

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 144777 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 5260/76

(51) Int.Cl.³ H 01 C 7/00

(22) Indleveringsdag 23. nov. 1976

H 01 C 17/28

(24) Løbedag 23. nov. 1976

(41) Alm. tilgængelig 25. maj 1977

(44) Fremlagt 1. jun. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 24. nov. 1975, 634481, US

(71) Ansøger TRW INC., Los Angeles, US.

(72) Opfinder Kenneth Malcolm Merz, US: Howard Edwin Shapiro, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Elektrisk modstand og fremgangs=
måde til fremstilling af samme.

Opfindelsen angår en elektrisk modstand omfattende et substrat af et elektrisk isolerende materiale, en terminalbelægning på substratet og en film af modstandsmateriale, som står i forbindelse med terminalbelægningen, og i hvilken der er partikler af et ledende materiale indeholdende et uædelt metal.

En elektrisk modstand af denne art kendes f.eks. fra dansk patentskrift nr. 139.826. Den pågældende terminalbelægning består af en til overfladen af det isolerende substrat bundet glasbelægning, idet der jævnt fordelt i glasbelægningen er partikler af ruthenium, iridium eller rhodium eller blandinger deraf.

Ifølge opfindelsen omfatter terminalbelægningen et ledende materiale bestående af molybdæn, wolfram eller blandinger heraf.

Derved opnås et terminalbelægningsmateriale, som er foreneligt med emaljemodstandsmaterialer, og som er karakteriseret ved en ekstrem høj stabilitet, og som desuden er forholdsvis billigt.

Til opnåelse af en ønsket loddebarhed kan der være tilvejebragt en nikkelfilm på dele af terminalbelægningerne, der ikke er overlappet af modstandsmaterialefilmen.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af en elektrisk modstand, hvor der på et substrat af et elektrisk isolerende materiale påføres lag af terminalbelægningsmateriale. Ifølge opfindelsen anvendes der et terminalbelægningsmateriale indeholdende partikler af et ledende materiale bestående af molybdæn, wolfram eller blandinger heraf, idet terminalbelægningsmaterialet brændes til dannelse af terminalbelægninger indeholdende wolfram eller molybdæn bundet til substratet, og en modstandsmaterialefilm til sidst påføres mellem terminalbelægningerne og dækkende disse. Derved opnås

en særlig hensigtsmæssig fremgangsmåde til fremstilling af modstande.

Der kan med fordel tilsættes magnesium eller titan til molybdænmaterialiet for forbedring af dets binding til substratet.

- 5 Terminalbelægningsmaterialiet kan med fordel brændes ved en temperatur på 1450-1620°C i en reducerende atmosfære, idet der derved opnås en særlig høj stabilitet.

- 10 Endelig kan ifølge opfindelsen den reducerende atmosfære udgøres af fugt-dissocieret ammoniak, hvorhos terminalbelægningsmaterialiet forud for brændingen er tørret ved en temperatur på 100-150°C. Derved opnås en passende tørring inden brændingen.

Opfindelsen skal nærmere forklares i det følgende under henvisning til tegningen, hvor

- 15 fig. 1 viser en elektrisk modstand ifølge opfindelsen set oppefra,

fig. 2 den i fig. 1 viste modstand set i snit efter linien 2-2, og

fig. 3 modstanden set i snit efter linien 3-3.

- 20 Den i fig. 1 og 2 viste elektriske modstand 10 omfatter et fladt substrat 12 af et elektrisk isolerende materiale. På overfladen af substratet er der to indbyrdes adskilte terminalbelægninger 14. Mellem terminalbelægningerne 14 er der en film af modstandsmateriale 16. Modstandsmaterialefilmen 16
25 overlapper og står i forbindelse med terminalbelægningerne 14. De dele af terminalbelægningerne 14, der ikke overlappes af modstandsmaterialefilmen 16, er dækket af en nikkel-kontaktfilm 18 - se fig. 3.

Substratet 12 er af et elektrisk isolerende materiale, som tåler påføring af terminalbelægninger 14 og modstandsmaterialefilm 16. Substratet er almindeligvis af keramisk materiale, såsom glas, porcelain, steatit, bariumtitanat, aluminiumoxid eller lignende. Selvom substratet 12 er vist som et fladt legeme, kan det også være rørformet.

