

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TÅSTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT



(11) 159347 B

(21) Patentansøgning nr.: 0273/84

(51) Int.Cl.⁵ H 01 C 17/06

(22) Indleveringsdag: 20 jan 1984

(41) Alm. tilgængelig: 22 jul 1984

(44) Fremlagt: 01 okt 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 21 jan 1983 US 460059

(71) Ansøger: E.I. DU *PONT DE NEMOURS AND COMPANY; 1007 Market Street; Wilmington; Delaware 19898, US

(72) Opfinder: Jacob *Hormadaly; US

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

(54) **Pletmodstandsdygtigt, trykbart tykfilm-modstandsmateriale på rutheniumoxid-basis samt modstand fremstillet under anvendelse af materialet**

(56) Fremdragne publikationer

DE off. g. skrift nr. 1640561, 2935421

(57) Sammendrag:

273-84

Et mod pletdannelse og misfarvning bestandigt, trykbart tykfilm-modstandsmateriale består i det væsentlige af en blanding af findelte partikler af:

- (a) 5-75 vægt-% af en rutheniumoxid-baseret forbindelse,
- (b) 5-50 vægt-% af en oxygenholdig ikke-alkali-metalforbindelse, der er termisk stabil under 150°C, men som vil sønderdeles under frigørelse af oxygen derfra ved brænding i luft af materialet ved 150-1200°C, idet molforholdet mellem (a) og (b) er mindst 0,1, og
- (c) 5-20 vægt-% uorganisk bindemiddel, dispergeret i
- (d) 5-45 vægt-% organisk medium.

En modstand, der fremstilles ved anvendelse af materialet, omfatter et mønster af et tyndt lag af en dispersion af materialet, der er blevet tørret og brændt i en oxiderende atmosfære til termisk sønderdeling af den oxygenholdige ikke-alkali-metalforbindelse, fordampning af det organiske medium og sintring i flydende fase af det uorganiske bindemiddel.

DK 159347 B

0

Opfindelsen angår et pletmodstandsdygtigt, trykbart tykfilm-modstandsmateriale på rutheniumoxid-basis samt en modstand fremstillet under anvendelse af materialet.

5 Tykfilm-materialer er blandinger af metal-, glas- og/eller keramiske pulvere dispergeret i et organisk medium. Disse materialer, der påføres ikke-ledende underlag til dannelse af ledende, resistive eller isolerende film, anvendes i et udstrakt antal elektroniske og lette elektriske komponenter.

10 Egenskaberne af individuelle tykfilm-materialer afhænger af de specifikke bestanddele, af hvilke materialerne udgøres. De fleste tykfilm-materialer indeholder tre hovedkomponenter. Den ledende fase bestemmer de elektriske egenskaber og har indflydelse på den færdige films mekaniske egenskaber. Bindemidlet, der sædvanligvis er et glas og/eller et
15 krystallinsk oxid, holder tykfilmen sammen og binder den til underlaget. Det organiske medium (bæreren) er dispergeringsmediet, som influerer på materialets anvendelseskarakteristika og navnlig dets rheologi.

20 Høj stabilitet og lav processensitivitet er kritiske krav til tykfilm-modstandsmaterialer til anvendelse i mikrokredsløb. I særdeleshed er det nødvendigt, at resistiviteten (R_{av}) af filmene er stabil over et bredt temperaturområde. Den termiske modstandskoefficient (Thermal Coefficient of Resistance, TCR) er således en kritisk variabel i enhver tykfilm-modstandsmateriale. Eftersom tykfilm-modstandsmaterialerne omfatter en funktionel eller ledende fase og en permanent bindemiddelfase, påvirker egenskaberne af den ledende fase og af bindemiddelfasen og deres interaktioner med hver-
25 andre og med underlaget både resistiviteten og TCR.

