



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

205948

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
H 01 B 3/08

(22) Přihlášeno 18 05 79

(21) (PV 3457-79)

(40) Zveřejněno 29 08 80

(45) Vydáno 02 05 84

(75)
Autor vynálezu

KUŽEL RADOMÍR RNDr. CSc., Praha
BROUKAL JOSEF ing. CSc., Hradec Králové,
BURŠA JOSEF ing., Lanškroun,
HÖSCHL PAVEL RNDr. CSc., Praha a
ŘEHÁK BOHUSLAV ing., Česká Třebová

(54) Způsob výroby tlustovrstvých resistorů z kademnatého skla a kysličníku kademnatého

Vynález se týká způsobu výroby tlustovrstvých resistorů z kademnatého skla a kysličníku kademnatého.

Stabilní tlustovrstvé resistory pro mikroelektroniku se vyrábějí většinou z jemně mletých složek obsahujících olovnatá skla s vysokým obsahem kysličníku olovnatého a sloučenin drahých kovů: platiny, paladia, ruthenia, zlata apod. Vlastnosti takto připravených resistorů plně vyhovují pro hromadné použití pro mikroelektroniku, avšak vlastní směs pro sítotiskovou pastu je velmi drahá s ohledem na obsah drahých kovů. Dosud nebyla plně vyřešena výroba tlustovrstvých resistorů na bázi levných kovů nebo polovodičů, případně při použití minimálního přídatku drahých kovů. Při hromadném použití levných kovů jsou předpoklady podstatně snížit jak cenu potřebných sítotiskových past, tak i ušetřit drahé kovy. Základním problémem, který nebyl dosud uspokojivě vyřešen, je výběr a příprava vhodného skla a polovodivé sloučeniny. Dále je nutno vyřešit vhodný způsob výroby levného tlustovrstvé-

ho resistoru pro hromadnou výrobu hybridních integrovaných obvodů pro mikroelektroniku.

Tuto problematiku řeší podle vynálezu způsob výroby tlustovrstvých resistorů z kademnatého skla a kysličníku kademnatého. Jeho podstata spočívá v tom, že se odporová pasta, jejíž pevná složka, tvořící 30 až 95 % hmotnosti této pasty, je tvořena směsí, obsahující 30 až 98 % hmotnosti jemně rozemletého skla, smíšeného v molárním poměru z 5 až 60 % kysličníku olovnatého PbO , 1 až 50 % kysličníku boritého B_2O_3 , 2 až 60 % kysličníku kademnatého CdO , 1 až 50 % kysličníku barnetého BaO a stopového množství až 5 % kysličníku měďnatého CuO a/nebo stopového množství až 10 % kysličníku hlinitého Al_2O_3 a/nebo stopového množství až 10 % kysličníku sodného Na_2O a/nebo stopového množství až 10 % kysličníku vizmutitého Bi_2O_3 a/nebo stopového množství až 10 % kysličníku křemičitého SiO_2 , a dále 1 až 60 % hmotnosti práškového kysličníku kademnatého CdO , a jejíž

zbytek, tj. 5 až 70 % celkové hmotnosti pasty, tvoří vhodné sítotiskové médium, nanese sítotiskovou technikou na podložku a po vysušení při teplotě 20 až 200 °C se vypálí při teplotě v oblasti 500 až 850 °C. Dále je možno do pevné složky odporové pasty přidat alespoň jednu sloučeninu ruthenia ve formě jemného prášku v množství 0,1, až 15 % celkové hmotnosti pevné složky odporové pasty. Podle dalšího významu je možno zhotovené tlustovrstvé resistory ještě dodatečně zahřívát při teplotě 160 až 450 °C po dobu 5 minut až 30 hodin. Konečně podle posledního významu vynálezu je možno sklo před smíšením s práškovým kysličníkem kademnatým CdO a alespoň jednou sloučeninou ruthenia ve formě jemného prášku přetavit při teplotě od 550 do 680 °C a ve vakuu.

Způsob podle vynálezu umožňuje vhodný způsob výroby levného tlustovrstvého resistoru pro hromadnou výrobu zejména tím, že při vlastním stavování uvedených směsí na podložce dochází k částečnému rozpouštění vodivých částic — kysličníku kademnatého — v kademnatém skle a tím i k jejich lepšímu propojování do elektricky vodivých řetězců. Rovněž příměsi sloučenin ruthenia přispívají u některých odporových hmot k tvorbě výhodných vodivých oblastí v tlustovrstvých resistorech.

