

Stabilność wysokotemperaturowa ekologicznych rezystorów grubowarstwowych

Konrad Kielbasiński¹, Jerzy Szałapak^{1,2}, Jakub Krzemiński², Anna Młodziak¹,
Małgorzata Jakubowska^{1,2}, Sławomir Szostak³

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail: konrad.kielbasinski@itme.edu.pl

² Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska
ul. św. Andrzeja Boboli 8, 02 - 525 Warszawa

³ Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki, Politechnika Warszawska
Koszykowa 75, 00 - 662 Warszawa

Streszczenie: W związku z Dyrektywą RoHS, która weszła w życie w 2006 roku producenci materiałów elektronicznych zostali zmuszeni do wyeliminowania m.in. ołowiu i jego związków ze składów tych materiałów. Dyrektywa wymusiła zmianę składu past służących do wytwarzania rezystorów grubowarstwowych szeroko rozpowszechnionych w konsumenciekim sprzęcie elektronicznym. Autorzy zaproponowali nowatorskie pasty rezystywne zdolne w pełni zastąpić pasty oparte o ołów i jego związki. Ponadto zostały przeprowadzone badania odporności na narażenia termiczno-prądowe, które ujawniły przewagę użytkową w aspektach stabilności rezystancji na cykliczne narażenia temperaturowe nowych past wobec past tradycyjnych.

Słowa kluczowe: rezystory bezołowiowe, stabilność wysokotemperaturowa

High temperature stability of eco-friendly thick-film resistors

Abstract: Under the EU directive on the Restriction of Hazardous Substances (RoHS) implemented in 2006, producers of electronics materials were obliged to eliminate lead and its compounds from the composition of their products. As a consequence of this directive the changes affected the compositions of pastes used in the production of thick-film resistors, widely used in mass electronics. The authors have developed new compositions for the resistive thick film pastes, to replace the ones based on lead. Moreover, the thermal and electrical studies showed the advantage of the new compositions over the traditional ones in terms of resistance stability under temperature cyclic test.

Key words: lead-free resistors, high temperature stability

1. Wstęp

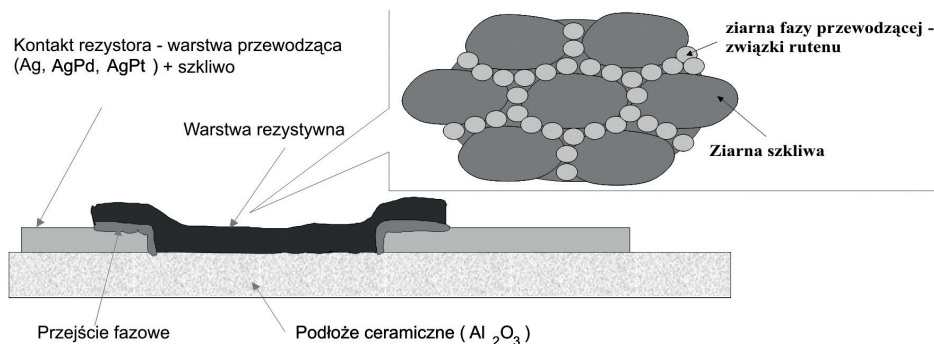
Technologia grubowarstwowa jest dominującą technologią wytwarzania podzespołów biernych. Ważnym podzespołem jest rezystor zaprezentowany na Rys. 1, który składa się z warstw przewodzącej i rezystywnej nanoszonych sitodrukiem na ceramiczne podłoże, a następnie wypalanych w temperaturze dochodzącej do 600 - 900°C. W strukturze warstwy rezystywnej można wyróżnić ziarna fazy funkcjonalnej oraz szkliwo.

Faza funkcjonalna rezystorów tradycyjnych to w przeważającej większości mieszanina proszków rutenianu ołowiu i rutenianu bizmutu wykrystalizowanych w strukturze pirochloru. W rezystorach niskorezystywnych stosowany jest dwutlenek rutenu. Natomiast szkliwo to mieszanina tlenku ołowiu, boru i krzemu.

Tlenek ołowiu pozwala na kontrolę rozszerzalności warstwy rezystywnej umożliwiając dopasowanie współczynnika rozszerzalności warstwy rezystywnej do podłoża. Ponadto jego dodatek zmniejsza temperaturowy współczynnik lepkości w zakresie temperatur 750 ÷ 900°C [1] oraz zapewnia odporność warstwy na oddziaływanie wody i czynników chemicznych.

