

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162129 B

(21) Patentansøgning nr.: 2944/86

(51) Int.Cl.⁵ H 01 C 7/00

(22) Indleveringsdag: 23 jun 1986

(41) Alm. tilgængelig: 25 dec 1986

(44) Fremlagt: 16 sep 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 24 jun 1985 US 747880

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

(72) Opfinder: Paul Christopher *Donohue; US

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

(54) **Modstandssammensætning indeholdende hexaborid samt fremgangsmåde ved fremstilling heraf**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 134037

US pat. nr. 3816348

(57) Sammendrag:

2944-86

En sammensætning til fremstilling af tykfilmmod-
stande omfatter en blanding af findelte partikler af en
ledende metalhexaborid, et uorganisk glasbindemiddel,
der i hovedsagen ikke kan reduceres af metalhexaboridet,
og en lille mængde findelt siliciumdioxid.

Opfindelsen angår modstandssammensætninger, der er nyttige ved fremstilling af tykfilmmodstande og angår nærmere bestemt modstandssammensætninger, i hvilke den ledende fase er baseret på hexaboridfor-
5 bindelser.

Stor elektrisk stabilitet og lille procesafhængighed samt lille genbrændingsafhængighed er kritiske krav for tykfilmmodstandssammensætninger til mikrokredsløbsanvendelser. Det er især nødvendigt, at
10 modstandsfilmenes modstand (R) er stabil over et stort temperaturområde. Modstandens temperaturkoefficient er derfor en kritisk variabel i enhver tykfilmmodstandssammensætning. Eftersom tykfilmmodstandssammensætninger omfatter en funktionsmæssig eller ledende fase og
15 en permanent bindemiddelfase, påvirker den ledende fases og bindemiddelfasens egenskaber og deres indbyrdes vekselvirkninger samt deres vekselvirkninger med substratet både den specifikke modstand og modstandens temperaturkoefficient.

20 I europæisk patentansøgning nr. 134 037 er omtalt fremstilling og anvendelse af sammensætninger til tykfilmmodstande, og som består af fint opdelte partikler af et ledende metalhexaborid og en krystalliserbar glasfritte, som ikke kan reduceres ved metalhexaboridmaterialet, som
25 indeholder mindst 5 molprocent Ta_2O_5 , som kan reduceres ved metalhexaboridmaterialet under normale brændingsomstændigheder.

I US patentskrift nr. 3 816 348 er omtalt sammensætninger til fremstilling af tykfilmmodstande, som stabiliseres
30 ved tilsætning af bl.a. finkornet SiO_2 .

Eftersom kobber er et økonomisk elektrodemateriale, er der behov for tykfilmmodstande, der er kompatible med kobber og som kan brændes i en ikke-oxiderende atmosfære, og som har egenskaber, der er sammenlignelige
35 lige med modstande, der er brændt i luft. Blandt de modstandsmaterialer, der er blevet foreslået til dette for-

mål, er lanthanhexaborid, yttriumhexaborid, de sjældne jordarters hexaborider og de alkaliske jordarters hexaborider. I denne forbindelse er der som omtalt i ovennævnte europæiske patentansøgning blevet foreslået modstandsmaterialer, der

5 er stabile ved brænding i en ikke-oxiderende atmosfære, og som omfatter en blanding af findelte partikler af en metalhexaborid og en glasfritte, der er en alkalisk jordartmetals boraluminat. Det er forklaret, at glasset, som ikke reagerer med metalhexaborider, kan indeholde højst omtrent 1 volumen-

10 procent metaloxider, der kan reduceres af metalhexaboridet. Endvidere er i EP patentskriftet omtalt modstandsmaterialer, som omfatter en blanding af findelte partikler af metalhexaborid og en glas, der ikke kan reduceres af metalhexaboridet. I dette patentskrift er det forklaret, at glasset

15 kan indeholde højst 2 molprocent af reducerbare metaloxider.

Ulemperne ved de kendte hexaboridmodstandsmaterialer i henseende til elektrisk stabilitet afhjælpes i det væsentlige ved hjælp af opfindelsen, som først og fremmest angår en sammensætning til fremstilling af

20 tykfilmmodstande omfattende en blanding af findelte partikler af a) findelte partikler af ledende metalhexaborid, b) et uorganisk glasbindemiddel af hvilket mindst 70 molprocent af bindemidlet omfatter oxider, der ikke kan reduceres af det ledende metalhexaborid og c) findelt

25 SiO_2 med en partikelstørrelse på 0,007-0,05 μm i en mængde på 0,3-2,5 vægtprocent beregnet på den samlede mængde faste stoffer.

I et andet aspekt angår opfindelsen tykfilmsammensætninger, som er egnede til at trykkes, hvilke sammensæt-

30 ninger omfatter ovenfor beskrevne blanding dispergeret i et organisk medium.