30 Funktionelle faser baseret på rutheniums kemiske forhold udgør kernen i konventionelle tykfilm-modstandsmaterialer.

Rutheniumforbindelser baseret på pyrochlorfamilien
35 har en kubisk struktur med hvert rutheniumatom omgivet af seks oxygenatomer, der danner et oktaeder. Hvert oxygenatom

0 er fælles med et andet oktaeder til dannelse af et tredimen-
sionalt netværk med Ru_2O_6 -støkiometri. De åbne arealer inden
i dette netværk er optaget af store kationer og yderligere
anioner. Et stort omfang af substitution er muligt i dette se-
5 kundære gitter, hvilket medfører en høj grad af kemisk flek-
sibilitet. Pyrochlorstrukturen med den almene formel $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{6-7}$
er en sådan fleksibel struktur. Pyrochlorer, der opfører sig
som metaller, halvledere eller isolatorer, kan fås ved kon-
trolleret substitution i tilgængelige krystallografiske posi-
10 tioner. Mange gængse pyrochlor-baserede tykfilmmodstande in-
deholder $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ som den funktionelle fase.

Rutheniumdioxid anvendes også som den ledende fase i
tykfilm-modstandsmaterialer. Dets rutil-krystalstruktur min-
der om strukturen af pyrochlorer derved, at hvert ruthenium-
15 atom er omgivet af seks ækvivalente oxygenatomer, der dan-
ner et oktaeder. I rutilstrukturen er hvert oxygenatom imid-
lertid fælles for tre oktaedre. Dette resulterer i et kom-
plekst tredimensionalt netværk, i hvilket den kemiske substi-
tution - i modsætning til pyrochlor-tilfældet - er meget be-
20 grænset.

Det er et problem med ruthenium-holdige modstande, at
omend de er overlegne med hensyn til elektriske egenskaber
ved sammenligning med andre materialer, har de ikke desto min-
dre tendens til at forårsage dannelse af pletter eller mis-
25 farvninger på de ledende metalafslutninger, sammen med hvil-
ke de anvendes. I særdeleshed har det vist sig, at når sådan-
ne modstande indeholder signifikante mængder af ruthenium,
f.eks. 5% eller mere, beregnet på basis af faste stoffer, plet-
tes eller misfarves de forbundne ledende afslutningslag af
30 modstanden ofte med en mørk, sort remanens, der gør det van-
skeligt at lodde afslutningen effektivt.

Opfindelsen angår således på rutheniumoxid baserede
tykfilm-modstandsmaterialer, der ikke medfører det ovenfor
beskrevne pletdannelse- eller misfarvningsfænomen. Primært
35 angår opfindelsen således et trykbart, dvs. til trykning egnet

0

tykfilm-modstandsmateriale på rutheniumoxid-basis, hvilket materiale er ejendommeligt ved, at det i det væsentlige består af en blanding af findelte partikler af:

- (a) 5-75 vægt-% af en rutheniumoxid-baseret forbindelse,
- 5 (b) 5-50 vægt-% af en oxygenholdig, ikke-alkalimetalforbindelse, dog ikke en sølvforbindelse, der er termisk stabil under 150°C , men som vil sønderdeles under frigivelse af oxygen derfra ved brænding i luft af materialet ved $150-1200^{\circ}\text{C}$, idet vægtforholdet (molforholdet) mellem
- 10 (a) og (b) er mindst 0,1, og
- (c) 5-20 vægt-% uorganisk bindemiddel, dispergeret i
- (d) 5-45 vægt-% organisk medium.

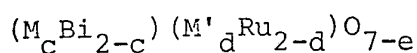
Opfindelsen angår tillige en modstand, der er ejendommelig ved, at den omfatter et mønster af et tyndt lag af en dispersion af et af de ovennævnte materialer eller blandinger deraf, der er blevet tørret og brændt i en oxiderende atmosfære til fremkaldelse af termisk sønderdeling af den oxygenholdige ikke-alkalimetalforbindelse, fordampning af det organiske medium og sintring i flydende fase af det uorganiske bindemiddel.