Způsob podle vynálezu je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Skleněná fritra o molárním složení 30 % kysličníku olovnatého PbO, 15,5 % kysličníku barnatého BaO, 26 % kysličníku kademnatého CdO, 23 % kysličníku boritého B₂O₃, 5 % kysličníku sodného Na₂O a 0,5 % kysličníku vizmutitého Bi₂O₃ se rozdrtí a roze-mele na částice o rozměru pod 10 μm. Tento prášek se smísí s práškovým kysličníkem kademnatým CdO o rozměrech částic pod 5 μm. Hmotnostní poměr obou složek je 70 % mletého skla a 30 % kysličníku kademnatého CdO.

Připravená směs obou prášků se dobře smísí se sítotiskovým médiem, které obsahuje 10 % hmotnosti ethylcelulosy a 90 % hmotnosti terpeneolu na odporovou pastu obsahující 70 % hmotnosti práškové směsi a 30 % hmotnosti media.

Odporová pasta se nanese na keramické

korundové destičky, opatřené stříbrnými nebo zlatými elektrodami. Nanášení se provádí sítotiskovou technikou. Nanesené vrstvy na keramické destičce se po vysušení na teplotě 150 °C po dobu 5 až 10 minut vypálí na teplotě 700 °C po dobu 10 minut. Vypálené odporové vrstvy o rozměrech 4×2 mm a tloušťce kolem 10 μm mají elektrický odpor 4 kΩ ± 10 %. Pro zvýšení teplotní stability odporu se vrstvy dodatečně temperují při teplotě 220 °C po dobu 2 až 5 hodin. Teplotní součinitel odporu vrstev je $-500 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ a změna odporu za dobu 1 000 hodin při teplotě 120 °C je +0,5 %.

Příklad 2

Skleněná fritra o molárním složení 20 % kysličníku olovnatého PbO, 25 % kysličníku boritého B₂O₃, 35 % kysličníku kademnatého CdO, 16,5 % kysličníku barnatého BaO, 0,5 % kysličníku vizmutitého Bi₂O₃, 1,5 % kysličníku křemičitého SiO₂, 1,5 % kysličníku hlinitého Al₂O₃ se rozdrtí a umele na částice o rozměrech pod 10 μm. Tato skleněná fritra se smísí s práškovým kysličníkem kademnatým CdO o rozměrech částic pod 5 μm a s práškovým dirutheničitanem diolovnatým Pb₂Ru₂O₆ o rozměrech částic pod 1 μm. Hmotnostní poměr uvedených složek je 80 % mletého skla, 16 % kysličníku kademnatého CdO a 4 % dirutheničitanu diolovnatého Pb₂Ru₂O₆.

Připravená směs těchto prášků se dobře smísí se sítotiskovým médiem, které obsahuje 10 % hmotnosti ethylcelulosy a 90 % hmotnosti terpeneolu, na odporovou pastu obsahující 66 % hmotnosti práškové směsi a 34 % hmotnosti media. Odporová pasta se nanese na keramické korundové destičky opatřené stříbrnými nebo zlatými elektrodami. Nanášení se provádí sítotiskovou technikou. Nanesené vrstvy na keramických destičkách se po vysušení na teplotě 150 °C po dobu 5 až 10 minut vypálí na teplotě 700 °C po dobu 15 minut. Vypálené vrstvy o rozměrech 4×2 mm a tloušťce 10 μm mají hodnotu elektrického odporu 20 kΩ ± 10 %, teplotní součinitel odporu je $-4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Příklad 3

Skleněná fritra o složení uvedeném v příkladu 2 se smísí s práškovým kysličníkem kademnatým CdO o rozměrech částic pod

5 μm a s práškovým kysličníkem rutheničitým RuO_2 o rozměrech částic pod 0,2 μm . Hmotnostní poměr uvedených složek je 80 % mletého skla, 15 % kysličníku kademnatého CdO a 5 % kysličníku rutheničitého RuO_2 . Příprava odporové pasty a natištění odporových vrstev se provede stejným způsobem jako v příkladě 2. Vysušené vrstvy se vypálí na teplotě 720 °C po dobu 15 minut. Vypálené vrstvy o rozměrech 4×2 mm a tloušťce 10 μm mají hodnotu elektrického odporu $500 \Omega \pm 10 \%$, teplotní součinitel odporu je $+40 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Příklad 4