I et yderligere aspekt angår opfindelsen en fremgangsmåde til fremstilling af et modstandselement, hvilken fremgangsmåde omfatter følgende trin:

35 1. Frembringelse af en dispersion af en blanding af findelte partikler i et organisk medium,

2. frembringelse af et mønsterdannet tyndt lag af dispersionen i trin 1,
3. tørring af laget i trin 2, og
4. brænding af tørrede lag 3 i en ikke-oxiderende atmosfære for at bevirke reduktion af de reducerbare metaloxider, fordampning af det organiske medium og væskefasesintring af glasset, idet den under pkt. 1 nævnte blanding af findelte partikler har den ovenfor angivne sammensætning.

10 Opfindelsen angår også modstande, som er fremstillet ved hjælp af den ovenfor beskrevne fremgangsmåde.

I forhold til den kendte teknik er der ved en meget begrænset tilsætning af findelt SiO_2 opnået en forbedret stabilitet af modstandsværdier og tilsætningen af det findelte SiO_2 gør pastaen tykkere, således, at der skal anvendes en mindre mængde polymert materiale i det organiske medium for opnåelse af et givet viskositetsniveau, hvorfor mængden af organisk materiale, som må afbrændes, formindskes væsentlig.

20 Endvidere er udvalget af foretrukne glasser større end i den kendte teknik.

A. Metalhexaborid

Den primære ledende fasekomponent ifølge opfindelsen er den samme som i ovenfor omtalte EP patentskrift nr. 8437. Dvs. at egnede materialer til den ledende fase er de sjældne jordarters hexaborider LaB_6 , YB_6 samt CaB_6 , BaB_6 , SrB_6 eller blandinger deraf. Selv om ovenstående empiriske formler anvendes i hele denne beskrivelse, er det underforstået, at disse forbindelsers støkiometri er noget variabel og antages for eksempelvis lanthanhexaborid at være $\text{La}_{0,7-1}\text{B}_6$. Af de ovenfor anførte metalhexaborider foretrækkes LaB_6 .

Som det er fremhævet i ovenfor omtalte EP patentskrift må det foretrækkes, at hexaboridpartiklernes størrelse er mindre end $1\text{ }\mu\text{m}$. Fortrinsvis er den gennemsnitlige partikelstørrelse mellem $0,055\text{ }\mu\text{m}$ og $0,32\text{ }\mu\text{m}$ og det er mest foretrukket at den gennemsnitlige partikelstørrelse er omtrent $0,2\text{ }\mu\text{m}$. Den ovenfor omtalte partikelstørrel-

0

se kan måles ved hjælp af en Coulter Counter eller kan beregnes ved hjælp af følgende formel under antagelse af sfæriske partikler:

5 Partikel-
diameter =
$$\frac{6}{\text{Overfladeareal (m}^2\text{/g)} \times \text{massefylde (g/cm}^3\text{)}} \quad (\mu\text{m})$$

Overfladearealet kan bestemmes ved hjælp af kendte metoder, som f.eks. måling af vægtforøgelsen efter
10 ligevægtsgasadsorption af partiklerne. For LaB_6 er massefylden $4,72 \text{ g/cm}^3$. Indsættes dette i ovenstående ligning, skal overfladearealet for LaB_6 være større end omtrent $1 \text{ m}^2/\text{g}$, mens det foretrukne område for overfladearealet er omtrent $4-23 \text{ m}^2/\text{g}$, idet den foretrukne værdi er omtrent
15 $6 \text{ m}^2/\text{g}$. For at opnå hexaborider med den fine partikelstørrelse ifølge opfindelsen fra i handelen tilgængelige grovere materialer, eksempelvis $5,8 \mu\text{m}$ for LaB_6 , vibrationsvales de sædvanligvis. Vibrationsvalsningen udføres i et vandholdigt medium ved anbringelse af det uorganiske pul-
20 ver og aluminiumoxidkugler i en beholder, som derefter sættes i vibrerende bevægelse i et bestemt tidsrum for at opnå den ønskede partikelstørrelse.

Sammensætningerne ifølge opfindelsen vil almindeligvis indeholde 2-70 vægtprocent, beregnet på den samlede
25 mængde faste stoffer, metalhexaborid og fortrinsvis 5-50%.

B. Glas

Glaskomponenten ifølge opfindelsen må i det væsentlige være ikke-reducerende, dvs. må indeholde mindst
30 70 molprocent oxider, som ikke kan reduceres af det ledende metalhexaborid. Glasset kan være enten krystallinsk eller ikke-krystallinsk, men når mængden af reducerbare oxidkomponenter i sammensætningen overstiger 2 molprocent, må
35 det foretrækkes, at glasset er krystalliserbart.

0

Foretrukne glasser til anvendelse i sammensætningen, når de reducerbare oxider ikke overstiger mere end 2 molprocent indbefatter følgende:

Foretrukne glasser er anført nedenfor (molprocent-område): $M^{II}O$ (10-30, M^{II} er Ca, Sr, Ba), SiO_2 (35-55), B_2O_3 (20-35), Al_2O_3 (5-15), ZrO_2 (0-4), TiO_2 (0-1), Li_2O (0-2). Calcium er den foretrukne M^{II} . En særlig foretrukken glas fremstilles af (molprocent) CaO (12,7) SiO_2 (46,66), B_2O_3 (25,4), Al_2O_3 (12,7), ZrO_2 (2,03) og TiO_2 (0,522). Egnede krystalliserbare glasser er alkalimetall- og jordalkalimetallaluminosilicater og især boraluminosilicater, af hvilke anføres følgende eksempler:

$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
$CaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	$SiO_2 \cdot LiAlO_2 \cdot Mg(AlO_2)$
$K_2O \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot F$.	

