstandslag af et mønster af et lag af lederpræparatet ifølge krav 1-10, og
- (4) brænding af mønsteret af lederlaget i en ikke-oxiderende atmosfære til forflygtigelse af det organiske medium, sønderdeling af kobberoxidet og sintring af den uorganiske binder og kobber.

35