Skleněná fritá o molárním složení 20 % kysličníku olovnatého PbO , 25 % kysličníku boritého B_2O_3 , 35 % kysličníku kademnatého CdO , 16,5 % kysličníku barnatého BaO , 3 % kysličníku sodného Na_2O a 0,5 % kysličníku vizmutitého Bi_2O_3 se rozdrtí a umele na částice o rozměru pod 10 μm . Toto umleté sklo se smísí s práškovým kysličníkem kademnatým CdO o rozměrech částic pod 5 μm a práškovým dirutheničitanem divizmutitým $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o rozměrech částic pod 0,2 μm . Hmotnostní poměr uvedených složek je 80 % mletého skla, 15,4 % kysličníku kademnatého CdO a 4,6 % dirutheničitanu divizmutitého $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Příprava odporové pasty a odporových vrstev se provede způsobem popsáním v příkladě 2. Vysušené vrstvy se vypálí při teplotě 730 °C po dobu 15 minut. Vypálené vrstvy o rozměrech 4×2 mm a tloušťce 10 μm mají hodnotu elektrického odporu $5 \text{ k}\Omega \pm 10 \%$, teplotní součinitel odporu je $-50 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, změna odporu při teplotě 120 °C za dobu 1000 hodin je to +50 %.

Příklad 5

Skleněná fritá o složení uvedeném v příkladu 2 se přetaví při teplotě 600 °C a ve vakuu při tlaku zbytkových plynů 1,3 Pa po dobu 15 minut. Po rozemletí přetaveného skla na částice o rozměrech pod 10 μm se připraví odporová pasta s poměrem jednotlivých složek podle příkladu 1. Nanesené a vysušené vrstvy se vypálí při teplotě 700 °C po dobu 10 minut. Vypálené odporové vrstvy o rozměrech 4×2 milimetry a tloušťce kolem 10 μm mají elektric-

ký odpor $20 \text{ k}\Omega \pm 10 \%$ a teplotní součinitel $-500 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Takto připravené resistory jsou stabilní až do teplot nejméně 640 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby tlustovrstvých resistorů z kademnatého skla a kysličníku kademnatého vyznačený tím, že se odporová pasta, jejíž pevná složka, tvořící 30 až 95 % hmotnosti této pasty, je tvořena směsí, obsahující 30 až 98 % hmotnosti jemně rozemletého skla, zahrnujícího v molární koncentraci 5 až 60 % kysličníku olovnatého PbO , 1 až 50 % kysličníku boritého B_2O_3 , 2 až 60 % kysličníku kademnatého CdO , 1 až 50 % kysličníku barnatého BaO a alespoň jeden ze skupiny kysličníků zahrnující kysličník měďnatý, hlinitý, sodný, vizmutitý a křemičitý v molární koncentraci stopy až 5 % kysličníku měďnatého CuO , stopy až 10 % kysličníku hlinitého Al_2O_3 , stopy až 10 % kysličníku sodného Na_2O , stopy až 10 % kysličníku vizmutitého Bi_2O_3 a stopy až 10 % kysličníku křemičitého SiO_2 , a dále obsahující 1 až 60 % hmotnosti práškového kysličníku kademnatého CdO , a jejíž zbytek, tj. 5 až 70 % hmotnosti pasty, tvoří sítotiskové médium, nanese sítotiskovou technikou na podložku a po vysušení při teplotě 20 až 200 °C se vypálí při teplotě v oblasti 500 až 850 °C.

2. Způsob výroby tlustovrstvých resistorů podle bodu 1 vyznačený tím, že se ke směsi rozemletého skla a kysličníku kademnatého CdO přidá alespoň jedna sloučenina ruthenia ve formě jemného prášku v množství 0,1 až 15 % celkové hmotnosti pevné složky odporové pasty.

3. Způsob výroby tlustovrstvých resistorů podle bodu 1 vyznačený tím, že se zhotovené tlustovrstvé resistory ještě dodatečně zahřívají při teplotě 160 až 450 °C po dobu 5 minut až 30 hodin.

4. Způsob výroby tlustovrstvých resistorů podle bodů 1 a 2 vyznačený tím, že se sklo před smísením s práškovým kysličníkem kademnatým CdO a alespoň jednou sloučeninou ruthenia ve formě jemného prášku přetaví při teplotě od 550 do 680 °C a ve vakuu.