Tlenek ołowiu, w zależności od jego koncentracji, może pełnić w szklawie funkcję modyfikującą oraz szkłotwórczą. Cheng i współpracownicy zbadali wpływ proporcji składników PbO i B₂O₃ na tworzenie się szkła i zaobserwowali, że dla zawartości PbO poniżej 20% molowych struktura szklawa przypomina strukturę utworzoną przez czysty tlenek boru [2]. Tlenek ołowiu pełni jedynie funkcję modyfikatora, a szkliwo jest niestabilne – pojawia się w nim niepożądana faza krystaliczna. Podczas chłodzenia zachodzi krystalizacja powierzchniowa i objętościowa. Zwiększenie zawartości tlenku ołowiu w zakresie od 30 do 60% powoduje zmianę przestrzennej struktury anionów borowych z [BO₃]³⁻ na [BO₄]⁵⁻. Nasilenie tego zjawiska jest proporcjonalne do zawartości tlenku ołowiu. Szkliwo w tym zakresie składów jest klarowne – nie ulega krystalizacji. Powyżej 60% zawartości PbO tworzą się łańcuchy B-O-Pb, co dowodzi szkłotwórczej roli tlenku ołowiu powyżej tej zawartości.

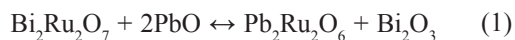
Tlenek ołowiu zawarty w szklawie reaguje ze związkami rutenu w czasie wypalania, modyfikując wartości rezystancji i temperaturowego współczynnika rezystancji (TWR). W wypalanych warstwach rezystywnych zawiera-



Rys. 1. Model struktury rezystora grubowarstwowego.

Fig. 1. Thick-film resistor's structural model.

jących rutenian bizmutu przy współdziałaniu tlenku ołowiu, zachodzi reakcja wymiany bizmutu i ołowiu pomiędzy tlenkiem i rutenianem, opisana wzorem:



Występowanie reakcji zostało udowodnione przez Mortena i in. na podstawie badań past rezystywnych DP 1441, bazujących na rutenianie bizmutu i szkliewie zawierającym m.in. tlenek ołowiu [3]. Morten dokonał porównania stałej sieciowej niewypalanej i wypalanej warstwy rezystywnej za pomocą rentgenografii strukturalnej (*X-Ray Diffraction – XRD*) i elektronowego mikroskopu skaningowego (*Scanning Electron Microscope – SEM*) z EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*). Po wypaleniu warstwy, zmianie ulega stała sieciowa rutenianu z wartości 10,3 Å, charakterystycznej dla $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, na wartość 10,28 Å, będącą pośrednią pomiędzy rutenianem bizmutu i ołowiu. Ponadto przeprowadzona analiza EDS dowiodła zachodzenia zmian w proporcjach ołowiu i rutenu w ziarnach szkliewa. Pike i Seager przewidzieli występowanie reakcji wymiany ołowiu i bizmutu pomiędzy szkliewem i fazą funkcjonalną na podstawie zmian w temperaturowym współczynniku rezystancji, który utrzymywał się na stałym poziomie pomimo zwiększania temperatury wypalania [4].

W wypalanych warstwach opartych na dwutlenku rutenu, zawierających szkliewo o istotnej zawartości ołowiu, może zachodzić reakcja syntezy zgodnie ze wzorem:



Kuiel i in. przeprowadzili analizę XRD, która wykazała, że dwutlenek rutenu w warunkach wypalania rezystora, reaguje ze szkliewem zawierającym istotną ilość tlenku ołowiu, w wyniku czego powstaje rutenian ołowiu [5]. Stopień przereagowania dwutlenku rutenu jest wprost proporcjonalny do temperatury wypalania.

Reakcje (1 - 2), w których powstaje rutenian ołowiu, mają ogromne znaczenie praktyczne. Beyerlein i in. [6] wykazali, że wraz ze zwiększaniem się proporcji liczby atomów ołowiu do liczby atomów bizmutu w rutenianie stopniowo maleje temperaturowy współczynnik rezystancji

