(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 541 937 B1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.02.95**

(51) Int. Cl.[6]: **C04B 35/00**, C04B 35/64, H01C 17/06, H01C 7/00

(21) Anmeldenummer: **92116327.5**

(22) Anmeldetag: **24.09.92**

(54) Verfahren zum Hochtemperaturbrennen eines Widerstandsmaterials auf Basis von Rutheniumoxid oder seiner Verbindungen.

(30) Priorität: **15.11.91 FR 9114082**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.05.93 Patentblatt 93/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.02.95 Patentblatt 95/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT NL PT

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 1 640 561
DE-A- 3 247 224
US-A- 5 028 346

DATABASE WPI Week 8033, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-57653C & JP-A-55086101.

Gmelin, systemnr.63 "Ruthenium", Seiten 79-80,85; Berlin, Verlag Chemie GmbH (1938).

(73) Patentinhaber: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Niemann, Axel**
1 rue du Chinchauvaud
F-87000 Limoges (FR)
Erfinder: **Mercurio, Jean-Pierre**
La Chapelle Blanche
F-87420 St. Victurnien (FR)
Erfinder: **Roche, Guy**
Chemin de Gigondas
F-87170 Isle (FR)
Erfinder: **Labregere, Gerard**
6 rue Jean Rebier
F-87170 Isle (FR)

EP 0 541 937 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verfahren zum Hochtemperaturbrennen eines Widerstandsmaterials auf Basis von Rutheniumoxid und/oder Ruthenaten mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur durch Wärmebehandlung eines Gegenstands aus einem keramischen Substrat, beschichtet mit einem Widerstandsversatz, der das obengenannte Widerstandsmaterial und ein schmelzbares mineralisches Bindemittel enthält.

Das erfindungsgemäße Anwendungsgebiet ist die Elektronikindustrie: Einkomponentenbauteile, Multikomponenten, elektrische Widerstände, Dickschichthybridschaltungen.

Die Erfindung fällt in den Rahmen der Herstellung elektronischer Vielfunktionsbauteile und bezieht sich speziell auf ein Verfahren, bei dem eine Widerstandspaste auf Basis von RuO_2 auf einen ungesinterten dielektrischen Körper aufgetragen und beide zusammen bei hohen Temperaturen gebrannt werden.

Widerstandsversätze auf Basis von Edelmetallen (Ag, Pd, Rh, Ru, Au, Pt, Ir), die ein zwischen 550 und 900 °C schmelzendes mineralisches Bindemittel enthalten, sind hinreichend bekannt. Widerstandspasten werden durch intensives Dispergieren der leitenden Stoffe und Flüsse in einem organischen Medium hergestellt. Diese organische Phase ist notwendig, um das Auftragen des Gemisches zu ermöglichen, sie verflüchtigt sich während des Einbrennens der Widerstandspaste.

Um Widerstandsschichten mit guter Reproduzierbarkeit und vor allem hoher Temperaturstabilität (-50 °C bis +150 °C) zu erhalten, werden als aktiver Bestandteil der Widerstände Metalloxide eingesetzt. RuO_2 und seine Verbindungen, zum Beispiel $CaRuO_3$, $Bi_2Ru_2O_7$ und andere Mischoxide auf Basis von RuO_2 sind hierfür gut geeignet. Die Widerstandspasten auf Basis von RuO_2 werden heute bei 850 °C gesintert.

Beispielsweise lehrt die DE-A 16 40 561 eine Widerstandsmasse aus 10 bis 80 Gew.-% feinteiligem Rutheniumoxid und 90 bis 20 Gew.-% Glas, wobei ein Teil des Rutheniumoxids durch Oxide aus der Gruppe I, II und V des Periodischen Systems ersetzt sein kann. Diese Widerstandsmasse wird bei 650 °C auf ein nichtleitendes Substrat aufgebrannt.

Aus der DE-A 32 47 224 ist eine weitere Widerstandszusammensetzung bekannt, welche Rutheniumoxid, Glas und mindestens ein Oxid der Elemente La, Nd, Pr und Sm enthält. Das Einbrennen erfolgt bei 850 °C.

Die JP-A 55086101 lehrt ein Verfahren zum Brennen von Widerstandselementen, wobei diese während des Brands zu mindestens 50 %, vorzugsweise vollständig, in einem Pulverbett aus Zinkoxid, das ≥ 0,2 % Bi_2O_3 enthält, liegen.