Modstandsfilmen 16 udgøres fortrinsvis af et glasagtigt emaljemodstandsmateriale i form af et lag glas 20, i hvilket partikler 22 af et ledende materiale er indlejret og dispergeret. De ledende partikler 22 udgøres f.eks. af en blanding af tantalnitrid og tantal eller en blanding af wolframcarbid og wolfram.

Terminalbelægningerne 14 udgøres af wolfram eller molybdæn eller blandinger heraf. Disse metaller er gode ledere, og det har vist sig, at de er forenelige med glasagtige emaljemodstandsmaterialer, især de, der som ledende fase indeholder en blanding af enten tantalnitrid og tantal eller wolframcarbid og wolfram.

Ved fremstilling af en modstand 10 bliver terminalbelægningerne 14 først påført på substratet 12. Terminalbelægningerne 14 fremstilles af et materiale, der er sammensat af findelte partikler på mindre end $20\text{ }\mu$ af det ønskede metal eller den ønskede blanding af metaller tilsat et passende bindemiddel. Bindemidlet er fortrinsvis et organisk medium, såsom butylcarbitolacetat, fyrrenåleolie, ethylencellulose eller kommercielt tilgængelige medier, såsom Reusche-skabelon-bindemidler. Passende bindemidler anvendes til at frembringe en blanding med den ønskede viskositet for den specielle måde, ved hvilken terminalbelægningsmaterialet påføres på substratet 12. Terminalbelægningsmaterialet påføres ved dypning, sprøjtning, påmaling eller skabelonpåføring. Til påføring af en terminalbelægning på et fladt substrat foretrækkes skabelonpåføring. Efter at terminalbelægningsmaterialet er påført på substratet, tørres det i luft ved

en temperatur på omkring 100°C - 150°C for fjernelse af det flydende bindemiddel. Det dækkede substrat brændes derefter i en ovn ved 1525°C eller ved en temperatur på 1450°C - 1620°C i omkring 1/2 time. Ovnene indeholder en atmosfære, der er
5 vædet af dissocieret ammoniak ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) med et dugpunkt på $-30^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$. Ved brændingen fjernes bindemidlet, og metalterminalerne binder til substratet.

For at forbedre adhæsionen af molybdænterminalbelægningen til et keramisk substrat kan der til terminalbelægningsmateriale
10 rialet tilsættes magnesium eller titan i en mængde på 5-20%, idet magnesiumet eller titanen øjensynligt reagerer med keramikken, således at der opnås en bedre adhæsion.

Modstandsmaterialelaget 16 påføres på substratet 12 på kendt måde. For et glasagtigt emaljemodstandsmateriale, der er en
15 blanding af en glasfritte, ledende partikler og et passende bindemiddel, kan modstandsmaterialet påføres ved dypning, sprøjtning, maling eller skabelonpåføring. Til påføring af modstandsmaterialelaget i den på tegningen viste form på et fladt substrat foretrækkes skabelonpåføring. Modstandsmaterialet
20 lufttørres ved en temperatur på 100°C til 150°C . For at sikre en fuldstændig fjernelse af bindemidlet kan modstandsmaterialelaget derefter opvarmes til omkring 350°C i en inaktiv atmosfære, såsom nitrogen. Modstandsmaterialelaget brændes derefter ved en temperatur, ved hvilken glasfritten smelter. Brændetemperaturen afhænger af den anvendte
25 glasfritte og det anvendte ledende materiale. Den anvendte glasfritte er almindeligvis et borsilikatglas. Et modstandsmateriale, der indeholder sådanne glasfritter, brændes almindeligvis ved en temperatur på 850°C til 1150°C . Modstandsmaterialet brændes fortrinsvis i en inaktiv atmosfære, såsom
30 en nitrogenatmosfære.

Efter afkøling af modstandsmaterialelaget 16 dækkes de udækkede dele af terminalbelægningen 14 med et lag nikkel 18 for at gøre terminalbelægningerne loddebare. Nikkellaget påføres

enten ved elektrolytisk eller ikke-elektrolytisk påmaling, medens modstandsmaterialelaget påføres med skabelon. Ledere kan loddes til terminalbelægningerne 14, og modstanden 10 kan indkapsles i et passende beskyttelsesmateriale.