Endvidere er mange af de glasser, som er egnet til anvendelse i den foreliggende opfindelse forklaret i US patentskrift nr. 4.029.605 (Kosiorek). Disse glasser har følgende sammensætning:

SiO_2	-	40-70%
Al_2O_3	-	10-31%
Li_2O	-	3-20%
B_2O_3	-	2-15%

Det er vist at disse glasser indeholder valgfrit små mængder af As_2O_3 , Na_2O , K_2O og Bi_2O_3 . Ved anvendelse i opfindelsen må disse oxidens mængder imidlertid begrænses til mindre end 2%, hvis de kan reduceres af hexaborid. En anden klasse krystalliserbart glas, som er egnet til anvendelse i opfindelsen har følgende sammensætning:

SiO_2	-	35-55%
Al_2O_3	-	5-15%
CaO, SrO eller BaO	-	10-30%
B_2O_3	-	20-35%

0

Disse glasser kan også indeholde valgfrit små mængder ZrO_2 ($\leq 4\%$), TiO_2 ($\leq 1\%$) og Li_2O ($\leq 2\%$).

Foruden de ovenfor omtalte glasgrundkomponenter, må de krystalliserbare glasser, der anvendes i opfindelsen, indeholde mindst 5% Ta_2O_5 , som er opløst deri, og som antages at fungere som et keredannelsesmiddel. Inden for visse snævre grænser må glasset endvidere, bortset fra Ta_2O_5 i det væsentlige være ikke-reducerende. Det foretrækkes at glasset indeholder mindst 5,5% Ta_2O_5 men ikke mere end 10%.

Udtrykket "reducerbar" og "ikke-reducerbar" henviser til metaloxidets evne eller manglende evne til at reagere med metalhexaboriderne under de ikke-oxiderende brændingsbetingelser, for hvilke sammensætningerne er genstand ved sædvanlig brug. Nærmere bestemt anses de ikke-reducerbare glaskomponenter for at være de glaskomponenter, som har en Gibbs fri energi ved dannelse (ΔF^0) på -78 Kcal/mol pr. O i formelenheden eller med en større negativ værdi. Omvendt anses reducerbare glaskomponenter for at være de glaskomponenter, som har en Gibbs fri energi ved dannelse (ΔF^0) på en mindre negativ værdi end -78 Kcal/mol pr. O i formelenheden, eksempelvis -73,2 Kcal/mol. Bestemmelsen af Gibbs fri energi ved dannelsen er forklaret i ovenfor omtalte EP patentskrift nr. 8437.

Egnede oxidkomponenter af de ikke-reducerbare glasser ifølge opfindelsen indbefatter følgende (ΔF^0 (M-O) værdier ved 1200°K i Kcal/mol pr. halvdel oxygen er vist i parenteser): CaO (-121), ThO_2 (-119), BeO (-115), La_2O_3 (-115), SrO (-113), MgO (-112), Y_2O_3 (-111), de sjældne jordarters oxider, Sc_2O_3 (-107), BaO (-106), HfO_2 (-105), ZrO_2 (-103), Al_2O_3 (-103), Li_2O (-103), TiO (-97), CeO_2 (-92), TiO_2 (-87), SiO_2 (-80), B_2O_3 (-78). SiO_2 og B_2O_3 ser ud til at være reducerbarhedsgrænsen men antages at modtage yderligere stabilisering under glassdannelsen, og indgår derfor i praksis i den

0

ikke-reducerbare kategori.

De ikke-reducerbare komponenter af den krystalliserbare glas udgør højst 95 molprocent af den samlede glasmængde. Denne mængde er almindeligvis en funktion af loddebarheden af de deri indeholdte reducerbare oxider. Imidlertid foretrækkes mindst 70 molprocent og fortrinsvis mindst 85 molprocent ikke-reducerbare komponenter. Fra 90 til 95 molprocent synes at være optimum.

Til forskel fra metalhexaboridmodstandene i EP patentskrift nr. 4822 må modstandssammensætningen i US patentansøgning nr. 581.601 indeholde mindst 5 molprocent og fortrinsvis mindst 5,5 molprocent Ta_2O_5 opløst i den ellers ikke-reducerbare glas. Gibbs fri energi (ΔF^0) for Ta_2O_5 er -73,2 Kcal/mol ved 900°C . Det kan derfor reduceres med LaB_6 .

Som følge af det høje smeltepunkt sintrer det reducerede Ta metal ikke. Det forbliver meget findelt og bidrager derved til modstandens ledningsevne. Den fine partikelstørrelse og den store dispersion frembringer modstande med formindsket modstandsværdi.