Die Brenntemperatur von Rutheniumoxid und Mischoxiden auf der Basis von RuO_2 darf 1000 °C nicht übersteigen, damit eine Oxidation des Ruthenium IV verhindert wird. Denn bei Temperaturen über 1000 °C geht das Ruthenium von der Oxidationsstufe IV in die Oxidationsstufe VI bzw. VIII über und bildet RuO_3 bzw. RuO_4, Oxide, die bei dieser Temperatur flüchtig sind (The thermodynamic properties and stability of ruthenium and osmium oxides, AB Nikol skii and A.N. Ryabov, Russ. I. Inorg. Chem. Vol. 10 n 1 (1965)).

$$(RuO_2\ (s) + \tfrac{1}{2}\ O_2 \rightleftarrows RuO_3\ (g)\quad 600\ ^\circ C < T < 1050\ ^\circ C) \tag{1}$$

$$(RuO_2\ (s) + O_2 \rightleftarrows RuO_4\ (g)\quad T > 1050\ ^\circ C)$$

Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich die Widerstandsschicht auf Basis von Rutheniumoxid bei Brenntemperaturen über 1050 °C in einer sauerstoffhaltigen oder neutralen Atmosphäre (N_2, Ar) systematisch verflüchtigt.

In einer neutralen Atmosphäre wird der Sauerstoff durch den keramischen Träger oder das mineralische Bindemittel eingebracht, eine Verflüchtigungsreaktion kann nicht verhindert werden.

Aufgrund der Verflüchtigung von Rutheniumoxid war es nicht möglich, die Widerstandspasten auf Basis von RuO_2 oder Mischoxiden von RuO_2 als aktive Phase zusammen mit dem keramischen Träger in Form eines mittleren Nichtleiters bei hohen Temperaturen zu brennen.

Es bestand somit die Notwendigkeit, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem das Widerstandsmaterial auf Basis von Rutheniumoxid oder Verbindungen desselben während des Brennens des mit einem Widerstandsversatz beschichteten Keramiksubstrats bei über 1000 °C erhalten bleibt.

Es hat sich herausgestellt, daß die beschriebenen Nachteile des bekannten Verfahrens vermieden werden können durch ein Verfahren zum Hochtemperaturbrennen eines Widerstandsmaterials auf Basis von Rutheniumoxid und/oder Ruthenaten mit Perowskit- oder Pyrchlorstruktur durch Wärmebehandlung eines Gegenstands aus einem keramischen Substrat, beschichtet mit einem Widerstandsversatz, der das obengenannte Widerstandsmaterial und ein schmelzbares mineralisches Bindemittel enthält, wobei die Wärmebehandlung bei einer Temperatur über 1050 °C in Gegenwart eines Pulverbetts aus Widerstandsmaterial auf Basis von Rutheniumoxid und/oder Ruthenaten mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur mit gleicher Zusammensetzung wie im Widerstandsversatz durchgeführt wird.

Das Pulverbett sättigt die Umgebung des Widerstandsversatzes mit Gas, RuO_3 und/oder RuO_4. Diese Umgebung blockiert die Verflüchtigungsreaktion des in dem Widerstandsversatzes enthaltenen Rutheniumoxids (RuO_2).

Pulver

$$RuO_2\ (s) \xrightarrow{O_2} RuO_3\ (g) + RuO_4\ (g) \qquad (2)$$

Reaktion (2) ist abhängig von:

- T °C
- Pulvervolumen
- O_2-Partialdruck

Widerstand

$$RuO_3\ (g) + RuO_4\ (g) \xrightarrow[-O_2]{} RuO_2\ (s)\ \text{Widerstand} \qquad (3)$$

Unter diesen Bedingungen darf die Brenntemperatur der Widerstände 1050 °C übersteigen.

Die von den Widerständen eingebrachte geringe Stoffmenge verändert das Gleichgewicht (3) nicht. Der aktive Teil der Widerstandspaste bleibt auf dem Träger.

