

# СОВРЕМЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ КЕРМЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ

В. Недорезов, д.т.н., С. Подшибякин

С середины 1970-х годов в пензенском научно-исследовательском институте электронно-механических приборов (НИИЭМП) были начаты работы по созданию резисторов и резисторных компонентов на основе толстопленочной керметной технологии. Одновременно с разработкой изделий было создано направление толстопленочного резисторного материаловедения. Во всех разработанных в НИИЭМП изделиях использовались композиционные резистивные, проводниковые и защитные материалы собственного производства. В настоящее время в НИИЭМП выпускается девять серий резистивных паст, которые закрывают практически все сферы применения толстопленочных керметных материалов.

**И**зделия электронной техники на толстопленочной керметной основе сегодня наиболее востребованы благодаря возможности создания резистивных элементов с широким диапазоном удельных сопротивлений (от долей ома до 100 Мом) при удовлетворительной температурно-временной стабильности сопротивления. Этому способствует также возможность создания миниатюрных и суперминиатюрных постоянных и переменных чип-резисторов, пригодных для автоматизированного поверхностного монтажа и изготовления многослойных резистивных структур для ГИС. Высокие характеристики керметных резисторов обеспечиваются уникальностью технологии их изготовления, которая базируется на принципах порошковой металлургии нанодисперсных порошков, на элементах планарной полупроводниковой технологии и методе трафаретной печати.

Керметные резистивные композиции представляют собой смесь нанодисперсных порошков на основе соединений рутенатов висмута и свинца и диоксида рутения и микродисперсных стеклопорошков на свинцовосиликатной

основе. В исходном состоянии – это пасты. Методом трафаретной печати они наносятся на основания из алюмооксидной керамики, и затем сформированный отпечаток обжигается в конвейерной печи при температуре 700–900°C. Аналогичным образом формируются контакты из проводниковой пасты.

Параметры резисторов изначально определяются материалами, поэтому основная задача резисторного материаловедения – это создание материалов с минимальной, стремящейся к нулю, чувствительностью к температурному, временному, электрическому, механическому и климатическому воздействиям.

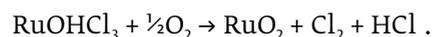
Керметные резисторы как направление сформировались на рубеже 1960–1970-х годов. Развитие работ в области резистивного материаловедения в НИИЭМП условно можно разбить на четыре этапа (см. рисунок). На диаграмме показаны изменения основных технико-эксплуатационных параметров (диапазон сопротивлений, ТКС, удельная мощность рассеяния) резистивных паст.

До середины 1970-х годов (первый этап 1970–1980 гг.) наиболее распространены были резистивные толстопленочные композиции,

