ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 597

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[5]
H 01 C 7/00
H 01 C 17/00

(21) PV 3713-88.Q
(22) Přihlášeno 31 05 88

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 10 02 92

(75) Autor vynálezu
STOKLASA KAREL ing.CSc., ZLÍN,
TOMIS FRANTIŠEK doc.ing.CSc., OTROKOVICE,
KAŇOVSKÝ MILAN ing.,
PLEVÁK STANISLAV ing., UHERSKÉ HRADIŠTĚ

(54) Vrstvená sestava polovodivé vrstvy na izolační podložce a způsob její výroby

(57) Řešení se týká vrstvené sestavy polovodivé vrstvy na nevodivé izolační podložce. Podstata řešení je v tom, že polovodivá vrstva je zhotovena ze směsi, obsahující polymerní matrici na bázi termoreaktivní pryskyřice a kombinací dvou různých vodivých přísad, přičemž střední velikost částic jednotlivých vodivých přísad jsou v poměru 1:5 až 1:50, s výhodou 1:10 až 1:25, s tím, že velikost největších částic nepřekročí 10 µm. Uvedená kombinace velikostí částic vodivých přísad zabezpečuje nejpříznivější prostorovou konfiguraci soustavy vodivých částic v polymerní matrici, jejímž důsledkem je synergetický účinek vodivých přísad. Tím je dána možnost nižšího dávkování vodivých přísad.

CS 273597 B1

Vynález se týká sestavy polovodivé vrstvy na izolační podložce, určené zejména pro elektrotechnické a elektronické prvky, například funkční dráhy potenciometrů. Dále se vynález týká také způsobu výroby této sestavy.

V elektrotechnických a elektronických aplikacích se často objevuje požadavek na prvky s polovodivými vrstvami. Jedná se například o funkční dráhy potenciometrů, u kterých musí být navíc zachována co nejvyšší linearita po celé délce dráhy a nesmí zde docházet k rušivým účinkům, souvisejícím s přechodovými jevy. Často se přitom klade důraz i na miniaturizaci těchto prvků.

Polovodivé vrstvy výše uvedených prvků mohou být zhotoveny různými způsoby. Známé je například použití odporových drátů nebo pásků, kde jsou ale vlastnosti příslušných polovodivých vrstev značně ovlivněny vlastnostmi použitých kovů nebo nalisováním polovodivých práškových směsí. Výroba takových vrstev bývá navíc zpravidla velmi pracná a změna elektrických veličin s délkou dráhy většinou není lineární. Je zde nebezpečí vzniku skokových změn a přechodových jevů, omezujících značně životnost vrstev.

Jinou možnost představují polovodivé vrstvy, vyrobené z kovových prášků a vhodného pojiva. Vrstvy tohoto typu však vyžadují náročnou přípravu práškových kovů o vhodné velikosti částic. Kromě toho mohou kovy podléhat vnějším vlivům, což potom může mít za následek trvalé změny elektrických vlastností polovodivé vrstvy. Při pohybu běžce po takové vrstvě mohou také vznikat poměrně vysoké pasivní odpory.

Jsou známy také polovodivé vrstvy, tvořené polymerní matricí, převážně na bázi termoplastů a v ní dispergovanými nekovovými vodivými přísadami. Například pro elektromagnetické stínění se používá směs na bázi termoplastu, zejména polyvinylchloridu, která vedle 64 až 78 % hmot. polymerní složky obsahuje 10 až 17 % hmot. sazí, 5 až 15 % hmot. grafitu a až 10 % hmot. dalších přísad - jedná se především o stabilizátor, maziva, přísady zlepšující zpracovatelnost a změkčovadla. Velikost částic vodivých přísad se udává pod 45 μm, přednostně potom pod 25 μm. Nedostatkem výše uvedeného řešení je skutečnost, že vodivé přísady se přidávají až do hotového polymeru, který má ve směsi se změkčovadly a zpracovatelskými přísadami vysokou viskozitu. To vylučuje možnost vyššího dávkování vodivých přísad, než bylo dříve uvedeno, a omezuje dosažitelné mechanické vlastnosti polovodivé vrstvy. Důsledkem toho potom je, že výše popsanou polovodivou vrstvu nelze použít v náročnějších aplikacích - například pro funkční dráhy potenciometrů. Z hlediska této aplikace jsou navíc i deklarované částice vodivých přísad příliš hrubé a dosahované hodnoty odporu nedostatečné. Na překážku je z tohoto hlediska i značná závislost vlastností termoplastické matrice na teplotě.

K odstranění výše uvedených nedostatků doposud známých řešení do značné míry přispívá vrstvená sestava polovodivé vrstvy na izolační podložce podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že polovodivá vrstva je zhotovena z vytvrzené směsi, 50 až 75 % hmot. termoreaktivního polymerního pojiva polydiallylftalátu a 25 až 50 % hmot. vodivých sazí a grafitu. Velikost částic sazí je 0,02 až 0,4 μm, poměr velikosti částic sazí a grafitu je 1:5 až 1:50 a vzájemný hmotnostní poměr sazí a grafitu pak 1:3 až 3:1.