Üblicherweise besteht der Widerstandstandsversatz aus einem Widerstandsmaterial in Form von feinverteilten Metalloxiden, unter anderem Rutheniumoxid und/oder Ruthenate mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur und dem Pulver eines mineralischen, schmelzbaren Bindemittels, vorzugsweise eines Flusses - die Bestandteile werden in einem organischen Medium dispergiert. Für die Herstellung der elektronischen Bauteile wird eine Schicht des Widerstandsversatzes auf einen gesinterten oder rohen Keramikträger aufgetragen, anschließend wird dieser Verbund in einem abgedeckten oder offenen feuerfesten Tiegel in einem Pulverbett gemäß Anspruch thermisch behandelt.

Dank des Pulverbettes aus Rutheniumoxid können die bisher geltende Temperaturgrenze von 1000 °C überschritten und der Brennzyklus speziell auf die Bedingungen der Nichtleiter-Keramiken für mittlere und hohe Temperaturen eingestellt werden. Der Brand erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 1100 und 1300 °C.

Es ist nicht erforderlich, daß der beschichtete Keramikträger mit dem RuO_2-Pulver direkten Kontakt hat. Das Pulver kann durch ein feines Platingitter getrennt werden, um zu verhindern, daß ein Fluß oder der Keramikträger möglicherweise mit dem Rutheniumoxid des Pulvers reagieren.

Die praktische Umsetzung der Erfindung wird an folgenden Beispielen näher erläutert:

Ausgangsmaterial ist ein ungebrannter Keramikträger, z.B. Bariumtitanat, Magnesiumtitanat oder Titanoxid. Dieser Träger besitzt auf seiner Oberfläche Ag/Pd-Kontakte. Die Herstellung der Widerstandspaste erfolgt nach bekannten Verfahren. Die Paste wird in gewünschter Struktur im Siebdruck aufgetragen.

Um eine gute Reproduzierbarkeit der Widerstände zu gewährleisten, wird die Dicke der ungebrannten Schicht gemessen. Die Proben werden sodann getrocknet und auf ein Platingitter gelegt. Unter diesem Gitter befindet sich das RuO_2-Pulver. Das gesamte System (RuO_2-Pulver/Gitter/Probe) wird in einen

abgedeckten feuerfesten Tiegel gegeben. Der Brennzyklus ist wie folgt:
Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/min., Haltezeit 1 h 30' bei 1100 °C, Abkühlgeschwindigkeit 5 °C/min. (Richtwerte).

Nach diesem Verfahren wurden Widerstandspasten auf Basis von RuO_2 mit unterschiedlichem Gehalt und verschiedenen Flüssen gesintert. Als Trägermaterialien können Elektronikkeramiken mit niedriger und hoher Dielektrizitätskonstante verwendet werden. Das Einbrennen des Verbundes, bestehend aus roher Keramik, Metallelektrode und Widerstand, erfolgt nach dem vorgenannten Brennzyklus. Nachstehend einige Beispiele:

Beispiel 1

Widerstandspulver: Mineralisches Bindemittel 50%
Leiterphase 50%
Mineralisches Bindemittel: Glas (Degussa:Produkt-Nr. 90 564)
mit folgenden Eigenschaften:

Erweichungsbeginn:	980 °C
Halbkugelpunkt:	>1200 °C
Wärmeausdehnungskoeffizient:	99 x $10^{-7}/K^{-1}$

Leiterphase: Rutheniumdioxid, auf chemischen Wege gewonnen aus Rutheniumchorid.

Vorbereitung der Paste für den Siebdruckauftrag: Mineralisches Bindemittel und Leiterphase mischen. Anpasten des Widerstandspulvers mit einem Siebdruckmedium (Degussa-Nummer 2709)

- Widerstandspulver 70%
- Medium 2709 30%
- Siebdruck
- Trocknen
- Einbrennen bei 1100 °C, 1 h 30' unter den erfindungsgemäßen Bedingungen.

Man erhält eine Widerstandsschicht auf Basis von RuO_2 mit einem Widerstand von 8 • 10^{-3} Ω•cm (berechnet aus dem Meßwert 8 Ω/□ und einer Schichtdicke von 10 µm).

Beispiel 2

Widerstandspulver: Mineralisches Bindemittel 75%
Leiterphase 25%
Mineralisches Bindemittel: wie Beispiel 1
Leiterphase: wie Beispiel 1
Vorbereitung der Paste für den Siebdruckauftrag:
wie Beispiel 1
Man erhält eine Widerstandsschicht auf Basis von RuO_2 mit einem Widerstand von 12 • 10^{-3} Ω•cm (berechnet aus dem Meßwert 12 Ω/□ und einer Schichtdicke von 10 µm).