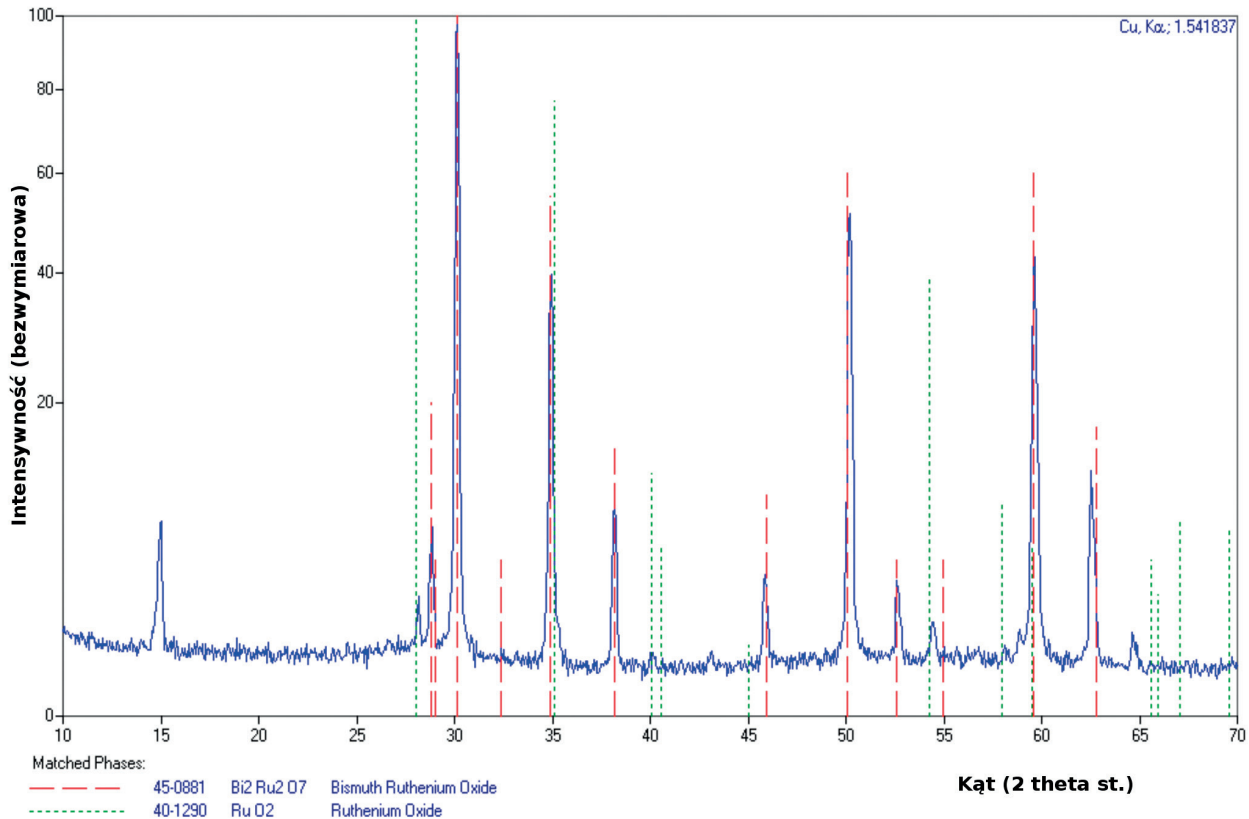
(TWR), osiągając wartość zerową przy proporcji molowej Bi do Ru na poziomie około 20%. Jest to spowodowane przemianą rutenianu bizmutu w rutenian ołowiu, skutkującą obniżeniem TWR fazy przewodzącej z + 1100 ppm/°C do + 100 ppm/°C.

Przemiana dwutlenku rutenu w rutenian ołowiu również powoduje obniżenie TWR fazy przewodzącej zawartej w warstwie z + 5600 ppm/°C do wartości + 100 ppm/°C. Ułatwia to uzyskanie rezystorów o wysokiej rezystancji, o temperaturowych współczynnikach rezystancji w granicach ± 200 ppm/°C

W wypalanej warstwie, pod wpływem temperatury zachodzi też proces spiekania o przeciwnym wpływie na rezystancję w stosunku do reakcji przemiany fazy przewodzącej. Na skutek spiekania ziarna fazy przewodzącej ulegają zagęszczeniu, w wyniku czego następuje obniżanie się rezystancji oraz zwiększanie się TWR, postępujące w miarę wydłużania czasu lub podwyższania temperatury wypalania. Dwa procesy, wpływające przeciwnie na rezystancję i TWR zachodzą równocześnie. Zjawisko to, badane m.in. przez Kuiela [5] umożliwia uzyskanie rezystorów, których rezystancja i TWR są mało wrażliwe na warunki wypalania, o ile wzajemne szybkości zachodzenia procesów spiekania i przemiany fazy funkcjonalnej w rutenian ołowiu są kontrolowane.

Dyrektywa RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*), wprowadzona w 2006 roku, ograniczyła stosowanie niebezpiecznych substancji, w tym ołowiu i kadmu. Firmy Du Pont oraz ESL od 2006 r. oferują bezołowiowe pasty rezystywne, ale ich zakres rezystancji powierzchniowej wynosi $1 \div 10 \Omega/\square$ i jest zbyt wąski na potrzeby współczesnych urządzeń elektronicznych. Pasty o wyższych rezystancjach są oferowane w technologii niezgodnej z RoHS. W istniejących doniesieniach literaturowych badacze opisują niestabilność rezystancji oraz wysokie wartości temperaturowych współczynników rezystancji wytwarzanych rezystorów bezołowiowych.