Podstata způsobu výroby vrstvené sestavy polovodivé vrstvy na izolační podložce podle vynálezu spočívá v tom, že se na formu nebo její vložku s hladkým lesklým povrchem nanese sítotiskem pasta, obsahující 2 až 20 % hmot. termoreaktivní směsi polovodivé vrstvy a 98 až 80 % hmot. polárního rozpouštědla, po zaschnutí směsi se forma zkompletuje a naplní se dávkou lisovací diallylftalátové termoreaktivní směsi pro izolační podložku. Po vytvrzení pod tlakem se potom od ostatních dílů formy oddělí vložka s vrstvenou sestavou vodivé vrstvy na izolační podložce, která se nechá volně vychladnout a separuje se od vložky. Ke snížení adheze mezi povrchem vložky formy a polovodivou vrstvou se může s výhodou použít separačního činidla, přidaného buď do nanášené směsi polovodivé vrstvy, anebo do výchozí polymerní složky této směsi.

Hlavními přínosy řešení podle vynálezu jsou vyšší elektrická vodivost polovodivé vrstvy, efektivnější využití vodivých přísad, vyšší mechanická pevnost a soudržnost vrstev již v průběhu přípravy, omezení tvorby shluků vodivých částic v polovodivé vrstvě a vyšší dispergovatelnost vodivých přísad. Výhodou způsobu výroby podle vynálezu je jednoduchost, vyšší přesnost a vyšší variabilnost tvarů a velikostí polovodivé vrstvy.

K bližšímu objasnění podstaty vynálezu slouží následující praktický příklad přípravy vrstvené sestavy polovodivé vrstvy na izolační podložce. Směs pro polovodivou vrstvu obsahuje jako pojivo polydiallylftalát. V něm jsou potom homogenně dispergovány vodivé saze o střední velikosti částic 0,02 až 0,4 μm a jemný grafit o střední velikosti částic 0,8 až 10 μm, přičemž poměr středních velikostí částic obou vodivých přísad, charakterizovaných průměrem ekvivalentních kulových částic, je od 1:5 do 1:50. Uvedená kombinace velikostí částic vodivých přísad dává možnost nejpříznivější prostorové konfigurace soustavy vodivých částic v polymerní matrici. Obecně lze říci, že zachování nárokovaného poměru velikostí částic vodivých přísad se z hlediska dosažené vodivosti projevuje synergetickým účinkem - tzn., že vodivost dosažená u takové kombinace vodivých přísad je vyšší než vodivost při odpovídajícím hmotnostním zastoupení jednotlivých vodivých přísad, respektive i při stejném hmotnostním složení dané směsi vodivých přísad bez dodržení výše uvedené relace velikostí jejich částic. Pozitivním důsledkem této skutečnosti je potom možnost výrazného zlepšení užitných vlastností polovodivých vrstev. Vedle přímého dopadu na elektrickou vodivost, respektive efektivnější využití vodivých přísad, je dalším přínosem také možnost zlepšení mechanických vlastností těchto vrstev - například v důsledku snížení dávkování vodivých přísad se zlepšuje pevnost a soudržnost vrstev již v průběhu přípravy. Kombinací vodivých přísad s uvedeným poměrem velikostí částic se výrazně omezuje tendence k tvorbě shluků a zlepšuje se dispergovatelnost vodivých přísad ve směsi.

Zmíněný synergetický účinek přitom prakticky nezávisí na druhu vodivé přísady - vedle grafitu a sazí lze s úspěchem použít také práškové kovy, sloučeniny kovů, například oxidy, atd. Také vliv celkové koncentrace vodivých přísad v polymerní směsi není nijak rozhodující. Požaduje se pouze, aby celková koncentrace všech vodivých přísad ležela nad oblastí kritické koncentrace, reprezentované na křivce, vyjadřující závislost vodivosti směsi na koncentraci vodivých přísad, výraznou, několika řádovou, skokovou změnou vodivosti, běžně známou z literatury. Zastoupení částic vodivých přísad s jednotlivými velikostmi by se nemělo extrémně lišit - výhodné je, leží-li například hmotnostní poměr dvou vodivých přísad s malými a velkými částicemi v intervalu 1:3 až 3:1.

Kromě výše popsaných účinků je důležité, že grafit současně funguje také jako tuhé mazivo, které svými antifrikčními vlastnostmi snižuje součinitel vlečného tření polovodivé vrstvy.