Beispiel 3

Widerstandspulver: Mineralisches Bindemittel 50%
Leiterphase 50%
Mineralisches Bindemittel: Fluß (Degussa-Nummer 90 255) mit folgenden Eigenschaften:

Erweichungsbeginn:	910 °C
Halbkugelpunkt:	1280 °C
Wärmeausdehnungskoeffizient:	40 x $10^{-7}/K^{-1}$

Leiterphase: wie Beispiel 1
Vorbereitung der Paste für den Siebdruckauftrag: wie Beispiel 1
Man erhält eine Widerstandsschicht auf Basis von RuO_2 mit einem Widerstand von 5 • 10^{-3} Ω•cm (berechnet aus dem Meßwert 5 Ω/□ und einer Schichtdicke von 10 µm).

Beispiel 4

Widerstandspulver: Mineralisches Bindemittel 50%
Leiterphase 50%
Mineralisches Bindemittel: Fluß (Degussa-Nummer E6.140.2.) mit folgenden Eigenschaften:

Erweichungsbeginn:	810 °C
Halbkugelpunkt:	1250 °C
Wärmeausdehnungskoeffizient:	56 x $10^{-7}/K^{-1}$

Leiterphase: wie Beispiel 1
Vorbereitung der Paste für den Siebdruckauftrag:
wie Beispiel 1
Man erhält eine Widerstandsschicht auf Basis von RuO_2 mit einem Widerstand von 5 • 10^{-3} Ω•cm (berechnet aus dem Meßwert 5 Ω/□ und einer Schichtdicke von 10 µm).

Beispiel 5

Widerstandspulver: Mineralisches Bindemittel 54%
Leiterphase 46%
Mineralisches Bindemittel: Glaskeramik (Degussa-Nummer GPB01) mit folgenden Eigenschaften:

Schmelzpunkt	1350 °C
Wärmeausdehnungskoeffizient:	80 x $10^{-7}/K^{-1}$

Leiterphase: wie Beispiel 1
Vorbereitung der Paste für den Siebdruckauftrag:
wie Beispiel 1
Man erhält eine Widerstandsschicht auf Basis von RuO_2 mit einem Widerstand von 1 Ω•cm (berechnet aus dem Meßwert 1 k Ω/□ und einer Schichtdicke von 10 µm).

Beispiel 6

Widerstandspulver: Mineralisches Bindemittel 60%
Leiterphase 40%
Mineralisches Bindemittel: wie Beispiel 5
Leiterphase: wie Beispiel 1
Vorbereitung der Paste für den Siebdruckauftrag:
wie Beispiel 1
Man erhält eine Widerstandsschicht auf Basis von RuO_2 mit einem Widerstand von 100 Ω•cm (berechnet aus dem Meßwert 100 kΩ/□ und einer Schichtdicke von 10 µm).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hochtemperaturbrennen eines Widerstandsmaterials auf Basis von Rutheniumoxid und/oder Ruthenaten mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur durch Wärmebehandlung eines Gegenstand aus einem keramischen Substrat, beschichtet mit einem Widerstandsversatz, der das obengenannte Widerstandsmaterial und ein schmelzbares mineralisches Bindemittel enthält, wobei die Wärmebehandlung bei einer Temperatur über 1050 °C in Gegenwart eines Pulverbetts aus Widerstandsmaterial auf Basis von Rutheniumoxid und/oder Ruthenaten mit Perowskit- oder Pyrochlorstruktur mit gleicher Zusammensetzung wie im Widerstandsversatz durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Brand bei einer Temperatur zwischen 1100 °C und 1300 °C erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Keramiksubstrat eine ungesinterte Elektronikkeramik verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einem abgedeckten oder offenen feuerfesteten Tiegel erfolgt, in den der Verbund auf das Pulverbett oder ein Gitter über dem Pulverbett gestellt wird.

Claims

1. Process for the high temperature firing of a resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure by heat treating an article prepared from a ceramic substrate coated with a resistor compound which contains the above-stated resistor material and a fusible mineral binder, wherein the heat treatment is performed at a temperature of above 1050 °C in the presence of a powder bed of resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure of the same composition as in the resistor compound.