Celem opisanych badań jest porównanie stabilności wysokotemperaturowej klasycznych rezystorów grubowarstwowych z bezołowiowymi, wykonanymi z nowatorskich past rezystywnych. Zaproponowane pasty rezystywne są oparte na dwutlenku rutenu, szkliewie bezołowiowym oraz nośniku organicznym. Są one przed-



Rys. 2. Dyfraktogramy proszku $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ prod. Mennicy Państwowej.

Fig. 2. Diffraction patterns of powder $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ produced by Polish National Mint.

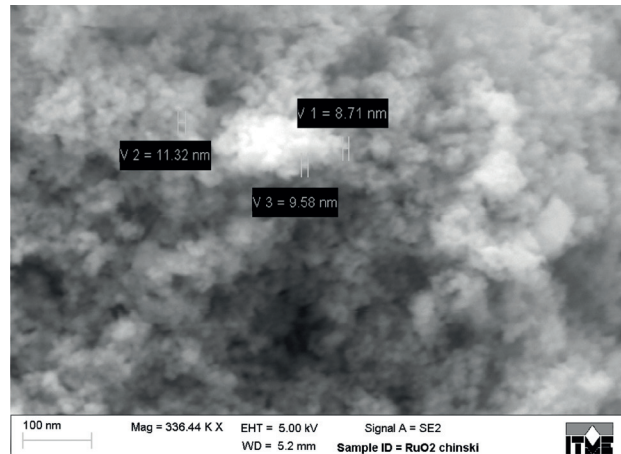
miotem prac badawczych prowadzonych od 2004 roku, które w 2006 roku zaowocowały uzyskaniem past rezystywnych pokrywających zakres rezystancji od 10 do 1000 Ω/\square [7], natomiast w 2008 roku zakres rezystancji uległ zwiększeniu do 10 $\Omega/\square \div 100 \text{ k}\Omega/\square$ [8], tym samym zaspokajając w przeważającej części zapotrzebowanie rynkowe na zakres rezystancji past rezystywnych. Rezystancja i temperaturowy współczynnik rezystancji nie są jedynymi cechami rezystorów grubowarstwowych. Z punktu widzenia producenta sprzętu elektronicznego, w szczególności do zastosowań medycznych i militarnych, równie istotna jest stabilność rezystancji podczas narażeń prądowych i termicznych, czym autorzy motywują podjęcie tematu.

2. Wytworzenie próbek testowych

2.1. Wybór fazy funkcjonalnej

Pierwszym zastosowanym proszkiem był rutenian bizmutu wytworzony przez Mennicę Państwową zgodnie z Warunkami Technicznymi R-42. Badania wykonane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wskazują na strukturę pirochloru o wzorze chemicznym $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Jest to typowy proszek stosowany w klasycznych pastach rezystywnych.