20

A. Rutheniumbestanddel.

Opfindelsen angår modstandsmaterialer, i hvilke den principielle ledende fase er baseret på rutheniumoxid. I de foreliggende kendte, på rutheniumoxid baserede modstande er der tale om RuO_2 og rutheniumforbindelser svarende til formelen

25



30

i hvilken

M er mindst et medlem af gruppen bestående af yttrium, thallium, indium, cadmium, bly og de sjældne jordarters metaller med atomnummer 57-71 inklusive,

35

M' er mindst et af metallerne platin, titan, chrom, rhodium og antimon,

c er et tal i området fra 0 til 2,

d er et tal i området fra 0 til ca. 0,5, idet d er et tal i området fra 0 til 1, når M' er rhodium eller mere end et af metallerne platin og titan, og

0

e er et tal i området fra 0 til 1 og svarer mindst til ca. $c/2$, når M er divalent bly eller cadmium.

5

Disse forbindelser og deres fremstilling er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.583.931 (Bouchard) samt i tysk offentliggørelsesskrift nr. 1.816.105.

10

Partikelstørrelsen af de ovenfor beskrevne rutheniumholdige materialer er ikke snævert kritisk med hensyn til deres tekniske effektivitet i forbindelse med opfindelsen. De bør dog naturligvis have en størrelse, der er passende i forbindelse med den måde, på hvilken de anvendes, nemlig almindeligvis ved "screen printing", og i forbindelse med brændingsbetingelserne. Metalpartiklerne bør således ikke være større end $10\text{ }\mu\text{m}$ og fortrinsvis under ca. $5\text{ }\mu\text{m}$. Som et praktisk forhold kan det nævnes, at den tilgængelige partikelstørrelse af metallerne er så lille som $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Det foretrækkes, at rutheniumbestanddelen har et gennemsnitligt overfladeareal på mindst $5\text{ m}^2/\text{g}$, fortrinsvis mindst $8\text{ m}^2/\text{g}$.

15

20

Foretrukne rutheniumforbindelser omfatter $\text{BiPbRu}_{2,5}\text{O}_{6,5}$, $\text{Bi}_{0,2}\text{Pb}_{1,8}\text{Ru}_2\text{O}_{6,1}$, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ og RuO_2 . Desuden er precursors for RuO_2 , dvs. rutheniumforbindelser, der ved brænding vil danne RuO_2 , egnede til anvendelse i forbindelse med opfindelsen, og dette gælder også blandinger af vilkårlige af disse materialer. Eksempler på egnede ikke-pyrochlor- RuO_2 -precursors er rutheniummetal, ruthenium-resinater, BaRuO_3 , Ba_2RuO_4 , CaRuO_3 , Co_2RuO_4 , LaRuO_3 og Li_2RuO_3 .

25

Materialet kan indeholde 5-75 vægt-% af den på ruthenium baserede bestanddel, og det foretrækkes, at det indeholder 10-60 vægt-%.

B. Oxygenholdig forbindelse.

30

De oxygenholdige forbindelser, der er effektive i det her omhandlede materiale, er oxygenholdige ikke-alkalimetalforbindelser, dog ikke sølvforbindelser, som, når materialerne indeholdende dem opvarmes, i det væsentlige sønderdeles og afgiver oxygen. Det er imidlertid vigtigt, at forbindelserne ikke sønderdeles alt for let, således at dette ikke sker ved

35

0

de moderat forhøjede temperaturer, der normalt er forbundet med den grundige blanding, der er nødvendig til materialefremstillingen. Af denne grund skal de oxygenholdige forbindelser, når de blandes med andre bestanddele af materialerne, være termisk stabile op til mindst ca. 150°C. De oxygenholdige forbindelser må imidlertid på den anden side ikke være alt for ildfaste. Dette betyder, at de skal sønderdeles let ved temperaturer over 150°C, men ikke må kræve en temperatur højere end sintringstemperaturen for det organiske bindemiddel, sammen med hvilket de anvendes. Det er vigtigt at bemærke, at den termiske sønderdelingstemperatur for den oxygenholdige forbindelse som sådan kan være væsentligt forskellig (sædvanligvis lavere), når forbindelsen er blandet med de andre bestanddele af det omhandlede materiale. De ovenfor beskrevne termiske sønderdelingskriterier er således baseret på formuleret materiale, dvs. sønderdeling i nærværelse af findelte partikler af rutheniumholdig forbindelse, organisk bindemiddel og uorganisk medium.