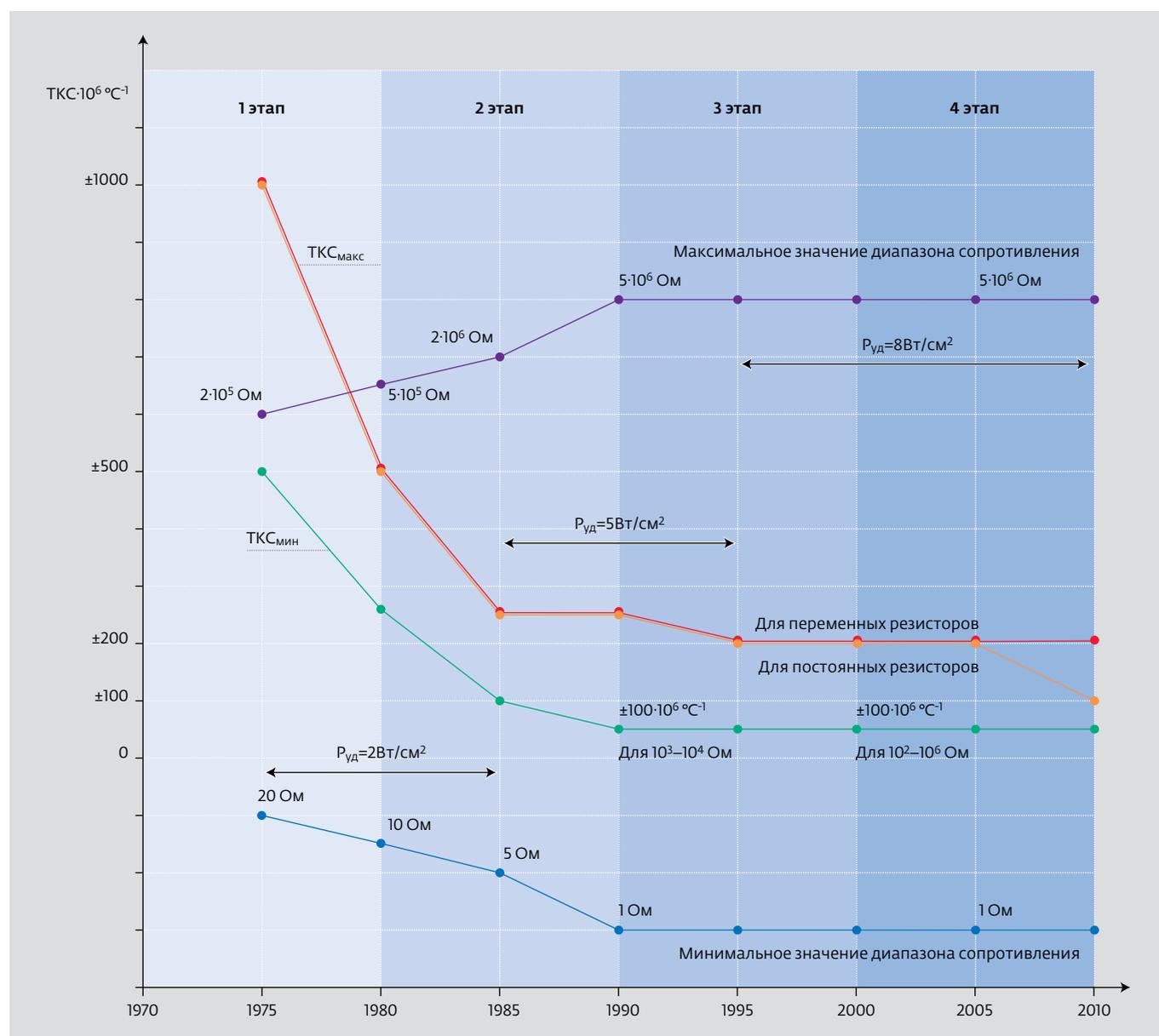
функциональную фазу в которых составляли металлические порошки серебра (Ag) и палладия (Pd) или их оксиды. Однако резистивные слои на основе таких Ag-Pd-композиций характеризовались сравнительно низкими техническими параметрами. Для замены Ag-Pd-композиций к 1980 году в НИИЭМП были проведены исследования и выполнен комплекс работ по разработке и освоению выпуска керметных паст на основе диоксида рутения.

Практически все технологии изготовления рутениевых паст того времени основывались на одном исходном компоненте - хлориде гидроксорутения (IV),

термолизом которого получали диоксид рутения согласно уравнению:



В НИИЭМП в этот период были разработаны исходные материалы для приготовления паст и технологию приготовления "опорных" резистивных паст с подекадным значением сопротивления квадрата резистивной пленки в диапазоне 10-5·10<sup>5</sup> Ом. Были решены проблемы смешиваемости паст с близкими значениями сопротивления квадрата, что открывало возможность изготавливать резистивные элементы любой топологии



Поэтапное изменение технических характеристик резистивных паст в 1975–2010 годах

с требуемыми номинальными сопротивлениями. Величина ТКС, которую обеспечивали новые пасты, была уменьшена с  $\pm(500-1000)$  до  $\pm(250-500) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Второй этап (1980-1990 гг.) связан с созданием производства материалов проводящей фазы специализированными организациями. Совместно с НИИ "Гиредмет" были разработаны технологии получения порошков оксидных соединений рутения: диоксида рутения (ПДР), рутенидов свинца (ПРС) и висмута (ПРВ). Промышленный выпуск организовали на Пышминском опытном заводе (г. Верхняя Пышма Свердловской обл.).

Эти резистивные материалы характеризовались пониженным и, что главное, контролируемым содержанием микропримесей, а следовательно, и хорошей воспроизводимостью электрофизических свойств от партии к партии. На токопроводящий материал получено авторское свидетельство [1].