5 Nedenstående eksempler tjener til illustration.

Eksempel I

Modstande fremstilles ved på overfladen af et fladt aluminium-
oxidsubstrat at påføre et miniatuermønster, som det, der er
vist i fig. 1, til dannelsen af et antal indbyrdes adskilte
10 terminalbelægninger af molybdæn og et modstandsmaterialelag
mellem terminalbelægningerne og overlappende disse. Modstands-
materialelaget udgøres af et lag glas med partikler af tan-
talnitridd og tantal dispergeret i glasset. De blottede dele af
terminalbelægningerne blev dækket af nikkel, og terminaler
15 blev loddet til de nikkelbelagte terminalbelægninger. Modstan-
dene blev derefter indkapslet i plastmateriale.

Modstandene blev derefter afprøvet for at bestemme egenska-
berne af modstandsmaterialet, terminalbelægningsmaterialet og
terminalbelægningernes forenelighed med modstandsmaterialet.
20 Afprøvningerne omfattede lavtemperatúrafprøvning (LTO), en
fugtighedstest, en kortvarig overbelastningsprøve (STOL), en
temperaturcyklustest, en belastningslevetidspøve, m.v.

Lavtemperatúrafprøvningen (LTO) tjener til at bestemme mod-
standens evne til at arbejde ved lave temperaturer. Ved den-
25 ne prøve anbringes modstandene omkring 45 min. i et kammer
ved omkring -65°C , og der påtrykkes en arbejds-spænding. Efter
at spændingen er fjernet, bringes modstandene langsomt til-
bage til stuetemperatur. Modstandsværdierne måles før og
efter afprøvningen.

30 Fugtighedsprøven tjener til at bestemme, i hvilken udstræk-
ning komponenten tåler høj fugtighed og varme. Ved denne
prøve underkastes modstandene en temperaturcyklus i høj fug-

tighed. Modstandsværdierne måles før og efter prøven for at bestemme ændringerne, og de afprøvede modstande undersøges for mekaniske beskadigelser.

5 Korttids-overbelastningsprøven (STOL) foretages for at bestemme stabiliteten af modstandsfilmen og terminalbelægningen. Ved denne prøve underkastes modstandene en spænding på omkring 2,5 gange den dimensionerede kontinuerlige arbejds-
spænding i omkring 5 sek. Værdien af modstandene måles før og
10 efter prøven for at bestemme ændringerne, og modstandene undersøges visuelt for fysiske beskadigelser.

Ved temperaturcyklusprøven (den termiske chokprøve) undersøges resistansen af komponenten, og dens dele udsættes for
ekstremt høje og ekstremt lave temperaturer og for alternerende chok ved disse ekstremer. Ved denne prøve udsættes mod-
15 standene for et antal temperaturcyklusændringer. Ved hver cyklus sænkes temperaturen først til omkring -55°C og hæves derefter til 25°C og videre til omkring 85°C og afkøles derefter tilbage til 25°C , idet modstandene holdes ved hver
temperatur i en specificeret tidsperiode. Modstandene måles
20 før og efter prøven til bestemmelse af ændringerne.

Ved belastningslevetidspøven bestemmes indvirkningen af en høj temperatur, medens modstandene belastes over en længere tidsperiode. Ved denne prøve anbringes modstandene i et kam-
mer ved omkring 70°C , og en arbejds-spænding påtrykkes med mel-
25 lemrum over en længere tidsperiode. Modstandene måles forud for prøven og med faste tidsintervaller til bestemmelse af ændringerne.

Gennemvarmningsafprøvningen tjener til at bestemme indvirkningen på modstandene, når de udsættes for høje temperaturer
30 over en længere tidsperiode. Ved denne prøve anbringes modstandene i et kammer ved 150°C , uden at modstandene er belastet, og de holdes ved denne forhøjede temperatur i en længere tidsperiode. Modstandsværdierne måles inden afprøvningen og med faste intervaller under prøven til bestemmelse af ændrin-

gerne.

Afprøvningsresultaterne er vist i tabel I, idet ændringerne er angivet i procent.