Egnede typer af oxygenholdige forbindelser er ædelmetalloxider, tri- og tetravalente oxider af uædle metaller, og chromater, herunder di- og polychromater, af uædle metaller, f.eks. Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta og W. Metalbestanddelen i den oxygenholdige forbindelse menes ikke at være kritisk, blot (1) metallet ikke er et alkalimetal, idet sølv er udelukket, (2) at forbindelsen, når den formuleres, sønderdeles termisk ved en temperatur, der ikke er lavere end 150°C og ikke er højere end sintringstemperaturen for det glas, den anvendes sammen med, og (3), at forbindelsen sønderdeles termisk under frigivelse af oxygen derfra. Det foretrækkes, at den formulerede oxygenholdige forbindelse sønderdeles termisk i området fra 200 til 800°C, fortrinsvis fra 200 til 400°C.

Egnede materialer omfatter CoCrO_4 , Pb_3O_4 , PbO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ og KMnO_4 . Blandt disse har CoCrO_4 vist sig mest effektiv. CrO_3 er imidlertid ikke effektivt til opfindelsens formål af den grund, at det sønderdeles ved for lav

0

en temperatur, når det formuleres i materialet ifølge opfindelsen (dets sønderdelingstemperatur er i sig selv ca. 197°C).

5 Mængden af oxygenholdig forbindelse i de her omhandlede, formulerede dispersioner kan variere fra så lidt som 5 vægt-% til så meget som 50 vægt-%, og den udgør fortrinsvis 10-40 vægt-%. Skønt mængden af den oxygenholdige forbindelse ikke er stærkt kritisk, foretrækkes det ikke desto mindre at relatere mængden af den oxygenholdige forbindelse
10 til mængden af den på rutheniumoxid baserede forbindelse. Det har specielt vist sig, at vægtforholdet for oxygenholdig forbindelse bør være mindst ca. 0,1 og fortrinsvis 0,15 eller endog 0,2. Der kan anvendes større mængder. Når imidlertid mængden af oxygenholdig forbindelse forøges, forøges mængden
15 af ledende fase tilsvarende, modstanden formindskes herved, og varm-TCR-værdien kan blive mere negativ.

Ligesom det er tilfældet for ruthenat-bestanddelen ifølge opfindelsen, er partikelstørrelsen af det oxygenholdige materiale ikke stærkt kritisk, men bør være af en størrelse, der er passende i forhold til den måde, på hvilken materialet anvendes eller påføres.
20 C. Uorganisk bindemiddel.

Den glasfritte, der anvendes i det her omhandlede referencemateriale, kan have en vilkårlig kendt sammensætning med
25 en smeltetemperatur over den termiske sønderdelingstemperatur for den i formulering foreliggende oxygenholdige forbindelse. De glasfritter, der mest fortrinsvis anvendes, er borsilica-fritter, såsom bly-borsilicat-fritte, bismuth-, cadmium-, barium-, calcium- eller andre jordalkalimetall-borsilicat-fritter.
30 Fremstillingen af sådanne glasfritter er velkendt og består f.eks. i sammensmeltning af bestanddelene af glasset i form af oxiderne af bestanddelene og udhældning af sådanne smeltede materialer i vand til dannelse af fritterne. Batch-bestanddelene kan naturligvis være vilkårlige forbindelser,
35 der giver de ønskede oxider under de sædvanlige betingelser

0

for frittefremstilling. Eksempelvis fås boroxid ud fra borsyre, siliciumdioxid fås ud fra flint, og bariumoxid fås ud fra bariumcarbonat. Glasset formales fortrinsvis i en kuglemølle med vand til formindskelse af partikelstørrelsen for fritten og til opnåelse af en fritte med i det væsentlige ensartet størrelse.