На основе новых порошков оксидов рутения была разработана высокоомная группа резистивных паст, что позволило расширить диапазон сопротивлений квадрата резистивной пленки до  $2 \cdot 10^6$  Ом при одновременном снижении уровня ТКС с  $\pm 500 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  до  $\pm 250 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Второй этап закончился в 1991 году. К этому времени были проведены серьезные исследования по влиянию технологических факторов на параметры резисторов [2-4], по изучению механизма формирования структуры и электрических свойств керметных резистивных слоев при высокотемпературном обжиге [5-7]. Одновременно в ВНИИ "Гиредмет" по результатам работ были определены, как наиболее перспективные, твердые растворы (ТР) оксидов ванадия в диоксиде рутения, обладающие наибольшей электропроводностью и характеризующиеся плавным изменением удельного сопротивления с увеличением концентрации ванадия по сравнению с другими ТР.

Внедрение этих материалов позволило снизить ТКС в резисторах до  $\pm 100 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в достаточно широком диапазоне номинальных сопротивлений и до  $\pm 50 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  - для нескольких номиналов в ограниченном (от 20 до 100 $^\circ\text{C}$ ) температурном интервале. Способ изготовления толсто пленочных резисторов с низким ТКС защищен авторским свидетельством [8].

Исследования процессов, происходящих при вжигании толстых пленок на основе Ag-Pd

[6, 9], позволили выявить механизм формирования резистивной структуры при обжиге, на основании которого были выбраны оптимальные температуры обжига керметных резистивных слоев на Ag-Pd основе. Результаты исследований легли в основу разработки новой группы резистивных паст с сопротивлением квадрата 1-10 Ом и ТКС не более  $\pm 250 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Новые материалы защищены авторским свидетельством [10].

Таким образом, к началу третьего этапа (1990-2000 гг.) резистивные пасты, разработанные в НИИЭМП и поставляемые заводам отрасли, имели следующие основные технико-эксплуатационные параметры:

диапазон сопротивлений	
квадрата, Ом.....	1-5 $\cdot 10^6$
ТКС $\cdot 10^6$ , $^\circ\text{C}^{-1}$ .....	$\pm 100$ ; $\pm 250$
для диапазона (1-10) кОм .....	(0-50)
стабильность величины	
сопротивления, $\Delta R/R, \%$ .....	$\leq 2$
удельная мощность рассеяния, Вт/см $^2$ .....	5.

В то же время совместно с НИИ "Гиналмаззолото" была разработана технология изготовления широкого спектра материалов на основе двойных и тройных оксидов рутения, легированных вольфрамом и редкоземельными металлами (РЗМ): неодимом, гадолинием, лантаном. Это дало возможность создать новые перспективные резистивные материалы с улучшенными контактными характеристиками поверхности (легирующий оксид - Gd $_2$ O $_3$ ) и большей устойчивостью резистивных пленок к повышенным электрическим нагрузкам (легирующий оксид - N $_d$ 2O $_3$ ). Токопроводящий материал на основе рутенита висмута, легированный гадолинием, для высокоомных переменных резисторов защищен авторским свидетельством [11].

Однако из-за прекращения финансирования технологических и материаловедческих работ в начале 1990-х годов промышленный выпуск разработанных материалов - рутенидов, легированных оксидами РЗМ, - не был освоен. Это осложнило дальнейшее развитие резисторного материаловедения в направлении улучшения технических параметров резистивных паст для толсто пленочных ИЭТ.

К началу 1990-х годов (см. рисунок) в НИИЭМП разрабатываются две серии резистивных паст с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками:

1. Пасты резистивные V группы (ОЖО.035.001 ТУ), предназначенные для изготовления резисторных сборок, гибридных микросхем и чип-резисторов с сопротивлением квадрата ( $50-5 \cdot 10^6$ ) Ом с ТКС  $\pm(100-200) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

2. Пасты резистивные VI группы (ОЖО.035.001 ТУ), предназначенные для изготовления переменных подстроечных резисторов с сопротивлением квадрата ( $1-5 \cdot 10^6$ ) Ом с ТКС  $\pm(100-200) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Причем, в обеих сериях паст расширен диапазон сопротивлений с ТКС  $\pm 100 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  до ( $10^2-10^6$ ) Ом по сравнению с пастами IV группы, у которых ТКС, равный  $\pm 100 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , ограничен диапазоном ( $10^3-10^4$ ) Ом. Для рабочего интервала температур до  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  у паст V и VI групп с сопротивлением ( $10^3-10^4$ ) Ом ТКС также не выходит за пределы ( $0-50$ )  $\cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Повышена устойчивость резистивных слоев на основе паст V и VI групп к воздействию дестабилизирующих факторов (влаги, термоциклирование, электрическая нагрузка) с  $\pm(2-5)$  до ( $0 \pm 2$ )% от номинального сопротивления, а также удельная мощность рассеяния с 5 до  $8 \text{ Вт/см}^2$ .

