



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 069 198** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 03 C 3/064, 8/24**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 94036217/33, 29.09.1994

(46) Дата публикации: 20.11.1996

(56) Ссылки: 1. Патент США N 4949065, кл. Н 01 С 1/012, 1990. 2. Авторское свидетельство СССР N 1247360, кл. С 03 С 3/072, 1990. 3. Саруханишвили А.В. Многомарганцевые боратные и силикатные стекла. - М.: Мир, 1989. 4. Авторское свидетельство СССР N 1608142, кл. С 03 С 3/072, 1990.

(71) Заявитель:

Московский государственный институт  
электронной техники

(72) Изобретатель: Петрова В.З.,

Шутова Р.Ф., Осипенкова Н.Г., Костенич Л.А.

(73) Патентообладатель:

Московский государственный институт  
электронной техники

(54) **СТЕКЛО**

(57) Реферат:

Использование: для стеклосвязующих толстоленочных резистивных элементов и может быть использовано в электро-, радиотехнической, электронной и других смежных отраслях промышленности.

Сущность изобретения: стекло содержит в

мас. %: оксид кремния 8...48 БФ  $\text{SiO}_2$ , оксид марганца 32...61 БФ  $\text{MnO}$ , оксид бора 4...47 БФ  $\text{B}_2\text{O}_3$ , оксид меди 1...8 БФ  $\text{CuO}$ , оксид алюминия 7...21  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксид ванадия 1...8 БФ  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Гидролитический класс стекла I-II, температура начала деформации стекла 520 - 620°C. 2 табл.



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 069 198** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 03 C 3/064, 8/24**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 94036217/33, 29.09.1994

(46) Date of publication: 20.11.1996

(71) Applicant:

**Moskovskij gosudarstvennyj institut  
ehlektronnoj tekhniki**

(72) Inventor: Petrova V.Z.,

Shutova R.F., Osipenkova N.G., Kostenich L.A.

(73) Proprietor:

**Moskovskij gosudarstvennyj institut  
ehlektronnoj tekhniki**

(54) GLASS

(57) Abstract:

FIELD: electrical, radio, electronic and other related industries. SUBSTANCE: glass comprises, wt.-%: 8- 48 silicon oxide; 32-61 manganese oxide; 4-47 boron oxides; 1-8

copper oxide; 7-21 aluminium oxide; 1-8 vanadium oxide. Hydrolytic class of glass I-II, starting glass deformation temperature 520-620 °C. EFFECT: improved properties of glass. 2 tbl

Изобретение относится к составам стекол преимущественно для стеклосвязующих толсто пленочных резистивных элементов и может быть использовано в электро-, радиотехнической, электронной и других смежных отраслях промышленности.

В последние годы большое внимание уделяется толсто пленочным резистивным элементам, проводящая фаза которых представлена соединениями не драгоценных металлов. Применение таких резисторов позволяет снизить затраты при изготовлении схем.

Известны стекла, применяющиеся в качестве стеклосвязующего для резисторов на основе соединений не драгоценных металлов и являющиеся функциональными, то есть обеспечивающими образование проводящей фазы или некоторой ее части в процессе вжигания резистивных слоев. Применение функциональных стекол в качестве стеклосвязующего в резистивных композициях позволяет повысить однородность распределения фаз в резистивных элементах, что улучшает электрофизические свойства получаемых толсто пленочных резисторов. Однако ранее разработанные стекла либо не позволяют проводить вжигание резисторов на воздухе [1] либо обладают низкой влагостойкостью [2] что затрудняет и удорожает технологический процесс, а также не позволяет получить резисторы с минимальным дрейфом сопротивления после воздействия влаги.