10 Glasserne fremstilles ved anvendelse af konventionel glasfremstillingsteknik, dvs. ved blanding af de ønskede bestanddele i de ønskede forhold og opvarmning af blandingen til dannelselse af en smelte. Som det er velkendt, udføres opvarmningen til en spidstemperatur og i et sådant tidsrum, at smelten bliver fuldstændigt flydende og homogen. I det her omhandlede tilfælde forblendes bestanddelene ved rystning i en polyethylenbeholder med plastkugler og smeltes 15 derpå i en platindigel ved den ønskede temperatur. Smelten opvarmes til spidstemperaturen i et tidsrum på 1 til 1 1/2 time. Smelten udhældes derpå i koldt vand. Vandets maksimale temperatur under bratkølingen holdes så lav som muligt ved forøgelse af rumfanget af vand i forhold til rumfanget af smelten. Efter adskillelse af den rå fritte fra vand befries fritten for resterende vand ved tørring i luft eller ved fortrængning af vandet ved skylning med methanol. Den rå fritte kuglemølleformales derpå i 3-5 timer i aluminiumoxid-beholdere under anvendelse af kugler af aluminiumoxid. Aluminiumoxid, som optages af materialerne, er - såfremt der overhovedet optages noget - ikke inden for den iagttagelige grænse 25 som målt ved røntgenstrålediffraktionsanalyse.

Efter udtømmning af den formalede fritteopslætning fra møllen fjernes overskud af opløsningsmiddel ved dekantering, og frittepulveret lufttørres ved stuetemperatur. Det tørrede pulver sigtes derefter gennem en 325 mesh-sigte til fjernelse af eventuelt større partikler.

35 Frittens to hovedfunktioner er følgende: (1) den hjælper med til sintring i den flydende fase af de uorganiske, krystallinske, partikelformige materialer, og (2) den danner

0

ikke-krystallinske (amorfe) eller krystallinske materialer ved afglasning under opvarmnings-afkølings-cyklen (brændingscyklen) ved fremstillingen af tykfilm-modstande. Denne afglasningsproces kan give enten en enkelt krystallinsk fase, der har den samme sammensætning som det ikke-krystallinske (glasagtige) precursor-materiale, eller flere krystallinske faser med sammensætninger forskellige fra sammensætningen af det glasagtige precursor-materiale.

5

D. Organisk medium.

10

De uorganiske partikler blandes med et i det væsentlige indifferent flydende medium (bærer) ved mekanisk blanding, f.eks. på en valsemølle, til dannelse af et pastalignende materiale, der har konsistens og rheologi egnet til "screen printing". Dette materiale trykkes som en "tykfilm" på konventionelle underlag på den konventionelle måde.

15

20

Enhver indifferent væske kan anvendes som medium. Forskellige organiske væsker, med eller uden fortykkelses- og/eller stabiliseringsmidler og/eller andre gængse additiver, kan anvendes som medium. Eksempler på organiske væsker, der kan anvendes, er de aliphatiske alkoholer, estere af sådanne alkoholer, f.eks. acetater og propionater, terpener såsom fyrrenåleolie, eller terpeneol, opløsninger af harpikser såsom polymethacrylaterne af lavere alkoholer, og opløsninger af ethylcellulose i opløsningsmidler såsom fyrrenåleolie, monobutyletheren af ethylenglycol-monoacetat. Et foretrukket medium er baseret på ethylcellulose og beta-terpeneol. Mediet kan indeholde flygtige væsker til fremme af hurtig hærkning efter påføring på underlaget.

25

30

Forholdet mellem medium og faste stoffer i dispersionerne kan variere betydeligt og afhænger af den måde, på hvilken dispersionen påføres og af arten af det anvendte medium. Normalt vil dispersionerne til opnåelse af god dækkeevne indeholde komplementært 60-90% faste stoffer og 40-10% medium. De her omhandlede materialer kan naturligvis modificeres ved tilsætning af andre materialer, der ikke påvirker det omhand-

35

0

lede materiales karakteristika. En sådan formulering er velkendt i teknikken.

Pastaerne fremstilles bekvemt på en trevalsemølle. Pastaernes viskositet ligger typisk i de følgende områder ved måling på et Brookfield-HBT-viskosimeter ved lave, moderate og høje forskydningsgrader:

	<u>Forskydning</u> (Sek. ⁻¹)	<u>Viskositet</u> (Pa.S)	
10	0,2	100-5000	-
		300-2000	foretrukken
		600-1500	mest foretrukken
	4	40-400	-
15		100-250	foretrukken
		140-200	mest foretrukken
	384	7-40	-
		10-25	foretrukken
20		12-18	mest foretrukken

Den anvendte mængde medium bestemmes af den endelige ønskede viskositet af formuleringen.