Современный (четвертый) этап по развитию работ в этом направлении начался с началом нового века. К 2005 году разрабатываются новые резистивные пасты с сопротивлением квадрата 100 и 1000 Ом, характеризующиеся улучшенными контактными свойствами [12]. Разработанные пасты образовали новую серию Г в составе резистивных паст ОЖО.035.001ТУ VI группы.

Внедрение новых паст в производстве сверхминиатюрных многооборотных подстроечных резисторов РП1-48Б в значительной мере снизило остроту проблемы обеспечения качества контактирования в данных резисторах. Пасты серии Г внедрены также в производстве переменных подстроечных резисторов типов СПЗ-19, СПЗ-39 предприятия ОАО "Рикор Электроникс" (г. Арзамас).

В последние годы на предприятии большое внимание уделяется совершенствованию технологии изготовления толстопленочных композиционных материалов. В производственные технологические линии внедряется новое оборудование по производству порошков. Вводится в эксплуатацию комплект спецтехнологического оборудования фирмы Fritsch (ФРГ), производственная программа которого включает

всю технологическую цепочку приготовления порошкообразных компонентов:

- предварительное истирание исходных материалов в мельнице-ступке Pulverisette-2;
- сверхтонкое (менее 1 мкм) их измельчение в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-5;
- просеивание сухих мелкодисперсных порошков с целью их дезагрегации и (при необходимости) разделения на фракции на виброустановке Analysette-3;
- гранулометрический анализ дисперсности частиц получаемых порошкообразных компонентов с применением лазерного измерителя Analysette-22.

Последняя технологическая операция проводится с целью определения гранулометрического состава порошков и контроля воспроизводимости их гранулометрических характеристик, являясь, по сути, операцией контроля качества измельчения исходных компонентов паст в процессе их производства.

Совершенствование технологии подготовки исходных функциональных компонентов паст с помощью высокоэффективного спецтехнологического и контрольно-измерительного оборудования, а также продолжающийся поиск новых рецептур резистивных паст на основе известных токопроводящих материалов и стеклосвязок позволили в дальнейшем:

- выбрать пути снижения уровня ТКС резистивных паст для постоянных резисторов и наборов до  $\pm 100 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  в широком диапазоне сопротивлений квадрата от 1 до  $5 \cdot 10^6$  Ом. При этом расширяется диапазон сопротивлений, в котором обеспечивается ТКС резистивных паст не более  $\pm 50 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . К началу 2010 года разрабатываются резистивные

**Таблица 1.** Пасты резистивные I-IV групп ОЖО.035.001 ТУ\*

Группа пасты	I		II				III						IV	
Сопротивление квадрата, Ом	1	10	5	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	5·10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	5·10 <sup>6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>
TKC10 <sup>6</sup> , °C <sup>-1</sup> в диапазоне -60÷155°C	0±250		0±250				0±100		0±250				0±100	
20÷100°C	-		-				-		-				0-50	

\* Пасты предназначены для изготовления переменных подстроечных резисторов и резисторных сборок.

**Таблица 2.** Пасты резистивные V группы ОЖО.035.001 ТУ\*

Сопротивление квадрата, Ом	50	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	5·10 <sup>6</sup>
TKC10 <sup>6</sup> , °C <sup>-1</sup> в диапазоне -60÷155°C	0±200	0±100	0±100		0±100		0±150
20÷100°C	-	-	0-50		-		-

\* Пасты предназначены для изготовления переменных подстроечных резисторов.

**Таблица 3.** Пасты резистивные VI группы ОЖО.035.001 ТУ\*

Серия пасты	A		Б							B		Г	
Сопротивление квадрата, Ом	1	10	50	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	5·10 <sup>6</sup>	10	50	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>
TKC10 <sup>6</sup> , °C <sup>-1</sup> в диапазоне -60÷155°C	0±200		0±100	0±100	0±100	0±100	0±150	0±250	0±250	0±250			
20÷100°C	-		-	0-50	-	-	-	-	-	-			

\* Пасты предназначены для изготовления переменных подстроечных резисторов. Пасты серий A и B могут использоваться также в производстве резисторных сборок, чип-резисторов.