2. Process according to claim 1, characterised in that the firing proceeds at a temperature between 1100 °C and 1300 °C.

3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that an unsintered electronics ceramic is used as the ceramic substrate.

4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the heat treatment proceeds in a covered or open refractory crucible in which the composite is placed on the powder bed or a grating above the powder bed.

Revendications

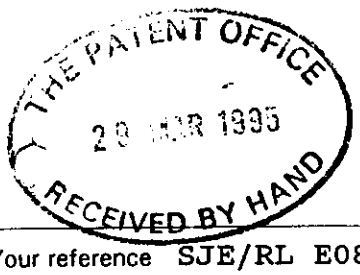
1. Procédé de cuisson à haute température d'un matériau de résistance à base d'oxyde de ruthénium et/ou de ruthénates à structure perowskite ou pyrochlore par traitement thermique d'une pièce constituée d'un substrat céramique, recouvert d'un dépôt résistif, qui contient le matériau résistant ci-dessus et un liant minéral fusible, dans lequel on réalise le traitement thermique à une température supérieure à 1050 °C en présence d'un lit de poudre de matériau résistant à basse d'oxyde de ruthérium et/ou de ruthénates à structure perowskite ou pyrochlore de même composition que celle du dépôt résistif.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on réalise la cuisson à une température comprise entre 1100 °C et 1300 °C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme substrat céramique une céramique d'électronique non frittée.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on réalise le traitement thermique dans un creuset réfractaire ouvert ou fermé, dans lequel le composite est posé sur le lit de poudre ou qu'un treillis est placé sur le lit de poudre.

official use





Your reference SJE/RL E08606GB

Notes

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071 438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

the whole description

those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

The Patent Office

Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)

Form 54/77 **Patents Act 1977**

1 European Patent number

1 Please give the European Patent number:

0 541 937 /

2 Proprietor's details

2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name
DEGUSSA AG
Address
WEISSFRAUENSTRASSE 9
D-60311 FRANKFURT
GERMANY

Postcode

ADP number (if known): 50480391002

3 European Patent Bulletin date

3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date

08/02/1995 /

(day month year)

Please turn over

4 Agent's details

4 Please give name of agent (if any):

ELKINGTON AND FIFE

5 *An address for service in the United Kingdom must be supplied.*

5 Address for service

Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

Name

ELKINGTON AND FIFE

Address

PROSPECT HOUSE
8 PEMBROKE ROAD
SEVENOAKS
KENT

Postcode TN13 1XR

ADP number (if known) 67004

Signature

Please sign here ➡

Signed

Date 27/03/1995

(day month year)

Reminder

Have you attached:

- ☑ one duplicate copy of this form?
- ☑ two copies of the translation including any drawing (verified to the satisfaction of the Comptroller)?
- ☐ any continuation sheets (if appropriate)?

THE PATENTS ACT 1977, AS AMENDED,

AND

THE RULES MADE THEREUNDER

I, Paul David Churchill Clarke, B.A., MITI., translator to Messrs. Taylor & Meyer, of 29 Kingsmead Road, London SW2 3HY, declare that I am conversant with the German and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying text is a true translation of the text on which the European Patent Office has granted or intends to grant European Patent No. 0 541 937 in the name of Degussa AG.

Signed this 1st day of March 1995

P.D.C. Clarke

.....

Specification

This invention relates to a process for the high temperature firing of a resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure by heat treating an article prepared from a ceramic substrate coated with a resistor compound which contains the above-stated resistor material and a fusible mineral binder.

The area of application of the invention is the electronics industry: single component parts, multicomponents, electrical resistors, thick film hybrid circuits.

The invention comes within the context of the production of multi-function electronic components and in particular relates to a process in which a resistor paste based on RuO_2 is applied to an unsintered dielectric article and the two are together fired at elevated temperatures.

Resistor compounds based on noble metals (Ag, Pd, Rh, Ru, Au, Pt, Ir), which compounds contain a mineral binder which melts at between 550 and 900°C are adequately known. Resistor pastes are produced by thorough dispersion of the conductive substances and fluxes in an organic medium. This organic phase is necessary in order to allow application of the mixture, it is vaporised during firing of the resistor paste.