K vlastní přípravě vrstvené sestavy polovodivé vrstvy na izolační podložce podle vynálezu:

Polydiallylftalát se připraví roztokovou polymerací v benzenu při teplotě 80,5 °C. Jako iniciátor se používá dibenzoylperoxid v dávkování kolem 2 % hmot. Pracuje se jen asi do 50% konverze, aby byl získaný polymer ještě dobře rozpustný. Po ukončené polymeraci se získaný polymer vysráží metanolem; vzniklá sraženina se vypere vodou, vysuší a rozemele se na jemný prášek. Před mletím se může přidat kolem 2 % nerozpustného separačního činidla, například stearanu vápenatého, které potom usnadňuje vyjímání výlisku z forem při následném lisování.

Práškový diallylftalát se smíchá s toluenem za přídavku 2 až 4 % hmot. síťovacího činidla, například t-butylperbenzoátu, až se dosáhne pastovité konzistence. Pasta se potom zpracuje na třecím stroji. Obdobně se také připraví sazová pasta z vodivých sazí a grafitová pasta, například z jemně rozemletého grafitu. Obě tyto pasty se také dále homogenizují na třecím stroji.

Připravené pasty se potom smíchají podle tabulky, kde ve sloupci A je uvedeno konkrétní složení směsi, se kterou bylo dále pracováno, ve sloupci B potom rozmezí koncentrací jednotlivých složek, při jejichž dodržení budou zachovány užitné vlastnosti výsledné polovodivé vrstvy bez výraznějších změn.

	A (% hmot.)	B (% hmot.)
polydiallylftalát	61	56 až 68
vodivé saze	22	10 až 25
grafit	17	15 až 25

Takto připravená směs pro polovodivou vrstvu se opět homogenizuje na třecím stroji v přítomnosti rozpouštědla. Potom se její konzistence upraví přídavkem rozpouštědla, například cyklohexanonu, butylakrylátu, metylisobutylketonu a podobně tak, aby splňovala požadavky sítotisku.

Takto upravená směs se nanáší sítotiskem na lesklý povrch vložky, která potom bude tvořit sítotiskem na lesklý povrch vložky, která potom bude tvořit část líce dutiny formy. Po zaschnutí natištěné vrstvy se forma složí a naplní dávkou lisovací diallylftalátové směsi pro izolační podložku. Potom následuje obvyklý lisovací cyklus, při kterém se za tlaku kolem 30 MPa a teploty 250 °C vrstvená sestava vytvrzuje po dobu 12 minut. Po vytvrzení se výlisek vyjme z formy i s leštěnou kovovou vložkou, nechá se volně vychladnout a separuje se od vložky.

Výše popsaným způsobem byly připraveny vrstvené sestavy o vnitřním průměru 50,5 mm a vnějším průměru 76 mm; tloušťka polovodivé vrstvy byla 0,02 mm, tloušťka podkladové vrstvy 7 mm. Odpor polovodivé dráhy byl kolem 1 kΩ s úchylkou od linearity nižší, než 1 %. Odolnost polovodivé vrstvy proti opotřebení byla vysoká - po 10^6 měřicích cyklech nepřesáhla změna odporu 0,1 % původní hodnoty. Pro další zvýšení přesnosti linearity je možné polovodivou vrstvu dále upravovat mechanicky nebo vypalováním laserem.

Z hlediska praktického využití vrstvených sestav podle vynálezu je možno uvést, že jsou určeny především pro náročnější elektronické aplikace. Konkrétně se jedná například o odporové členy řídicích obvodů systémů pro navigaci letadel, odporové články v obvodech mikropočítačů, regulátorů a měřicí techniky, plošné topné obvody, a podobně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vrstvená sestava polovodivé vrstvy na izolační podložce, zejména pro elektrotechnické a elektronické prvky, s výhodou pro odporovou dráhu potenciometrů, vyznačující se tím, že polovodivá vrstva je zhotovena z vytvrzené směsi 50 až 75 % hmot. termoreaktivního polymerního pojiva polydiallylftalátu a 25 až 50 % hmot. vodivých sazí a grafitu, přičemž velikost částic sazí je 0,02 až 0,4 μm, poměr velikosti částic sazí a grafitu 1:5 až 1:50 a vzájemný hmotnostní poměr sazí a grafitu pak 1:3 až 3:1.
2. Způsob výroby vrstvené sestavy polovodivé vrstvy na izolační podložce podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na formu nebo její vložku s hladkým a lesklým povrchem nanese sítotiskem pasta, obsahující 2 až 20 % hmot. termoreaktivní směsi polovodivé vrstvy a 98 až 80 % hmot. polárního rozpouštědla, po zaschnutí směsi se forma zkompletuje a naplní se dávkou lisovací diallylftalátové termoreaktivní směsi pro izolační podložku, po vytvrzení se dále od ostatních dílů formy oddělí vložka s vrstvenou sestavou vodivé vrstvy na izolační podložce, která se nechá volně vychladnout a separuje se od vložky.