Det reducerede metal reagerer yderligere, så der dannes en borid, eksempelvis TaB_2 , som er stærkt dispergeret og findelt således som det fremgår ved røntgenstrålediffraktion af de brændte modstande. Denne "in situ" frembragte borid bidrager også til modstandens ledningsevne og stabilitet. Den frembringer imidlertid også følsomhed i form af progressivt lavere modstandsværdi. Ved anvendelse af et tilstrækkeligt stort indhold af Ta_2O_5 i forbindelse med en krystalliserbar glas, dannes $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$, som ikke formindsker modstandsværdien. $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ synes ikke at blive dannet, hvis koncentrationen af Ta_2O_5 er mindre end omkring 5 molprocent.

35

0

Foruden ovenfor anførte metaloxider, som kan reduceres af metalhexaborid, og som må være til stede i en opløsning i glasset i en mængde på mindst 5 molprocent (fortrinsvis mindst 5,5 molprocent), kan glasset også

5 indeholde ret små mængder af andre reducerbare metaloxider, dvs. metaloxider, i hvilke metallets smeltepunkt er mindre end 2000°C . Mængden af disse andre materialer må imidlertid holdes inden for ret snævre grænser og må i alt fald være mindre end 2 molprocent og fortrinsvis

10 mindre end 1 molprocent af glasset. Disse yderligere, tilladelige reducerbare oxider indbefatter Cr_2O_3 , MnO , NiO , FeO , V_2O_5 , Na_2O , ZnO , K_2O , CdO , MnO , NiO , FeO , V_2O_5 , PbO , Bi_2O_3 , Nb_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 og MoO_3 .

Glassets overfladeareal er ikke kritisk men

15 er fortrinsvis beliggende i området fra $2\text{--}4\text{ m}^2/\text{g}$. Antages at massefylden er omtrent 3 g/cm^3 , svarer dette område til et omtrentligt partikelstørrelsesområde på $0,5\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$. Et overfladeareal på $1,5\text{ m}^2/\text{g}$ (tilnærmelsesvis $1,3\text{ }\mu\text{m}$) kan også anvendes. Fremstillingen af så-

20 danne glasfritter er velkendt og består f.eks. i at glassets bestanddele i form af oxider af bestanddelene smeltes sammen og en sådan smeltet sammensætning hældes i vand for at danne fritten. Bestanddelene i portionen kan naturligvis være enhver forbindelse, der giver de ønskede

25 oxider under de sædvanlige betingelser for fritteproduktion. F.eks. opnås boroxid fra borsyre, siliciumdioxid fremstilles af flint, og bariumoxid fremstilles af bariumcarbonat, osv. Glasset vales fortrinsvis i en kuglemølle med vand for at formindske frittens partikelstørrelse

30 og opnå en fritte med i hovedsagen ensartet størrelse.

Glasserne fremstilles ved glasfremstillingsteknikker af kendt art ved blanding af de ønskede komponenter i de ønskede forhold og opvarmning af blandingen så der dannes en smelte. Som det er velkendt inden for området

35 for glasfremstilling foretages opvarmningen til en maksimal temperatur og i et så langt tidsrum, at smelten bliver helt

0

flydende og homogen. I det foreliggende arbejde forud-
blandes komponenterne ved rystning i en polyethylenbehol-
der med plastikkugler og smeltes derefter i en platindigel
ved den ønskede temperatur. Smelten opvarmes ved den mak-
5 simale temperatur i et tidsrum på 1-1 1/2 time. Smelten
hældes herefter i koldt vand. Vandets maksimale tempera-
tur under afkølingen holdes så lav som mulig ved forøgelse
af forholdet mellem vandets og smeltens volumen. Efter adskil-
else fra vandet fjernes restvandet fra den rå fritte ved
10 tørring i luft eller ved fortrængning af vandet ved rens-
ning med methanol. Den rå fritte kuglemøllevalses heref-
ter i 3-5 timer i aluminiumoxidbeholdere ved anvendelse
af aluminiumoxidkugler. Eventuel aluminium, som er optaget
af materialerne, er ikke inden for den målelige grænse
15 målt ved hjælp af røntgenbølgediffraktionsanalyse.

Efter at den valsede frittemassevælling er af-
givet fra møllen, fjernes overskydende opløsningsmiddel
ved dekantering, og frittepulveret lufttørres ved stue-
temperatur. Det tørrede pulver silketrykkes derefter
20 gennem et maskenet med en maskevidde på 325 for at fjerne
eventuelle store partikler.

Sammensætningerne ifølge opfindelsen indeholder
i almindelighed 95-30 vægtprocent beregnet på den samlede
mængde faste stoffer af uorganisk glasbindemiddel og for-
25 trinsvis 85-50%.

C. Findelt siliciumdioxid

Den siliciumdioxid, som anvendes i opfindelsen,
må omfatte meget findelte partikler af SiO_2 . Udtrykket
30 "findelt" anvendes heri i forbindelse med siliciumdioxid-
komponenten om partikler med kolloidal størrelse, hvis
partikelstørrelse er beliggende i området 0,007-0,05 μm .
I samlet mængde har disse partikler udseende af et fnugagtigt
hvidt særdeles fint pulver og er finere end de fineste kvali-
35 teter af kønrøg. Partiklerne har overfladearealer i området
390-50 m^2/g . Findelte SiO_2 pulvere af denne type fremstilles

0

ved hjælp af en dampfaseproces, som indebærer hydrolyse af SiCl_4 ved 1100°C . Som følge af at de frembringes ved en høj flammetemperatur omtales disse siliciumdioxidprodukter som "dampet" ("fumed") siliciumdioxid. Siliciumdioxid med den rette finhedsgrad sælges under varemærket "Cab-O-sil" af Cabot Corporation, Boston.