25 Formulering og påføring

Ved fremstillingen af materialet ifølge opfindelsen blandes de partikelformige faste stoffer med den organiske bærer og dispergeres med egnet udstyr, f.eks. en trevalsemølle, til dannelsen af en suspension, hvorved der fås et materiale, for hvilket viskositeten vil ligge i området fra ca. 100 til ca. 150 Pascal-sekunder ved en forskydningsgrad på 4 sek.⁻¹.

I det følgende eksempel udføres formuleringen på følgende måde:

35 Pastaens bestanddele, med undtagelse af ca. 5% organiske bestanddele, der svarer til ca. 5 vægt-%, afvejes sam-

0 men i en beholder. Bestanddelene blandes derefter kraftigt til dannelsen af en ensartet blanding, hvorpå blandingen føres gennem et dispergeringsapparat, f.eks. en trevalsemølle, til opnåelse af en god dispersion af partiklerne. Der anvendes et Hegman-måleinstrument til bestemmelse af dispersions-
5 tilstanden af partiklerne i pastaen. Dette instrument består af en kanal i en blok af stål, hvilken kanal er 25 μm dyb ved den ene ende og er tilspidset til en dybde på 0 ved den anden ende. Der anvendes et blad til at trække pasta ned langs kanalens længde. Der vil fremkomme ridser i kanalen, når agglomeraternes diameter er større end kanal dybden. En tilfredsstillende dispersion vil give et fjerde ridsepunkt typisk ved
10 10-1 μm . Det punkt, ved hvilket halvdelen af kanalen er udækket med en godt dispergeret pasta, ligger typisk ved mellem 3 og 8 μm . En måling af den fjerde ridse ved mindre end 20 μm og halv-kanal-målinger ved mindre end 10 μm indikerer en dårligt dispergeret suspension.

De resterende 5% bestående af organiske bestanddele af pastaen tilsættes derefter, og harpiksinholdet reguleres således, at viskositeten efter færdigformulering kommer til at
20 ligge mellem 140 og 200 Pa.S ved en forskydningsgrad på 4 sek.⁻¹.

Materialet påføres derpå et underlag, f.eks. et keramisk aluminiumoxidmateriale, sædvanligvis under anvendelse af "screen printing", til en vådtykkelse på ca. 30-80 μ , fortrinsvis 35-
25 -70 μ , og især 40-50 μ . De her omhandlede elektrodematerialer kan trykkes på underlagene enten ved anvendelse af et automatisk påtrykningsapparat eller ved brug af et håndpåtrykningsapparat på den konventionelle måde. Der anvendes fortrinsvis automatisk screen-stencil-teknik under anvendelse af en 200-
30 til 325 mesh sigte. Det påtrykte mønster tørres derefter ved under 200°C, f.eks. ved ca. 150°C, i ca. 5 til ca. 15 minutter inden brænding. Brændingen til opnåelse af sintring af både det uorganiske bindemiddel og af de findelte partikler af metal udføres fortrinsvis i en godt ventileret transportbåndsovn med en temperaturprofil, der vil tillade udbrænding af det
35

0

organiske materiale ved ca. 300 til ca. 600°C, idet en periode med maksimumstemperatur på fra ca. 800 til ca. 950°C varer i ca. 5 til ca. 15 minutter, efterfulgt af en kontrolleret nedkølingscyklus til hindring af over-sintring, uønskede kemiske reaktioner ved mellemliggende temperaturer eller brud på underlaget, hvilket kan forekomme ved en for hurtig nedkøling. Den samlede brændingsprocedure strækker sig fortrinsvis over et tidsrum på ca. 1 time, idet der anvendes 20-25 minutter til opnåelse af brændingstemperaturen, ca. 10 minutter ved brændingstemperaturen og ca. 20 til ca. 25 minutter til nedkølingen. I nogle tilfælde kan der anvendes totale cyklustider så korte som 30 minutter.