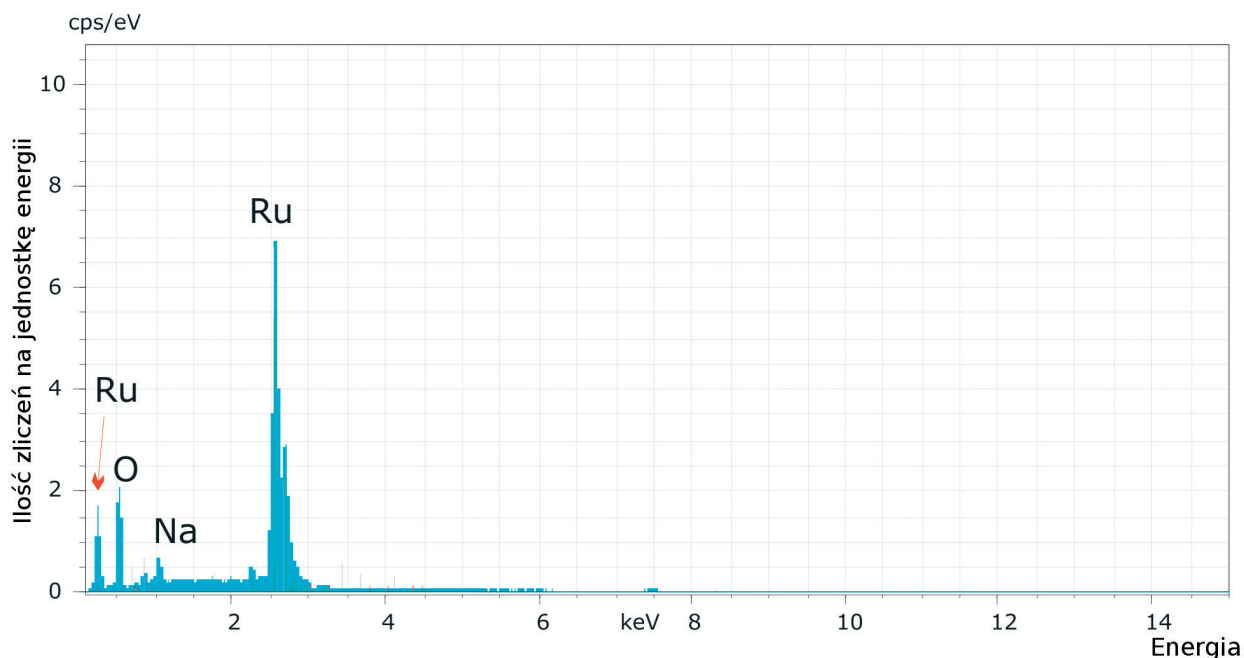
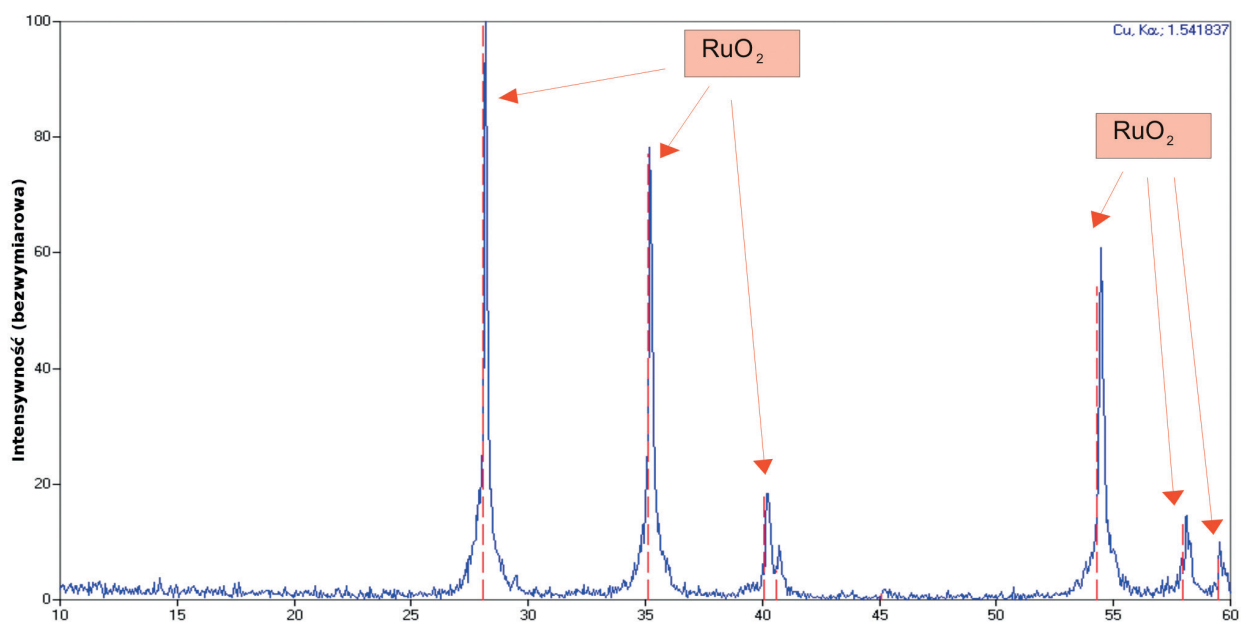
Drugim zastosowanym materiałem był tlenek rutenu



Rys. 3. Zdjęcie SEM proszku RuO_2 prod. Chemlin z dokonаныmi pomiarami średnic ziaren.

Fig. 3. SEM image of powder RuO_2 produced by Chemlin with grain diameter measurements.

RuO_2 – również w postaci proszku, z firmy Chemlin (Nanjing Chemlin Chemical Industry Co., Ltd.), charakteryzowany na podstawie obserwacji SEM, pomiaru powierzchni właściwej metodą Brunauera – Emmetta – Tellera (BET) oraz mikroanalizy XRD. Na zdjęciu SEM zamieszczonym na Rys. 3 zidentyfikowano drobne ziarna o wielkości około 10 nm. W celu sprawdzenia czystości proszku wykorzystano analizę EDS (*Energy Dispersive*

Rys. 4. Analiza EDS proszku RuO_2 prod. Chemlin.Fig. 4. EDS analysis of RuO_2 powder, produced by Chemlin.Rys. 5. Dyfraktogramy proszku RuO_2 prod. Chemlin.Fig. 5. Diffraction patterns of powder RuO_2 produced by Chemlin.