Det er nødvendigt med mindst omkring 0,3 vægtprocent SiO_2 for at få betydelig forbedring af modstandsstabiliteten. Mere end omkring 2,5 vægtprocent SiO_2 er imidlertid ufordelagtig fordi sammensætningens spændingsbehandlingsegenskaber har tilbøjelighed til at forringes. Der foretrækkes fra 0,7 til 1,5% SiO_2 . I de sammensætninger, der er blevet undersøgt, har en mængde på omkring 0,9 vægtprocent SiO_2 typisk været en optimal mængde.

Det er interessant at bemærke, at den dampede siliciumdioxid synes at være særegen, fordi når SiO_2 erstattes med tilsvarende findelt Al_2O_3 , har de deraf fremstillede metalhexaboridbaserede modstande faktisk en dårligere modstandsstabilitet end når sammensætningerne ikke indeholdt noget tilsætningsstof.

Foruden den primære funktion at formindske modstandsværdiens drift har SiO_2 den gunstige virkning at gøre de dannede pastaer tykkere på en sådan måde, at der er behov for mindre polymer i det organiske medium for at opnå et givet viskositetsniveau. Den mængde organiske stoffer, som må afbrændes ved et givet viskositetsniveau ved dannelsen formindskes derfor væsentligt.

D. Organisk medium

De uorganiske partikler blandes med et i det væsentlige inaktivt, flydende organisk medium (bærestof) ved mekanisk blanding (f.eks. på en valsemølle) så der dannes en pastalignende sammensætning med egnet konsistens og rheologi til silketrykning. Denne trykkes som en "tykfilm" på sædvanlige dielektriske substrater på kendt måde.

0

Som bærestof kan anvendes forskellige organiske væsker med eller uden fortykkelsesmidler og/eller stabiliseringsmidler og/eller andre almindelige til-

5 sætningsstoffer. Eksempler på organiske væsker, der kan anvendes, er de aliphatiske alkoholer, estere af disse alkoholer, f.eks. acetater og propionater, terpiner som f.eks. terpentinolie, terpineol og lignende, opløsninger af harpikser som f.eks. polymethacrylater af de lavere alkoholer og opløsninger af ethylcellulose i opløsnings-

10 midler som f.eks. terpentinolie, og monobutylether af ethylenglycolmonoacetat. Bærestoffet kan indeholde flygtige væsker for at fremme hurtig størkning efter påføring på substratet.

Et særligt foretrukken bærestof er baseret på

15 copolymere af ethylenvinylacetat med mindst 50 vægtprocent af vinylacetat til dannelselse af en modstandssammensætningspasta.

De foretrukne ethylenvinylacetatpolymere, der skal anvendes i den foreliggende opfindelses bærestoffer,

20 er faste polymere med stor molekylvægt og med smelteflydehastigheder på 0,1-2 g/10 min. Det ovenfor anførte foretrukne vinylacetatindhold fremtvinges af kravene til opløsningsevnen ved stuetemperatur for polymeren i opløsningsmidler, som er egnet til tykfilmtrykning.

25 Sådanne bærestoffer er beskrevet i US patentskrift nr. 4.251.397 (Scheiber).

Forholdet mellem bærestoffet og de faste stoffer i dispersionerne kan variere betydeligt og afhænger af den måde, på hvilken dispersionen skal anvendes og det

30 anvendte bærestofs art. For at opnå god dækkeevne indeholder dispersionerne normalt på supplerende måde 60-90% faste stoffer og 40-10% bærestof. Den foreliggende opfindelsessammensætninger kan naturligvis ændres ved tilføjelse af andre materialer, som ikke påvirker de gunstige egenskaber. En sådan fremstilling er kendt af fagfolk på området.

35

Pastaerne fremstilles hensigtsmæssigt på en treval-

0 semølle. Pastaernes viskositet er typisk beliggende i følgende områder, når den måles på et Brookfield HBT viskosimeter ved små, moderate og store hastighedsgradienter:

5	Hastighedsgradient (sec^{-1})	Viskositet (Pa.s)
	0,2	100-5000 - 300-2000 Foretrukken 600-1500 Mest foretrukken
10	4	40-400 - 100-250 Foretrukken 140-200 Mest foretrukken
	384	7-40 - 10-25 Foretrukken 12-18 Mest foretrukken

15 Mængden af det anvendte bærestof bestemmes af den ønskede, endelige viskositet.

Fremstilling og anvendelse

20 Ved fremstillingen af sammensætningen ifølge den foreliggende opfindelse blandes de uorganiske faste partikelstoffer med det organiske medium og dispergeres ved hjælp af egnet udstyr, som f.eks. en trevalsemølle, således at der dannes en suspension, der fører til en sammensætning, for hvilken viskositeten er beliggende
25 i området på omkring 100-150 pascal-sekunder (Pa.s) ved en hastighedsgradient på 4 s^{-1} .