TABEL I

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
5	LTO	$\pm 0,01$	0,01	- 0,02
	STOL	$\pm 0,01$	0,05	--0,04
	Fugt	$\pm 0,02$	0,04	- 0,02
	Temperaturcyklus	$\pm 0,01$	0,02	- 0,03
10	70°C belastet levetid			
	216 timer	- 0,03	0,00	- 0,05
	504 timer	- 0,03	- 0,02	- 0,05
	1000 timer	- 0,01	0,00	- 0,04
	Gennemvarmning			
15	96 timer	$\pm 0,03$	0,05	0,00
	240 timer	$\pm 0,02$	0,07	- 0,01
	504 timer	0,03	0,04	0,00
	1000 timer	0,04	0,08	0,00

Eksempel II

- 20 Modstande fremstilles ved på overfladen af et fladt aluminium=
- oxidsubstrat at påføre et multibelt miniatuermønster - se
- fig. 1 - til dannelselse af et antal indbyrdes adskilte wolfram-
- terminalbelægnings. Terminalbelægningsene, der blev påført
- ved skabelonmaling på substratet, bestod af en blanding af
- 25 fine partikler af wolfram og et bindemiddel. Terminalbelæg-
- ningerne blev tørret i luft ved en temperatur på 100°C til
- 150°C og blev derefter brændt ved omkring 1525°C i 1/2 time
- i et atmosfære af fugtdissocieret ammoniak ($N_2 + H_2$). Et
- modstandsmaterialelag blev så påført på substratet mellem
- 30 terminalbelægningsene og overlappende disse. Modstandsmate-
- rialelaget, der bestod af en blanding af en glasfritte og

partikler af tantalnitrid og tantal i et bindemiddel, blev derefter påført ved skabelonmaling. Modstandsmaterialet blev tørret i luft ved omkring 100°C til 150°C og opvarmet i nitrogen ved omkring 350°C for fjernelse af bindemidlet. Modstandene blev derefter brændt i nitrogen for at smelte glasset. Efter afkøling blev de uddækkede dele af terminalbelægningerne dækket af et lag nikkel, og terminaler blev loddet til terminalbelægningerne. Modstandene blev derefter indkapslet i et plastmateriale. Modstandene blev afprøvet som i eksempel I. Resultaterne i procent ændring er vist i tabel II.

TABEL II

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
	LTO	± 0,01	0,02	- 0,02
	STOL	± 0,01	0,02	- 0,01
15	Fugt	0,02	0,06	0,00
	Temperaturcyklus	± 0,02	0,07	- 0,02
	70°C belastet levetid			
	216 timer	± 0,02	0,02	- 0,05
	504 timer	± 0,03	0,05	- 0,04
20	1000 timer	± 0,02	0,15	- 0,02
	Gennemvarmning			
	96 timer	0,02	0,05	0,00
	240 timer	± 0,02	0,08	- 0,01
	504 timer	± 0,02	0,10	- 0,01
25	1000 timer	0,03	0,12	0,00

Eksempel III

Modstande blev fremstillet på samme måde i eksempel II, bortset fra at terminalbelægningerne blev fremstillet af et terminalbelægningsmateriale i form af en blanding af 90 vægt% molybdæn og 10 vægt% titan. Prøveresultaterne i procent ændring er vist i tabel III.

TABEL III

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
	LTO	$\pm 0,01$	0,02	- 0,02
	STOL	$\pm 0,01$	0,01	- 0,03
5	Fugt	0,02	0,04	0,00
	Temperaturcyklus	- 0,01	0,00	- 0,03
	70°C belastet levetid			
	216 timer	- 0,02	0,00	- 0,05
	504 timer	- 0,02	0,00	- 0,05
10	1000 timer	$\pm 0,01$	0,01	- 0,04
	Gennemvarmning			
	96 timer	0,03	0,06	0,00
	240 timer	0,03	0,10	0,00
	540 timer	0,04	0,08	0,00
15	1000 timer	0,08	0,43	0,03

Eksempel IV

Modstande blev fremstillet på samme måde som i eksempel II, bortset fra at terminalbelægningerne blev fremstillet af et terminalbelægningsmateriale i form af en blanding af 80 vægt% molybdæn og 20 vægt% magnesium. Prøveresultaterne i procent ændring er vist i tabel IV.

TABEL IV

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
	LTO	$\pm 0,01$	0,03	- 0,02
	STOL	$\pm 0,01$	0,02	- 0,07
5	Fugt	0,02	0,07	0,00
	Temperaturcyklus	$\pm 0,02$	0,01	- 0,05
	70°C belastet levetid			
	216 timer	- 0,03	- 0,01	- 0,07
	504 timer	- 0,04	- 0,01	- 0,08
10	1000 timer	- 0,03	0,00	- 0,07
	Gennemvarmning			
	96 timer	$\pm 0,01$	0,03	- 0,02
	240 timer	$\pm 0,02$	0,05	- 0,02
	504 timer	$\pm 0,02$	0,05	- 0,02
15	1000 timer	$\pm 0,02$	0,06	- 0,02

Eksempel V

Modstande blev fremstillet på samme måde som i eksempel II, bortset fra at terminalbelægninger blev fremstillet af et terminalbelægningsmateriale i form af en blanding af 80 vægt% molybdæn og 20 vægt% magnesium tilsat et bindemiddel, som udgjorde mindre end 5 vægt%. Prøveresultaterne i procent ændring er vist i tabel V.