In order to obtain resistor layers having good reproducibility and, especially, elevated temperature stability (-50°C to +150°C), metal oxides are used as the active constituent of the resistors. RuO_2 and the compounds thereof, for example $CaRuO_3$, $Bi_2Ru_2O_7$ and other mixed oxides based on RuO_2 are well suited for this purpose. RuO_2-based resistor pastes are today sintered at 850°C.

DE-A 16 40 561, for example, teaches a resistor composition prepared from 10 to 80 wt.% of finely divided ruthenium

oxide and 90 to 20 wt.% of glass, wherein part of the ruthenium oxide may be replaced by oxides from groups I, II and V of the periodic system. This resistor composition is fired on a non-conductive substrate at 650°C.

Another resistor composition containing ruthenium oxide, glass and at least one oxide of the elements La, Nd, Pr and Sm is known from DE-A 32 47 224. Firing is performed at 850°C.

JP-A 55086101 teaches a process for firing resistor elements, wherein during firing at last 50%, preferably the entirety of these elements lie in a powder bed of zinc oxide containing ≥ 0.2% Bi_2O_3.

The firing temperature of ruthenium oxide and RuO_2-based mixed oxides cannot exceed 1000°C so that oxidation of the ruthenium IV is prevented. In fact, at temperatures of above 1000°C the ruthenium passes from oxidation number IV to oxidation number VI or VIII and forms RuO_3 or RuO_4, oxides which are volatile at this temperature (*The thermodynamic properties and stability of ruthenium and osmium oxides*, A.B. Nikol'skii and A.N. Ryabov, *Russ. I. Inorg. Chem.*, vol. 10, n° 1 (1965)).

$$(RuO_2\ (s) + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftarrows RuO_3\ (g)\ 600°C < T < 1050°C) \quad (1)$$

$$(RuO_2\ (s) + O_2 \rightleftarrows RuO_4\ (g)\ T > 1050°C)$$

Experience has shown that the ruthenium oxide based resistor layer is systematically volatilised at firing temperatures of above 1050°C in an atmosphere containing oxygen or a neutral atmosphere (N_2, Ar).

In a neutral atmosphere, oxygen is introduced by the ceramic substrate or the mineral binder, a volatilisation reaction cannot be prevented.

Due to the volatilisation of ruthenium oxide, it has not been possible to fire resistor pastes based on RuO_2 or mixed oxides of RuO_2 as the active phase together with the ceramic substrate in the form of a central non-conducting component at elevated temperatures.

There was thus a need to develop a process in which the resistor material based on ruthenium oxide or compounds thereof is retained during firing of the ceramic substrate coated with the resistor compound at above 1000°C.

It has been found that the stated disadvantages of the known process may be avoided by a process for the high temperature firing of a resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure by heat treating an article prepared from a ceramic substrate coated with a resistor compound which contains the above-stated resistor material and a fusible mineral binder, wherein the heat treatment is performed at a temperature of above 1050°C in the presence of a powder bed of resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure of the same composition as in the resistor compound.

The powder bed saturates the environment of the resistor compound with gas, RuO_3 and/or RuO_4. This environment blocks the volatilisation reaction of the ruthenium oxide (RuO_2) contained in the resistor compound.

<u>Powder</u>

$$RuO_2\ (s) \xrightarrow{O_2} RuO_3\ (g) + RuO_4\ (g) \qquad (2)$$

Reaction (2) is dependent upon:

- T °C
- powder volume
- O_2 partial pressure

<u>Resistor</u> RuO_3 (g) + RuO_4 (g) → RuO_2 (s) (3)
$-O_2$ resistor

Under these conditions, the resistor firing temperature may exceed 1050°C.

The small quantity of material introduced by the resistors does not alter the equilibrium (3). The active portion of the resistor paste remains on the substrate.

The resistor compound customarily consists of a resistor material in the form of finely divided metal oxides, *inter alia* ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure and a powder of a mineral, fusible binder, preferably a flux - the constituents are dispersed in an organic medium. The electronic components are produced by applying a layer of the resistor compound onto a sintered or unfired ceramic substrate, this composite is then thermally treated according to the claim in a covered or open refractory crucible in a powder bed.

Thanks to the ruthenium oxide powder bed, the previously applicable temperature limit of 1000°C may be exceeded and the firing cycle specially adjusted to the conditions for nonconductive ceramics for medium and high temperatures. Firing is preferably performed at temperatures of between 1100 and 1300°C.