I de efterfølgende eksempler blev fremstillingen udført på følgende måde.

30 Pastaens bestanddele, bortset fra omkring 5% organiske komponenter svarende til omkring 5 vægtprocent, afvejes sammen i en beholder. Komponenterne blandes derefter kraftigt så der dannes en ensartet blanding. Derefter føres blandingen gennem dispergeringsudstyr, som f.eks. en trevalsemølle for at opnå en god dispersion af partiklerne. Der anvendes et Hegman måleapparat til
35

0

bestemmelse af partiklernes dispersionstilstand i pasta-
en. Dette instrument består af en kanal i en stålblok,
hvilken kanal er 25 μm dyb ved den ene ende og aftager
gradvis til en dybde på nul ved den anden ende. Der anven-
des en skraber til at føre pasta hen langs kanalen. Der
vil forekomme ridser i kanalen, der hvor agglomeratets
diameter er større end kanaldybden. En tilfredsstillende
dispersion giver et fjerde ridsepunkt på typisk 10-1 μm .
Det punkt, ved hvilket halvdelen af kanalen ikke er dæk-
ket med en veldispergeret pasta, ligger typisk mellem 3 og
8 μm . Fjerderidsemålingerne på $< 20 \mu\text{m}$ og "halvkanal"
målingerne på mindre 10 μm indikerer en dårligt disperge-
ret suspension.

De øvrige 5%, der består af pastaens organiske
komponenter, tilføjes herefter, og harpiksinholdet ind-
stilles så der opnås den rette silketrykningsrheologi.

Sammensætningen påføres derefter på et substrat,
som f.eks. en aluminiumdioxidkeramik, i almindelighed ved
hjælp af en silketrykningsproces, til en vådtykkelse på
omkring 30-80 μm , fortrinsvis 35-70 μm og mest fortrins-
vis 40-50 μm . Elektrodesammensætningerne ifølge opfindelsen
kan trykkes på substraterne enten ved anvendelse af et
automatisk trykkeapparat eller et håndtrykkeapparat på kendt
måde. Fortrinsvis anvendes automatisk silketrykningsskabe-
lonteknik ved anvendelse af en maske med en masketæthed på
200 til 325. Det trykte mønster tørres derefter ved en
temperatur under 200°C, f.eks. omkring 150°C, i omkring
5-15 minutter før brænding. Brændingen, der bevirker sin-
tring af det uorganiske bindemiddel udføres i en inaktiv
atmosfære, som f.eks. nitrogen, ved anvendelse af en bånd-
ovn. Ovnens temperaturprofil indstilles så der muliggøres
bortbrænding af det organiske stof ved omkring 300-600°C
samt tilvejebringes en periode med maksimal temperatur
på omkring 800-960°C, som varer omkring 5-15 minutter,
efterfulgt af en styret afkølingscyclus for at forhindre
oversintrig, uønskede kemiske reaktioner ved mellemtempera-

0

turer eller substratbrud, som kan indtræffe ved for hurtig afkøling. Den samlede brændeprocedure strækker sig fortrinsvis over en periode på omkring 1 time, hvoraf 20-25 minutter anvendes til at nå op på brændetemperaturen, omkring 10 minutter ved brændetemperaturen og omkring 20-25 minutter til afkølingen. I nogle tilfælde kan en samlet cyclustid så kortvarig som 30 minutter anvendes.

5

Prøvefremstilling.

10

De prøver, som skal afprøves, fremstilles på følgende måde:

15

Et mønster af den modstandssammensætning, der skal afprøves, silketrykkes på 10 kodede 96% aluminiumdioxid-keramiksubstrater med en størrelse på omtrent 2,5 cm x 2,5 cm med et forudsintret ledende kobbermønster, hvorefter substraterne opnår temperaturligevægt ved stuetemperatur og derefter lufttørres ved 125°C. Middelværdien af tykkelsen af hver af de tørrede film før brændingen må være 22-28 µm, målt ved hjælp af en Brush Surfanalyzer. Det tørrede og trykte substrat brændes herefter i nitrogen i omtrent 60 minutter ved anvendelse af en opvarmningscyclus på 35°C pr. minut til 900°C, ophold ved 900°C i 9 til 10 minutter og afkøling ved en takt på 30°C pr. minut til omgivelsestemperaturen.

25

Afprøvningsprocedurer

A. Måling af modstandsværdi og beregninger

30

Prøvesubstraterne monteres på terminalstave i et styrbart varmekammer og forbindes elektrisk med et digitalt ohm-meter. Temperaturen i kammeret indstilles til 25°C og efter at temperaturligevægt er opnået måles og optegnes modstandsværdien af prøvemodstanden på hvert substrat.