TABEL V

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
	LTO	$\pm 0,01$	0,01	- 0,02
	STOL	$\pm 0,01$	0,03	- 0,02
5	Fugt	$\pm 0,01$	0,03	- 0,01
	Temperaturcyklus	$\pm 0,01$	0,01	- 0,03
	70°C belastet levetid			
	216 timer	- 0,03	0,00	- 0,05
	504 timer	$\pm 0,03$	0,01	- 0,04
10	1000 timer	$\pm 0,03$	0,03	- 0,04
	Gennemvarmning			
	96 timer	$\pm 0,01$	0,04	- 0,01
	240 timer	$\pm 0,01$	0,05	- 0,02
	504 timer	$\pm 0,01$	0,02	- 0,03
15	1000 timer	$\pm 0,01$	0,05	- 0,03

Eksempel VI

Modstande blev fremstillet på samme som eksempel II, bortset fra at terminalbelægningerne blev fremstillet af et terminalbelægningsmateriale i form af en blanding af 75 vægt% molybdæn og 25 vægt% wolfram. Prøveresultaterne i procent ændring er vist i tabel VI.

TABEL VI

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
	LTO	$\pm 0,01$	0,01	- 0,02
	STOL	$\pm 0,01$	0,02	- 0,01
5	Fugt	$\pm 0,02$	0,04	- 0,01
	Temperaturcyklus	$\pm 0,01$	0,02	- 0,03
	70°C belastet levetid			
	216 timer	- 0,03	- 0,01	- 0,05
	504 timer	- 0,03	- 0,01	- 0,05
10	1000 timer	- 0,02	0,00	- 0,04
	Gennemvarmning			
	96 timer	$\pm 0,01$	0,02	- 0,02
	240 timer	$\pm 0,01$	0,07	- 0,03
	504 timer	$\pm 0,01$	0,02	- 0,02
15	1000 timer	$\pm 0,01$	0,03	- 0,02

Af ovenstående eksempler ses, at modstande med terminalbelægninger ifølge opfindelsen er meget stabile, idet de under forskellige afprøvninger kun ændres meget lidt. Dette viser, at terminalbelægningerne ifølge opfindelsen er stabile og forenelige med de nævnte modstandsmaterialer.

Eksempel VII

Modstande blev fremstillet på samme måde som i eksempel II, bortset fra at terminalbelægningerne blev fremstillet af et terminalbelægningsmateriale i form af en blanding af 80 vægt% molybdæn og 20 vægt% magnesium, og det anvendte modstandsmaterialelag bestod af en blanding af glasfritte og partikler af wolframcarbide og wolfram. Prøveresulterne i procent ændring er vist i tabel VII.

TABEL VII

		<u>Gennemsnit</u>	<u>Spændvidde</u>	
	LTO	$\pm 0,04$	0,29	- 0,17
	STOL	$\pm 0,03$	0,11	- 0,18
5	Fugt	- 0,22	- 0,03	- 0,27
	Temperaturcyklus	$\pm 0,07$	0,43	- 0,08
	70°C belastet levetid			
	1000 timer	$\pm 0,27$	0,19	- 0,69
	2000 timer	$\pm 0,26$	0,14	- 0,67
10	Gennemvarmning			
	1000 timer	$\pm 0,61$	1,45	- 1,47
	2000 timer	$\pm 0,65$	2,27	- 0,99

P a t e n t k r a v

1. Elektrisk modstand omfattende et substrat (12) af et elektrisk isolerende materiale, en terminalbelægning (14) på substratet (12) og en film af modstandsmateriale (16), som står i forbindelse med terminalbelægningen (14), og i hvilken der er partikler (22) af et ledende materiale indeholdende et uædelt metal, k e n d e t e g n e t ved, at terminalbelægningen (14) omfatter et ledende materiale bestående af molybdæn, wolfram eller blandinger heraf.

2. Modstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved en nikelfilm på dele af terminalbelægningerne (14), der ikke er overlappet af modstandsmaterialefilmen (16).