Prøvefremstilling

15 Prøver, der skal testes med hensyn til temperaturkoefficient for modstand (TCR), fremstilles som følger:

Et mønster af det modstandsmateriale, der skal afprøves, "screen printes" på hver af ti kodede Alsimag 614 1x1" keramiske substrater og tillades at ækvilibrere ved stuetemperatur, hvorpå der tørres ved 150°C. Middelttykkelsen af hvert sæt af tørrede film inden brænding skal være 22-28 µ som målt ved hjælp af en Brush Surfanalyzer. Det tørrede og trykte underlag brændes dernæst i ca. 60 minutter under anvendelse af en cyklus med opvarmning med 35°C pr. minut til 850°C, ophold ved 850°C i 9-10 minutter og afkøling med en hastighed på 30°C pr. minut til omgivelsernes temperatur.

Modstandsmåling og -beregninger

30 Testunderlagene monteres på poltappe i et temperaturreguleret kammer og forbindes elektrisk til et digital-ohmmeter. Temperaturen i kammeret indstilles på 25°C, der tillades ækvilibrering, og hvert underlags modstand måles og optegnes.

35 Temperaturen i kammeret hæves derefter til 125°C og tillades ækvilibrering, hvorpå underlagets modstand atter måles og optegnes.

0 Kammerets temperatur nedsættes dernæst til -55°C og tillades ækvilibrering, hvorefter kold-modstanden måles og optegnes.

5 Varm- og kold-temperaturmodstandskoefficienterne (TCR) beregnes derefter som følger:

$$\text{Varm TCR} = \frac{R_{125^{\circ}\text{C}} - R_{25^{\circ}\text{C}}}{R_{25^{\circ}\text{C}}} \times (10.000) \text{ dpm}/^{\circ}\text{C}$$

10
$$\text{Kold TCR} = \frac{R_{-55^{\circ}\text{C}} - R_{25^{\circ}\text{C}}}{R_{25^{\circ}\text{C}}} \times (-12.000) \text{ dpm}/^{\circ}\text{C}$$

Værdierne for $R_{25^{\circ}\text{C}}$ og Varm- og Kold-TCR (henholdsvis HTCR og CTCR) beregnes som gennemsnitsværdier, og $R_{25^{\circ}\text{C}}$ -værdierne normaliseres til 25 μ 's tør, påtrykt tykkelse, og resistiviteten beregnes som ohm pr. kvadratenhed ved 25 μ 's tør, påtrykt tykkelse. Normalisering af antallet af testværdier beregnes med følgende relation:

20
$$\text{Normaliseret modstand} = \frac{\left(\frac{\text{Gennemsnitlig målt modstand}}{\text{modstand}} \right) \times \left(\frac{\text{Gennemsnitlig tør tryktykkelse i } \mu}{25 \mu} \right)}$$

Varianskoefficient

25 Varianskoefficienten (CV) er en funktion af de gennemsnitlige og individuelle modstande for de afprøvede modstande og repræsenteres af forholdet σ/R_{av} , hvori

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (R_i - R_{av})^2}{n-1}}$$

30 R_i = målt modstand af individuel prøve.

R_{av} = beregnet gennemsnitlig modstand for alle prøver ($\sum_i R_i/n$)

n = antal prøver

35
$$\text{CV} = \frac{\sigma}{R_{av}} \times 100 (\%)$$

0

Opfindelsen forklares nærmere i det følgende eksempel hvor alle sammensætninger er angivet i vægtprocenter, såfremt andet ikke er anført.

5

Eksempel

I det følgende eksempel anvendes der en glassammensætning med den i den følgende tabel I angivne sammensætning:

10

Tabel I

Uorganisk bindemiddelsammensætning

Glas nr.	<u>Bestanddel</u>	<u>I</u>
		Mol %
	PbO	-
15	SiO ₂	5,0
	B ₂ O ₃	50,0
	Al ₂ O ₃	-
	MnO	40,0
	ZrO ₂	5,0
20	TiO ₂	-
	CuO	-
	ZnO	-
	Total	100,0

25

Endvidere er det organiske medium, der anvendes i eksemplet, baseret på ethylcellulose opløst i en blanding af beta-terpineol og dibutylcarbitol. Organiske medier af denne type er beskrevet i USA-patentskrift nr. 4.070.200.