35

Kammerets temperatur forøges derefter til 125°C, og efter at temperaturligevægt er opnået afprøves modstandene på substratet igen. Temperaturkoefficienten (TCR)

0

ved den høje temperatur beregnes på følgende måde:

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

5

Middelværdierne af $R_{25^{\circ}C}$ og temperaturkoefficienten ved den høje temperatur bestemmes, og værdierne $R_{25^{\circ}C}$ normaliseres til 25 μm tør, trykt tykkelse, og den specifikke modstand angives som ohm pr. kvadrat ved 25 μm tør, trykt tykkelse. Normaliseringen af alle prøveværdierne beregnes ved hjælp af følgende udtryk.

10

$$\text{Normaliseret modstandsværdi} = \frac{\text{Middelværdi af målt modstandsværdi} \times \text{Middelværdi af tør, trykt tykkelse } (\mu\text{m})}{25 \mu\text{m}}$$

15

B. Varianskoefficient

Varianskoefficienten (CV) er en funktion af middelværdien af modstandsværdierne og de enkelte modstandsværdier for de afprøvede modstande, og fremstilles ved hjælp af udtrykket σ/R_{av} , hvor

20

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

25

R_i = Målt modstandsværdi af den enkelte prøve
 R_{av} = Beregnet middelværdi af modstandsværdien for samtlige prøver ($\sum_i R_i/n$)
 n = Antal prøver

30

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

35

0

C. Lasertrimningsstabilitet

Lasertrimning af tykfilmmodstande er en vigtig teknik ved fremstilling af hybride mikroelektronikkredsløb. En nærmere omtale findes i D.W. Hamer og J.V. Biggers "Thick Film Hybrid Microcircuit Technology", Wiley 1972, side 173 ff. Dens anvendelse kan forstås ved at tage i betragtning, at modstandsværdierne af en bestemt modstand, som er trykt med samme modstandsblæk på en gruppe substrater, har en Gauss-fordeling. For at samtlige modstande skal få samme værdi, som er bestemt af kredsløbskonstrukturen, så der derved opnås den rette kredsløbsydeevne, anvendes en laser til ved trimning at forøge modstandsværdierne ved fjernelse (fordampning) af en lille del af modstandsmaterialet. Den trimmede modstands stabilitet er derefter et mål for den relative ændring (drift) i modstandsværdien, som sker efter lasertrimning. En lille drift af modstandsværdien - stor stabilitet - er nødvendig, således at modstandsværdien forbliver nær ved den af kredsløbskonstrukturen bestemte værdi for at kredsløbet kan opnå den rette ydeevne.

D. Ældningsdrift ved 150°C

Efter målingen af begyndelsesmodstanden ved stuetemperatur anbringes modstanden i et varmeskab ved 150°C i tør luft og holdes ved denne temperatur i et nærmere angivet tidsrum (i almindelighed 100 eller 1000 timer). Ved afslutningen af det nærmere angivne tidsrum fjernes modstanden og tillades afkøling til stuetemperatur. Modstandsværdien måles igen og modstandsværdiens ændring beregnes ved sammenligning med begyndelsesmodstanden.

E. Hermetisk lukning

Denne prøve udføres på samme måde som den forudgående ældningsprøve, bortset fra at luften i varmeskabet holdes ved 90% relativ fugtighed (RH) ved 40°C (90% RH/40°C).

0

F. Overbelastningsspændingsprøve

Ved anvendelse af en modstand på 1 mm x 1 mm, hvis terminal består af kobbermetal, loddes tilledningstråde på kobberterminalerne, og modstanden forbindes med en jævn-
 5 strømseffektkilde. Modstanden udsættes for en række impulser på 5 sekunder med successivt voksende spænding. Efter hver impuls tillades at modstanden når ligevægt, og modstands-
 værdien måles. Dette forløb opretholdes indtil der frembringes en modstandsændring på 0,1%. Denne spænding angives
 10 med udtrykket STOL (0,1%). Den indgangseffekt, med hvilken overbelastningsspændingen opnås, beregnes på følgende måde:

$$\text{Effekt (watt/kv.tomme)} = \frac{[\text{STOL (0,1\%)} \times 0,4]^2}{\Omega} \times 645$$

15

EksemplerEksempler 1-3

20 En række på tre tykfilmpastasammensætninger blev fremstillet, i hvilke mængden af findelt SiO_2 varierende fra 0,5 til 3,0 vægtprocent og blev sammenlignet med en kontrolsammensætning, der havde samme sammensætning af faste stoffer men som ikke indeholdt noget SiO_2 . Sammen-
 25 sætningen blev fremstillet ved valsning af det tidligere valsede LaB_6 , glas og organisk medium på en trevalsemølle. Det organiske medium omfattede 15 vægtprocent ethylen/vinylacetatcopolymer opløst i 85 vægtprocent flygtigt opløsningsmiddel. Den valsemøllemaledede blanding blev der-
 30 efter delt i fire dele, af hvilke en tjente som kontrolsammensætning, og varierende mængder af findelt siliciumdioxid blev tilsat de andre tre. Hvert af pastaerne blev trykt på et aluminiumdioxidsubstrat hvorpå var trykt og brændt et kobberelektrodemønster. Kobberelektroden var ble-
 35 vet påført som en tykfilmpasta, tørret og brændt ved 900°C i en ikke-oxiderende N_2 atmosfære ved passage gennem en

0

bælteovn. Sammensætningen af de fire pastaers faststofdel og modstandsværdiens egenskaber for de deraf fremstillede modstande er anført i tabel I nedenfor.