**Таблица 4.** Пасты резистивные серии ПРП КЮБР.430410.001 ТУ\*

Серия пасты	ПРП-100		ПРП-200			
Сопротивление квадрата, Ом	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>
TKC10 <sup>6</sup> , °C <sup>-1</sup> в диапазоне -60÷155°C	0±250		0±100			
Изменение контактного сопротивления (ИКС), % от R <sub>НОМ</sub>	0,5-3					

\* Пасты предназначены для изготовления переменных подстроечных резисторов.

**Таблица 5.** Пасты резистивные серии ПР КЮБР.430410.007 ТУ\*

Серия пасты	ПР-100		ПР-200		ПР-300					
Сопротивление квадрата, Ом	1	10	10	100	50	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>
ТКС 10 <sup>6</sup> , °С <sup>-1</sup> в диапазоне -60÷155°С	0±100				0±100 0±50 (в интервале 20–125°С)					0±100

\* Пасты предназначены для производства толсто пленочных постоянных резисторов, резисторных схем, чип-резисторов с низким уровнем ТКС.

**Таблица 6.** Пасты резистивные серии ПРВ КЮБР.430410.008 ТУ\*

Серия пасты	ПРВ-31	ПРВ-41	ПРВ-51	ПРВ-61	ПРВ-65	ПРВ-71
Сопротивление квадрата, Ом	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	5×10 <sup>6</sup>	10 <sup>7</sup>
ТКС 10 <sup>6</sup> , °С <sup>-1</sup> в диапазоне -60÷155 °С	группа А	± 100				
	группа Б	0–250				

\* Пасты предназначены для производства высоковольтных высокомегаомных резисторов с малой индуктивностью на цилиндрических кар-касах. Пасты могут также применяться в производстве высоковольтных высокомегаомных резисторов на керамических пластинах.

пасты серии ПР (КЮБР.430410.007 ТУ), предназначенные для изготовления постоянных резисторов, резисторных схем, чип-резисторов;

- разработать новую серию резистивных паст для создания высоковольтных высокомегаомных керметных резисторов цилиндрической формы с малыми индуктивностью, коэффициентом напряжения и низким ТКС. В конце 2010 года завершены работы по освоению новых резистивных паст серии ПРВ (КЮБР.430410.008 ТУ) в серийном производстве.

Пасты серии ПРВ с сопротивлением квадрата 10<sup>3</sup>-10<sup>7</sup> Ом обеспечивают создание высоковольтных резисторов с малой индуктивностью, номинальной мощностью до 10-15 Вт, рабочим напряжением до 25 кВ, номинальным сопротивлением от 1 МОм до 20 ГОм и ТКС ±(50-100; 200)·10<sup>-6</sup> °С<sup>-1</sup>.

Далее представлена информация о композиционных пастах для толсто пленочных ИЭТ, разработанных и выпускаемых ФГУП "НИИЭМП" в настоящее время (табл.1-6).

Ниже приведены данные по устойчивости к воздействию дестабилизирующих факторов

для резистивных пленок на основе разработанных паст.

**Пасты ОЖО.035.001ТУ и КЮБР.430410.001ТУ**

- Влага (40°С, 93%, 240 ч) ..... (0±2)% от R<sub>НОМ</sub>
- Термоциклирование  
трехкратное  
(-60; 200°С) ..... (0±2)% от R<sub>НОМ</sub>
- Электрическая нагрузка  
(РУД = 8 Вт/см<sup>2</sup>,  
E = 100 В/мм, 85°С) ..... (0±2)% от R<sub>НОМ</sub>

### Пасты серии ПР

Влага (40°C, 93%, 240 ч).....(0±1); (0±2)% от R<sub>НОМ</sub>  
 Термоциклирование  
 пятикратное (-60; 125°C) ..... (0±1)% от R<sub>НОМ</sub>  
 Электрическая нагрузка  
 (P<sub>уд</sub> = 8 Вт/см<sup>2</sup>,  
 E = 100 В/мм, 85°C) ..... (0±1)% от R<sub>НОМ</sub>

### Пасты серии ПРВ

Влага (40°C, 93%, 240 ч) ..... (0±1)% от R<sub>НОМ</sub>  
 Термоциклирование  
 пятикратное (-60; 125°C) ..... (0±1)% от R<sub>НОМ</sub>  
 Электрическая нагрузка  
 (P<sub>НОМ</sub> = 0,75 Вт,  
 U<sub>МАКС</sub> = 1000 В, 85°C) ..... (0±1)% от R<sub>НОМ</sub>

### Пасты проводниковые серии ПП КЮБР.430410.005ТУ

Серия состоит из паст ПП-1, ПП-2, ПП-3, ПП-3ОП, ПП-4 и ПП-5.