It is not necessary for the coated ceramic substrate to be in direct contact with the RuO_2 powder. The powder may be separated by a fine platinum grid in order to prevent a flux or the ceramic support from possibly reacting the with ruthenium oxide in the powder.

The following examples illustrate the practical realisation of the invention in greater detail:

The starting material is an unfired ceramic substrate, for example barium titanate, magnesium titanate or titanium dioxide. This substrate has Ag/Pd contacts on its surface. The resistor paste is produced using customary methods. The paste is applied in the desired structure by screen printing.

In order to ensure good reproducibility of the resistors, the thickness of the unfired layer is measured. The samples are then dried and laid upon a platinum grid. The RuO_2 powder is located beneath this grid. The entire system (RuO_2 powder/grid/sample) is placed in a covered refractory crucible. The firing cycle is as follows:

Heating rate 5°C/min, holding time 1 hour 30 minutes at 1100°C, cooling rate 5°C/min (guide values).

Resistor pastes based on RuO_2 with various contents and different fluxes were sintered using this process. Substrate materials which may be used are electronics ceramics with low and high dielectric constants. The composite consisting of unfired ceramic, metal electrode and resistor is fired using the above-stated firing cycle. Some examples follow:

Example 1

Resistor powder: Mineral binder 50%
Conductive phase 50%

Mineral binder: Glass (Degussa product n° 90 564) with the following properties:

Start of softening:	980°C
Hemisphere temperature:	> 1200°C
Coefficient of thermal expansion:	$99 \times 10^{-7}/K^{-1}$

Conductive phase: ruthenium dioxide, obtained chemically from ruthenium chloride.

Preparation of paste for application by screen printing:
Mix mineral binder and conductive phase. Prepare a paste of the resistor powder with a screen printing medium (Degussa n° 2709)

- resistor powder 70%
- medium 2709 30%
- screen printing
- drying
- firing at 1100°C, 1 hour 30 minutes under the conditions according to the invention.

A RuO_2 based resistor layer with a resistance of $8 \cdot 10^{-3}$ $\Omega \cdot cm$ is obtained (calculated from the measured value of 8 $\Omega/\square$ and a layer thickness of 10 μm).

Example 2

Resistor powder: Mineral binder 75%
Conductive phase 25%

Mineral binder: as example 1

Conductive phase: as example 1

Preparation of paste for application by screen printing: as example 1

A RuO_2 based resistor layer with a resistance of $12 \cdot 10^{-3}$ $\Omega \cdot cm$ is obtained (calculated from the measured value of 12 $\Omega/\square$ and a layer thickness of 10 μm).

Example 3

Resistor powder: Mineral binder 50%
Conductive phase 50%

Mineral binder: Flux (Degussa n° 90 255)
with the following properties:
Start of softening: 910°C
Hemisphere temperature: 1280°C
Coefficient of thermal expansion: $40 \times 10^{-7}/K^{-1}$

Conductive phase: as example 1

Preparation of paste for application by screen printing:
as example 1

A RuO_2 based resistor layer with a resistance of $5 \cdot 10^{-3}$ $\Omega \cdot cm$ is obtained (calculated from the measured value of 5 $\Omega/\square$ and a layer thickness of 10 μm).

Example 4

Resistor powder: Mineral binder 50%
Conductive phase 50%

Mineral binder: Flux (Degussa n° E6.140.2)
with the following properties:
Start of softening: 810°C
Hemisphere temperature: 1250°C
Coefficient of thermal expansion: $56 \times 10^{-7}/K^{-1}$

Conductive phase: as example 1

Preparation of paste for application by screen printing:
as example 1

A RuO_2 based resistor layer with a resistance of $5 \cdot 10^{-3}$ $\Omega \cdot cm$ is obtained (calculated from the measured value of 5 $\Omega/\square$ and a layer thickness of 10 μm).

Example 5

Resistor powder: Mineral binder 54%
Conductive phase 46%

Mineral binder: Vitreous ceramic (Degussa n° GPB01) with the following properties:
Melting point: 1350°C
Coefficient of thermal expansion: $80 \times 10^{-7}/K^{-1}$

Conductive phase: as example 1

Preparation of paste for application by screen printing: as example 1

A RuO_2 based resistor layer with a resistance of 1 $\Omega \cdot cm$ is obtained (calculated from the measured value of 1 $k\Omega/\square$ and a layer thickness of 10 μm).