X-Ray Spectrometer). Rezultaty przedstawiono na Rys. 4. Wykryto w nim zanieczyszczenia w postaci sodu (tlenku sodu) będącego najprawdopodobniej pozostałością po ługu sodowym, używanym w reakcji strącania RuCl_3 do RuO_2 . Stwierdzony poziom zanieczyszczenia proszku tlenkiem sodu nie stanowi zagrożenia funkcjonowania rezystora. Tlenek sodu podczas wypalania rozpuszcza się w objętości szklawa, podnosząc nieznacznie poziom Na_2O obecnego w szklawie bezołowiowym. Pomiar powierzchni właściwej metodą BET wykazał wartość ok $50 \text{ m}^2/\text{g}$, co odpowiada średniemu uziarnieniu na poziomie 10 nm.

W celu zweryfikowania struktury krystalicznej badanych proszków oraz wyznaczenia średniego rozmiaru krystalitu z użyciem wzoru Shrererra wykonano pomiary proszku fazy funkcjonalnej metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Zbadano proszek Bi_2RuO_7 pochodzący z Mennicy Państwowej (Rys. 2) oraz RuO_2 z firmy Chemlin (Rys. 5). Kształt refleksów dyfrakcyjnych proszku Chemlin wskazuje na występowanie dwóch frakcji krystalitów: drobnej o uziarnieniu 10 nm i grubej o uziarnieniu 100 nm. W obu proszkach stwierdzono występowanie silnych refleksów dla kątów „ 2θ ” równych $28,12^\circ$, $35,15^\circ$, $54,39^\circ$,

które odpowiadają stałym sieci równym odpowiednio: 3,17 Å, 2,55 Å, 1,68 Å dla trzech kierunków krystalograficznych: [1 1 0], [1 0 1], [2 1 1]. Zbliżone położenia refleksów zaobserwowali Pflieger i in. [9].

Każda z użytych metod pomiarowych pozwoliła wykazać, że proszek RuO₂ firmy Chemlin charakteryzuje się znacznym udziałem drobnych ziaren RuO₂.

2.2. Wybór szkliva

Zaproponowano 3 rodzaje szkliv, w tym dwa bezołowiowe SzR-16 (Pb-free), SzR-10 (Pb-free) oraz jedno ołowiowo-boro-glino-krzemowe o oznaczeniu F0-36, stosowane w tradycyjnej serii past rezystywnych ITME R-300. Składy szkliv przedstawiono w Tab. 1.

Opracowanie składów szkliv bezołowiowych SzR-10 i SzR-16 było przedmiotem wcześniejszych prac badawczych [10]. Kryteriami doboru szkliv było dopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej szkliva do podłoża ceramicznego, temperatury topnienia zbliżonej do temperatury wypalania oraz zdolności do kompensacji temperaturowego współczynnika rezystancji fazy przewodzącej RuO₂. Szkliva poddano mieleniu w młynie planetarnym oraz sianiu do uzyskania średniego uziarnienia ok. 10 mikrometrów. Z proszku fazy funkcjonalnej, zmielonego szkliva oraz nośnika przygotowano pastę. Proporcje składników suchych w przygotowywanych

pastach zamieszczono w Tab. 2. Na każde 100 g składników suchych dodano 30 g nośnika organicznego będącego roztworem etylocelulozy w cellosolwie butylowym.

Składniki wstępnie zarabiano w moździerz, a następnie poddano walcowaniu na trójwalcarce, uzyskując jednorodną pastę.

2.3. Procedura wytwarzania rezystorów

Płytkami podłożowymi była ceramika alundowa (Al₂O₃ 96%) o grubości 0,635 mm, szerokości 25 mm i długości 38 mm. W pierwszym etapie na płytkę podłożową nanoszono warstwę kontaktów z komercyjnej pasty palladowo-srebrowej oznaczonej P-202 produkcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Naniesiona warstwa została wysuszona i wypalona. W drugim etapie nanoszono pastę rezystywną, którą wysuszono i wypalono. Metodą nanoszenia był powszechnie wykorzystywany sitodruk przez sito o gęstości 200 mesh. Grubości wysuszonych warstw przed wypaleniem wynosiły ok. 30 mikrometrów. Warstwy przewodzące i rezystywne były poddane kolejno tym samym procedurom suszenia i wypalania. Suszenie przeprowadzano przez 20 minut w 120°C. Warstwy wypalano w atmosferze powietrza w piecu tunelowym z zastosowaniem standardowego 1-godzinnego profilu wypalania warstw grubych o maksymalnej temperaturze 850°C z 10 minutowym czasem przetrzymania. Zdjęcie

Tab. 1. Składy opracowanych i zoptymalizowanych szkliv bezołowiowych w % mol.