Пасты ПП-1, ПП-3, ПП-3ОП предназначены для создания проводниковых контактов при изготовлении резисторов, резисторных и гибридных схем; ПП-2, ПП-4, ПП-5 - для создания коммутационной разводки в гибридных схемах; ПП-2, ПП-3, ПП-3ОП - для

изготовления схем повышенной плотности; паста ПП-3ОП - для использования в схемах с повышенными требованиями к механическому истиранию.

#### Техническая характеристика

Условная вязкость паст при температуре (22±2)°С, мм  
 ПП-1, ПП-4, ПП-5 ..... 17-22  
 ПП-2, ПП-3, ПП-3ОП ..... 20-24  
 Степень перетира паст, мкм, не более .....25  
 Сопротивление квадрата проводниковой пленки, Ом, не более  
 ПП-1, ПП-3, ПП-3ОП ..... 0,04  
 ПП-2, ПП-4, ПП-5 ..... 0,02  
 Прочность сцепления слоя с поверхностью из корундовой керамики для паст  
 ПП-1, ПП-3, ПП-3ОП, кг/см<sup>2</sup>, не менее ..... 60

Для получения защитных покрытий на резистивных элементах постоянных резисторов, резисторных и гибридных схем применяется защитная стеклянная паста ПЗС-1 КЮБР.430410.006 ТУ.

ФГУП "НИИЭМП" осуществляет поставку паст всех наименований по прямым договорным связям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Шориков Ю.С., Евтушенко Т.В., Подшибякин С.В.** и др. Токопроводящий материал для толстопленочных резисторов. А.С. №1246791, 1986.
2. **Шориков Ю.С., Шарипова Н.С., Подшибякин С.В., Ялалдинова З.Х.** Влияние морфологии частиц диоксида рутения на электропроводность толстых пленок при положительных температурах. – Электронная техника. Сер. Материалы, 1985, вып.9(208), с.64–67.
3. **Аванесян Р.Р., Недорезов В.Г., Подшибякин С.В., Турдакин Н.С.** Связь технологических факторов формирования резистивного элемента с эксплуатационными характеристиками керметных резисторов. – Электронная промышленность, 1985, вып.8(146), с.31–33.
4. **Перепелкин В.И., Шеховцова Н.Т.** Влияние условий обжига на переходное сопротивление подвижного контакта переменных подстроечных резисторов. – Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты, 1986, вып.2(13), с.40–42.
5. **Недорезов В.Г., Иванов Д.М., Каминская Т.П., Подшибякин С.В., Шарфеев И.М.** Формирование структуры керметных толстопленочных резисторов при обжиге и их электрофизические свойства. – Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты, 1986, вып.2(13), с.36–40.
6. **Недорезов В.Г.** Механизм формирования структуры керметных резисторов при высокотемпературном обжиге. – Электронная техника. Сер. Материалы, 1988, вып.1(230), с.3–12.
7. **Недорезов В.Г., Каминская Т.П., Подшибякин С.В.** Электрические свойства контактирующей пары: резистивный слой – контактная пружина в керметных подстроечных резисторах. – Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты, 1988, вып.1(70), с.20–22.
8. **Недорезов В.Г., Подшибякин С.В.** Способ изготовления толстопленочного резистора. А.С. №1457680, 1988.
9. **Аванесян Р.Р., Евтушенко Т.В., Недорезов В.Г.** Изучение механизма формирования структуры толстых пленок на основе Pd-Ag. – Электронная техника. Сер. Материалы, 1983, вып.10(183), с.49–53.
10. **Вяткина Л.М., Евтушенко Т.В., Петровых Н.В., Шеховцова Н.Т.** Резистивный материал. А.С. №1058456, 1983.
11. **Шориков Ю.С., Шеховцова Н.Т., Подшибякин С.В.** и др. Токопроводящий материал для толстопленочных резисторов. А.С. №1804230, 1992.
12. **Буц В.П., Недорезов В.Г., Подшибякин С.В.** Керметные резистивные материалы с улучшенным качеством контактирования. – Труды международного симпозиума "Надежность и качество '2005", Пенза, с.247–250.