5

Tabel I

VIRKNINGEN AF TILSÆTNING AF SiO_2 PÅ MODSTANDENS EGENSKABER

Eksempel nr.	Kontrol	1	2	3
Modstandssammensætning	Vægtprocent			
LaB_6	6,0	6,0	5,9	5,8
Glas [*]	94,0	93,5	92,5	91,2
Kolloidal SiO_2	-	0,5	1,6	3,0
Modstandsegenskaber				
Modstandsværdi, $\text{k}\Omega/\square$	13,5	9,6	6,6	12,0
TCR ved høj temp. $\text{ppm}/^\circ\text{C}$	-181	-109	-19	0
Spændingsbehandling, % 80 volt/5 s	0,7	0,3	0,6	1,1
Stabilitet ved ældning, % 90% RH/40°C/ 50 timer	3,2	1,1	0,2	0,2
150°C/50 timer	2,2	0,7	0,2	0,2

^{*} Ved mol%, 12,3 CaO, 24,5 B_2O_3 , 45,1 SiO_2 .
12,2 Al_2O_3 og 5,9 Ta_2O_5

30

35

0

Dataene i tabel I har stor interesse, idet de viser, at findelt SiO_2 var effektivt både som en driver for modstandens temperaturkoefficient (TCR) og som en stabilisator for modstandsværdien. Dataene viser nærmere
 5 bestemt, at tilsætning af det findelte SiO_2 forbedrede modstandens temperaturkoefficient ved høj temperatur og spændingsbehandlingsevnen samt stabiliteten ved ældning. Dataene viser også, at hvis mængden af findelt SiO_2 overstiger omtrent 2,5 vægtprocent, påvirkes materialets spændingsbehandlingsevner ugunstigt. Dataene viser også, at
 10 så lidt som 0,3 vægtprocent af det findelte siliciumdioxid kan være effektivt ved forbedring af de elektriske egenskaber for de ved hjælp heraf fremstillede metalhexaborid-modstande.

15

Eksempel 4

En yderligere modstandssammensætning, som indeholdt 5,2 vægtprocent LaB_6 , 93,6 vægtprocent glas og 1,3 vægtprocent SiO_2 , blev fremstillet. Glassammensætningen var
 20 den samme som i eksempel 1-3. Denne sammensætning blev dannet til en tykfilmpasta, der blev anvendt til fremstilling af prøvemodstande på den ovenfor beskrevne måde. Middelværdien af de elektriske egenskaber for de deraf fremstillede modstande er anført nedenfor:

25

Tabel II

MODSTANDSVÆRDIENS STABILITETSEGENSKABER

Modstandsværdi, $k \Omega/\square$	7,3
CV, %	2,9
30 TCR ved høj temp. ppm/ $^{\circ}\text{C}$	-25
Spændingsbehandling, %	0,18
80 volt/5 s	
Lasertrimningsstabilitet, 336 timer	
Stuetemperatur (20°C), %	0,16
35 90% RH/ 40°C , %	0,50
125 $^{\circ}\text{C}$, %	0,34

0

Dataene viser atter den store effektivitet ved tilsætning af en meget lille mængde findelt siliciumdioxid til stabilisering af modstandsværdiens egenskaber for metalhexaboridbaserede tykfilmmodstande.

5

10

15

20

25

30

35

P A T E N T K R A V.

1. Sammensætning til fremstilling af tykfilmmodstande, hvilken sammensætning omfatter en blanding af findelte partikler af ledende metalhexaborid og et uorganisk glasbindemiddel, af hvilket bindemiddel mindst 70 molprocent omfatter oxider, der ikke kan reduceres af den ledende metalhexaborid, k e n d e t e g n e t ved tilsætning til blandingen af findelte SiO_2 partikler med en partikelstørrelse på 0,007-0,05 μm i en mængde på 0,3-2,5 vægtprocent, beregnet på den samlede mængde faste stoffer.

2. Sammensætning ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at mængden af findelt SiO_2 er 0,7-1,5 vægtprocent, beregnet på den samlede mængde faste stoffer.

3. En med silketrykning trykkelig sammensætning, k e n d e t e g n e t ved, at den består af en dispersion af sammensætningen ifølge krav 1 i et organisk medium.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af et modstandselement med følgende række trin:

- a) dannelse af en dispersion i et organisk medium af en blanding af findelte partikler,
- b) dannelse af et mønsterformet tyndt lag af dispersionen i trin a),
- c) tørring af laget i trin b), og
- d) brænding af det tørrede lag i trin c) i en ikke-oxiderende atmosfære for at bevirke reduktion af Ta_2O_5 , fordampning af det organiske medium og væskefasesint-ring af glasset,

k e n d e t e g n e t ved, at den under pkt. a) nævnte blanding af findelte partikler har den i krav 1 angivne sammensætning.

5. Modstand, k e n d e t e g n e t ved, at den er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge krav 4.