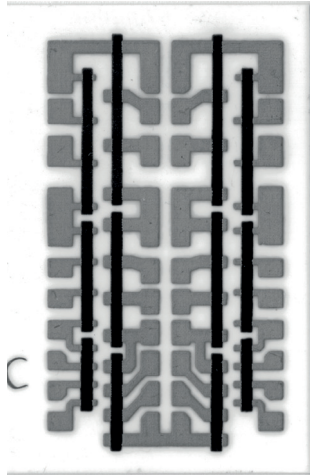
Tab. 1. Compositions of investigated lead free glasses in molar %.

Symbol szkliva	SiO ₂	B ₂ O ₃	PbO	CaO	Al ₂ O ₃	BaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	V ₂ O ₅
Szklivo zawierające tlenki litowców										
SzR-16 (Pb-free)	56	27	-	5,631	1,237	-	3,154	3,355	2,035	-
Szklivo wolne od tlenków litowców										
SzR-10 (Pb-free)	43,5	35,0	-	-	9,3	7,8	-	-	-	4,5
Szklivo ołowiowo-boro-glino-krzemowe										
F0-36	57,5	6,5	32,5	-	3,5	-	-	-	-	-

Tab. 2. Zawartość suchych składników past rezystywnych.

Tab. 2. Dry compound content of resistive pastes.

Oznaczenie pasty	SzR-16 % wag.	SzR-10 % wag.	PbO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ % wag.	RuO ₂ % wag.	Bi ₂ Ru ₂ RuO ₇	Rezystancja nominalna kΩ/□
R-100 Pbf	-	45	-	55		0,1
R-10k Pbf	65	-	-	35		10
R-200	-	-	30	-	70	0,2
R-5k	-	-	50	50		5



Rys. 6. Przykładowe zdjęcie próbki testowej przeznaczonej do termiczno – prądowych badań narażeniowych.

Fig. 6. A picture of a sample designed for thermal - current exposure tests.

jednej z wykonanych próbek przedstawiono na Rys. 6. Cechą wzoru jest ciągła ścieżka prądowa utworzona z 36 rezystorów o szerokości 1 mm oraz ich kontaktów. Taka koncepcja umożliwiającą jednoczesne poddanie narażeniom prądowym wszystkich rezystorów.

3. Pomiary

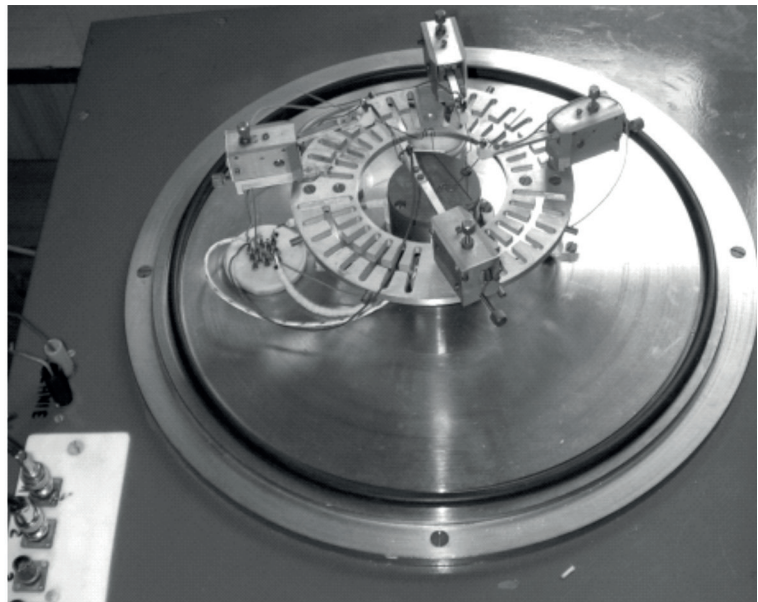
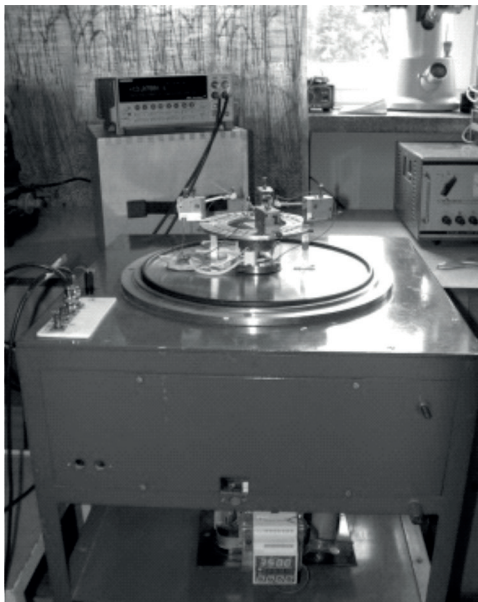
3.1. Opis stanowiska pomiarowego