Указанная проблема может быть решена путем применения в качестве стеклосвязующего в резистивных композициях стекол, содержащих оксиды марганца, поскольку они имеют высокую влагостойкость и обладают поверхностной электронной проводимостью [3] что обуславливает их применение в качестве функциональных связующих для толсто пленочных резистивных элементов.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по составу и технической сущности является стекло [4] содержащее (мас.): 11.30 SiO<sub>2</sub>, 3.24 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20.67 PbO, 0,8.20 CuO, 0,2.24 MnO. Это стекло используют в качестве стеклосвязующего для получения низкоомных толсто пленочных рутениевых резисторов. Однако применение его в качестве стеклосвязующего в резистивных композициях на основе соединений не драгоценных металлов невозможно из-за наличия в составе стекла PbO. Оксид свинца (II) проявляет высокую реакционную способность по отношению к материалу проводящей фазы не драгметаллических резисторов, вследствие чего в процессе вжигания в резистивных композициях протекают неконтролируемые химические реакции. Это не позволяет получать резистивные элементы со стабильными электрофизическими характеристиками.

Целью изобретения является снижение реакционной способности стекла по отношению к проводящей фазе не драгметаллических резисторов.

Указанная цель достигается тем, что стекло, включающее SiO<sub>2</sub>, MnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO дополнительно содержит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, при следующем соотношении компонентов (мас.):

SiO<sub>2</sub> 8.48

MnO 32.61

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.47

CuO 1.8

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7.21

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.8

5

Соотношение основных компонентов стекла (SiO<sub>2</sub>, MnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) выбиралось таким образом, чтобы обеспечивалась максимальная влагостойкость данного материала при относительно низкой температуре размягчения стекла и ТКЛР стекла, близком к ТКЛР керамической подложки.

10

При содержании SiO<sub>2</sub> в стекле менее 8 мас. влагостойкость ухудшается, а в стеклах, содержащих более 48 мас. SiO<sub>2</sub> эффект электронной поверхностной проводимости выражен слабо.

15

Превышение содержания MnO свыше 61 мас. ведет к тому, что стекла плохо провариваются из-за недостаточного содержания стеклообразователей.

20

При содержании B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 47 мас. в стеклах наблюдается ликвация, менее 4 мас. стекла теряют способность к пленкообразованию, что ухудшает качество резистивных слоев.

25

Введение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повышает влагостойкость стекла, однако содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 21 мас. нежелательно с точки зрения увеличения тугоплавкости системы.

30

CuO и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> вводили для регулирования сопротивления стекломатериала с целью получения номиналов резисторов в возможно широком диапазоне, а также для достижения оптимальных значений ТКС резисторов. Выбор пределов концентрации CuO обусловлен тем, что как при более низких, так и при более высоких значениях концентраций не достигается оптимального значения ТКС резисторов. Эффект от введения менее 1 мас. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> незначителен, а при введении его более 8 мас. ТКС резисторов увеличивается.

35

Кроме того, введение в состав стекла дополнительно Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при указанном выше соотношении остальных компонентов способствует расширению области

40

стеклообразования исследуемой системы, сведений о чем ранее не имелось. Это позволяет получить стеклосвязующее для толсто пленочных композиционных

45

резистивных материалов, которое, в отличие от известных, инертно по отношению к проводящей фазе не драгметаллических резистивных композиций, обладает высокой электропроводностью за счет значительного содержания MnO, имеет хорошую влагостойкость, обусловленную большим содержанием оксидов кремния и алюминия, при этом ТКЛР стекла близок к ТКЛР алюмооксидной керамики, а температура размягчения стекломатериала относительно невелика.

50

Изобретение поясняется конкретными примерами.

55

Стекла получали следующим образом. Порошки исходных химически чистых компонентов шихты высушивали, взвешивали в определенных количествах, соответствующих заданным составам стекол (табл. 1), тщательно перемешивали и сплавляли в корундовых тиглях емкостью 100 мл в печи с карбидкремниевыми

-3-

нагревателями. Подъем температуры в печи осуществляли со скоростью 5. 10 °С/мин, при достижении температуры 1350.1450 °С расплав выдерживали в течение 30.45 минут. Расплав вырабатывали в виде образцов требуемой конфигурации, а также гранулировали в воду.