30

Eksempel 1

35

En ruthenium-holdig modstandspasta, der kan "screen printes", fremstilles, idet CoCrO₄ anvendes som den uorganiske, oxygenholdige forbindelse i et vægtforhold til RuO₂ på kun 0,08. Materialet fremstilles ved dispergering af de findelte faste stoffer i 25 vægt-% indifferent organisk medium. Fastaerne "screen printes" derpå under anvendelse

af en 200 mesh-sigte på 96 vægt-%'s Al_2O_3 -underlag, afslut-
tes og sammenbrændes derpå til opnåelse af fordampning af
det organiske medium, termisk sønderdeling af CoCrO_4 og
sintring i flydende fase af glasset. Pastaen anvendes til
fremstilling af 10 modstande. Alle modstandsafslutningerne
er fri for pletdannelse eller misfarvning.

Sammensætningen af modstandspastaen og de elektri-
ske egenskaber af den ud fra denne fremstillede modstand
fremgår af den følgende tabel II:

Tabel II

Elektriske egenskaber af RuO_2 -modstande

15	Eksempel nr.	<u>1</u>
	<u>Pastasammensætning</u>	<u>% efter vægt</u>
	RuO_2	40,0
	CoCrO_4	3,0
	Glas I	30,0
20	MnV_2O_6	2,0
	<u>Elektriske egenskaber</u>	
	R_{av} ($\Omega/\square$)	17,85
	CV (%)	2,09
25	HTCR $\text{dpm}/^\circ\text{C}$	- 628,0
	δ (HTCR)	$\pm 10,3$

Modstanden ifølge eksempel 1 udviser en god, lav
resistivitet og CV.

0

P a t e n t k r a v .

1. Pletmodstandsdygtigt, trykbart tykfilm-modstands-
materiale på rutheniumoxid-basis, k e n d e t e g n e t ved,
at det i det væsentlige består af en blanding af findelte
partikler af:

5

- (a) 5-75 vægt-% af en rutheniumoxid-baseret forbindelse,
- (b) 5-50 vægt-% af en oxygenholdig ikke-alkalimetalforbin-
delse, dog ikke en sølvforbindelse, der er termisk stabil
under 150°C, men som vil sønderdeles under frigørelse af
oxygen derfra ved brænding i luft af materialet ved
150-1200°C, idet vægtforholdet (molforholdet) mellem
(a) og (b) er mindst 0,1, og
- (c) 5-20 vægt-% uorganisk bindemiddel, dispergeret i
- (d) 5-45 vægt-% organisk medium.

10

15

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at (a) udgør 10-60 vægt-% af materialet.

20

3. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
af (b) udgør 10-40 vægt-% af materialet.

4. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at (b) udgør 15-30 vægt-% af materialet.

25

5. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at (a) er udvalgt fra gruppen bestående af RuO_2 , rutheniumhol-
dige pyrochlorer, precursors for RuO_2 og blandinger deraf.

30

6. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at (b) er udvalgt fra gruppen bestående af oxider, chromater,
nitrater og permanganater af ikke-alkalimetaller og blandin-
ger deraf.

35

0

7. Materiale ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at (b) er CoCrO_4 .

5

8. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, af (c) er udvalgt fra gruppen bestående af blyholdige glasser, blyfri, manganholdige glasser og blandinger deraf.

10

9. Modstand, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter et mønster af et tyndt lag af en dispersion af ethvert af materialerne ifølge krav 1-8 eller blandinger deraf, der er blevet tørret og brændt i en oxiderende atmosfære til fremkaldelse af termisk sønderdeling af den oxygenholdige ikke-alkali-metalforbindelse, fordampning af det organiske medium og sintering i flydende fase af det uorganiske bindemiddel.

15

20

25

30

35