3. Modstand ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved en terminalbelægning (14) i form af en brændt film af et ledende materiale udvalgt fra gruppen bestående af molybdæn, wolfram og magnesium samt titan og molybdæn.

4. Fremgangsmåde til fremstilling af en elektrisk modstand ifølge krav 1, hvor der på et substrat (12) af et elektrisk isolerende materiale påføres lag af terminalbelægningsmateriale, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et terminalbelægningsmateriale indeholdende partikler (22) af et ledende materiale bestående af molybdæn, wolfram eller blandinger heraf, idet terminalbelægningsmaterialet brændes til dannelse af terminalbelægninger (14) indeholdende wolfram eller molybdæn bundet til substratet (12), og en modstandsmaterialefilm (16) til sidst påføres på substratet (12) mellem terminalbelægningerne (14) og dækkende disse.
5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der tilsættes magnesium eller titan til molybdænmaterialet for forbedring af dets binding til substratet (12).
- 15 6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at terminalbelægningsmaterialet brændes ved en temperatur på 1450-1620°C i en reducerende atmosfære.
7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den reducerende atmosfære udgøres af fugtdissocieret ammoniak, hvorhos terminalbelægningsmaterialet forud for brændingen er tørret ved en temperatur på 100-150°C.
- 20

Fremdragne publikationer:

DK patentansøgning nr. 4367/74 (patent nr. 139826).

FIG. 1

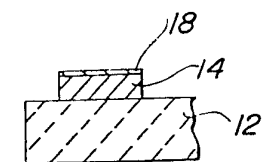
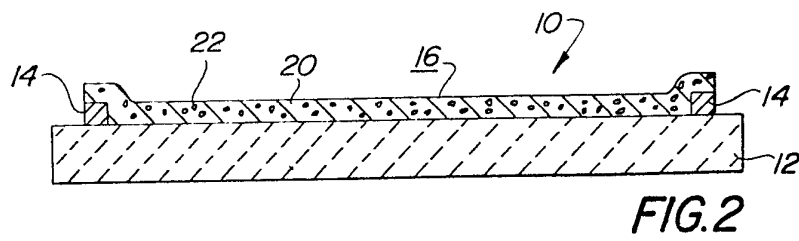
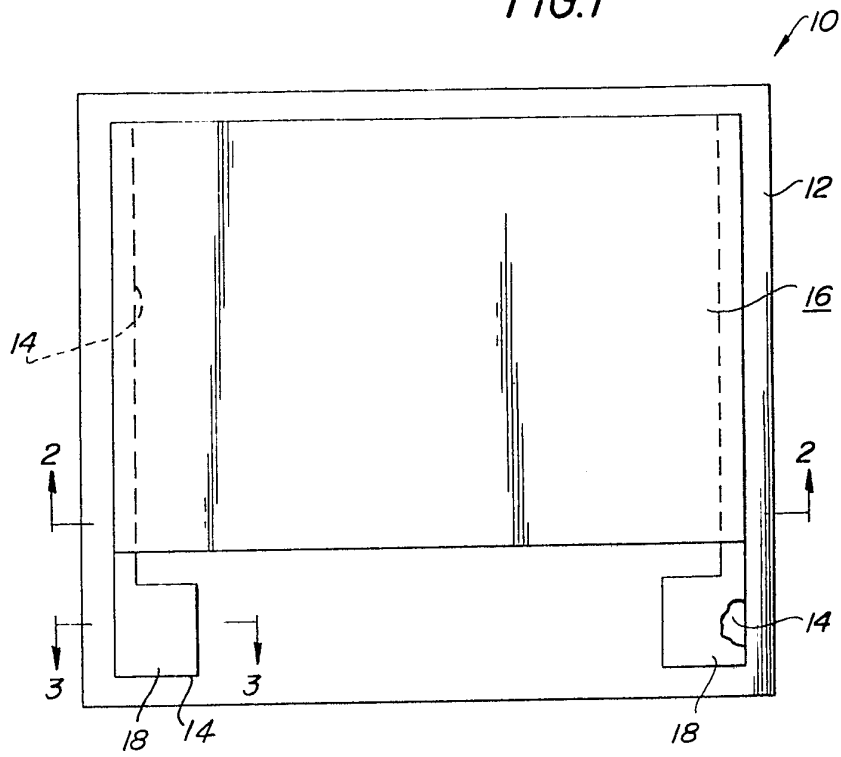


FIG. 3