Гранулят стекол высушивали при 110.140 °С в течение 4.5 часов в сушильном шкафу и измельчали до удельной поверхности 600.1000 м<sup>2</sup>/кг на планетарной мельнице в халцедоновом барабане.

Изготавливали резистивные композиции, содержащие в заданных соотношениях полученные стеклопорошки и порошки соединений недргоценных металлов в качестве приводящей фазы. Затем приготавливали пасты для толсто пленочных резисторов путем смешивания резистивных композиций с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле на пастотерке. Соотношение порошка резистивной композиции и раствора этилцеллюлозы выбиралось таким образом, чтобы обеспечивалось высокое качество трафаретной печати.

Плотность стекол измеряли методом гидростатического взвешивания.

Температуру размягчения и ТКПР стекол определяли методом дилатометрии по стандартной методике на дилатометре ДКВ-5А.

Гидролитический класс стекол определяли порошковым методом.

Тестовые образцы резисторов для измерения электрофизических параметров изготавливали на подложках из высокоглиноземистой керамики ВК-94. Резистивные элементы формировали из приготовленной пасты методом трафаретной

печати с последующей сушкой и вжиганием в конвейерной печи в воздушной атмосфере при температуре 720 850 °С.

Качество толстых пленок оценивали визуально под микроскопом типа МБС-9.

5 Сопротивление полученных резисторов измеряли омметром Е6-10.

10 Температурную зависимость сопротивления резисторов измеряли при помощи хромельалюмелевого термоэлектрического преобразователя, потенциометра КСП-4 и омметра Е6-10.

15 Результаты испытаний показывают (табл. 2), что на основе стекла заявляемого состава, в отличие от стекла [4] можно получать резистивные пасты, не содержащие драгоценных металлов и обеспечивающие получение резистивных элементов со стабильными электрофизическими параметрами.

20 В результате улучшения характеристик толсто пленочных резистивных элементов, не содержащих драгоценных металлов, обеспечивается повышение качества гибридных интегральных схем, и это дает основание ожидать существенный экономический эффект от их внедрения.

### 25 Формула изобретения:

Стекло, включающее SiO<sub>2</sub>, MnO, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, отличающееся тем, что дополнительно содержит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при следующем соотношении компонентов, мас.

30 SiO<sub>2</sub> 8 48  
MnO 32 61  
В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 47  
CuO 1 8  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 21  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 8

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

## Составы стекол

Наименование оксида	Содержание оксида (мас. %) в стекле N...						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	48,0	9,1	24,6	17,3	12,9	4,2	7,1
MnO	37,1	32,1	38,7	41,7	55,0	32,8	62,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0	35,3	12,3	11,8	6,1	48,0	13,7
CuO	1,2	7,5	1,1	2,1	5,3	1,1	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,0	8,7	20,8	19,9	13,5	8,2	13,2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,7	7,3	2,5	7,2	7,2	5,7	3,0

Примечание: стекло 6 – ликвация;  
стекло 7 – не проварилось.

Таблица 2

## Свойства стекол и резисторов на их основе

Наименование свойства	Значение свойств стекол и резисторов					
	1	2	3	4	5	[4]
Плотность стекла, г/см <sup>3</sup>	3,0	2,9	2,9	3,3	3,9	4,6
Гидролитический класс стекла	II	II	I	I	I	I
T <sub>нд</sub> стекла, °C	620	520	565	560	540	470
ТКЛР · 10 <sup>7</sup> в интервале 20 – 600°C, К <sup>-1</sup>	52	87	71	76	80	69
Качество резистивных пленок	удов.	удов.	хор.	хор.	хор.	пузыри
Разброс номиналов сопротивлений резисторов, %	20	20	18	16	15	300

Примечание: стекло 6 – ликвация;  
стекло 7 – не проварилось.