Example 6

Resistor powder: Mineral binder 60%
Conductive phase 40%

Mineral binder: as example 5

Conductive phase: as example 1

Preparation of paste for application by screen printing: as example 1

A RuO_2 based resistor layer with a resistance of 100 Ω·cm is obtained (calculated from the measured value of 100 kΩ/□ and a layer thickness of 10 μm).

Patent claims

1. Process for the high temperature firing of a resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure by heat treating an article prepared from a ceramic substrate coated with a resistor compound which contains the above-stated resistor material and a fusible mineral binder, wherein the heat treatment is performed at a temperature of above 1050°C in the presence of a powder bed of resistor material based on ruthenium oxide and/or ruthenates with a perovskite or pyrochlore structure of the same composition as in the resistor compound.

2. Process according to claim 1, characterised in that the firing proceeds at a temperature between 1100°C and 1300°C.

3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that an unsintered electronics ceramic is used as the ceramic substrate.

4. Process according to one of claims 1 to 3, characterised in that the heat treatment proceeds in a covered or open refractory crucible in which the composite is placed on the powder bed or a grating above the powder bed.

REGISTER ENTRY FOR EP0541937

European Application No EP92116327.5 filing date 24.09.1992

Application in German

Priority claimed:
15.11.1991 in France - doc: 9114082

Designated States DE ES FR GB IT NL PT

Title PROCESS FOR HIGH TEMPERATURE SINTERING OF A RESISTOR MATERIAL BASED ON RUTHENIUM OXIDE OR COMPOUNDS THEREOF.

Applicant/Proprietor
DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, W-6000 Frankfurt (Main), Federal Republic of Germany [ADP No. 57678682001]

Inventors
AXEL NIEMANN, 1 rue du Chinchauvaud, F-87000 Limoges, France [ADP No. 60872751001]

JEAN-PIERRE MERCURIO, La Chapelle Blanche, F-87420 St. Victurnien, France [ADP No. 60872769001]

GUY ROCHE, Chemin de Gigondas, F-87170 Isle, France [ADP No. 60782505001]

GERARD LABREGERE, 6 rue Jean Rebier, F-87170 Isle, France [ADP No. 60782497001]

Classified to
C04B H01C

Address for Service
ELKINGTON AND FIFE, Prospect House, 8 Pembroke Road, SEVENOAKS, Kent, TN13 1XR, United Kingdom [ADP No. 00000067004]

Publication No EP0541937 dated 19.05.1993 and granted by EPO 08.02.1995.
Publication in German

Examination requested 24.09.1992

Patent Granted with effect from 08.02.1995 (Section 25(1)) with title PROCESS FOR HIGH TEMPERATURE SINTERING OF A RESISTOR MATERIAL BASED ON RUTHENIUM OXIDE OR COMPOUNDS THEREOF. Translation filed 29.03.1995

06.01.1995 Notification from EPO of change of Applicant/Proprietor details
from
DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, W-6000 Frankfurt (Main), Federal Republic of Germany [ADP No. 57678682001]
to
DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt, Federal Republic of Germany [ADP No. 57678682001]
Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

05.02.1996 Application under Section 32 filed on 29.01.1996
Entry Type 8.1 Staff ID. PE Auth ID. F21

16.02.1996 CERDEC AKTIENGESELLSCHAFT KERAMISCHE FARBEN, Incorporated in the Federal Republic of Germany, Gutleutstrasse 215, D-60327 Frankfurt, Federal Republic of Germany [ADP No. 06974562001]
registered as Applicant/Proprietor in place of
DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt, Federal Republic of Germany [ADP No. 57678682001]
by virtue of deed of assignment dated 16.01.1996. Certified copy filed on EP0541937
Entry Type 8.4 Staff ID. PH Auth ID. F21

**** END OF REGISTER ENTRY ****

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0541937

PROPRIETOR(S)

Cerdec Aktiengesellschaft Keramische Farben, Incorporated in the Federal Republic of Germany, (Gutleutstrasse 215, D-60327 Frankfurt, Federal Republic of Germany)

DATE FILED 24.09.1992

DATE GRANTED 08.02.1995

DATE NEXT RENEWAL DUE 24.09.1997

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL 16.08.1996

YEAR OF LAST RENEWAL 05

STATUS PATENT IN FORCE

**** END OF REPORT ****