Do badania charakterystyk temperaturowych zostały wykorzystane urządzenia z Instytutu Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej. Instytut ten posiada urządzenie do pomiarów i narażeń prądowo-temperaturowych w zakresie temperatur od pokojowej do

500°C. Urządzenie zostało zautomatyzowane na potrzeby realizacji pracy. Stolik wyposażono w regulator temperatury ER 305 firmy EDO-Prudnik oraz w samodzielnie wykonany przez autorów liniowy układ sterowania mocą grzejną. Wbudowany w regulator algorytm sterowania PID oraz liniowe sterowanie grzaniem pozwoliły uzyskać stabilność temperatury na poziomie 1°C. Stolik był wyposażony w wolframowe sondy pomiarowe wraz z mikromanipulatorami (Rys. 7) oraz złącza typu BNC, wyprowadzające sygnały pomiarowe. Odpowiednie okablowanie zakończone gniazdami BNC oraz bananowymi umożliwiło podłączenie multimetru Keithley 2001 lub źródła pomiarowego Keithley 2400. Prezentowane stanowisko umożliwia zautomatyzowanie pomiarów do 20 rezystorów poprzez zastosowanie skanera Keithley 7011, który sekwencyjnie, na komendę przesłaną z oprogramowania PC interfejsem GPIB przełącza wejścia napięciowe multimetru na sondy napięciowe przyłożone do próbki.

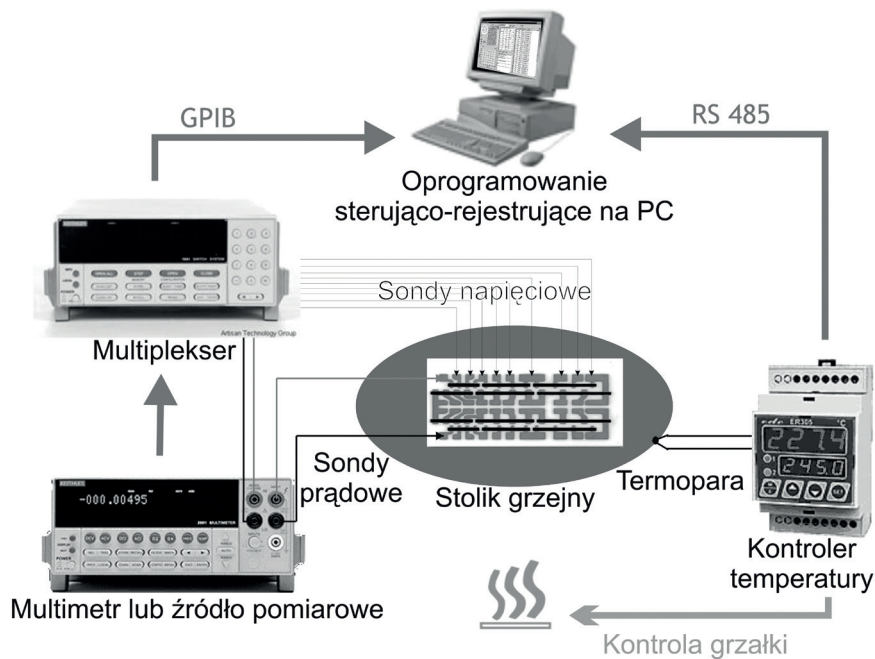
Zastosowany regulator temperatury EDO 305 umożliwił komunikację z komputerem poprzez interfejs szeregowy w standardzie RS485 z użyciem protokołu komunikacyjnego MODBUS. W celu skomunikowania regulatora z komputerem PC zaprojektowano i zmontowano konwerter RS485 ↔ RS232.

Opracowano aplikację pomiarową, realizującą dwukierunkową komunikację pomiędzy regulatorem a PC w celu zadawania temperatury docelowej oraz odczytu aktualnej dla stolika grzejnego. W programie została zaimplementowana obsługa protokołu GPIB w celu odczytania wyników pomiaru z przyrządu Keithley 2400 lub Keithley 2001 oraz sterowania skanerem Keithley 7011. W rezultacie powstało stanowisko do pomiaru charakterystyk temperaturowych rezystorów metodami dwu- i czteropunktową. Program gromadzi dane o chwili czasu, zmierzonej temperaturze i wartości rezystancji, napięcia bądź prądu,



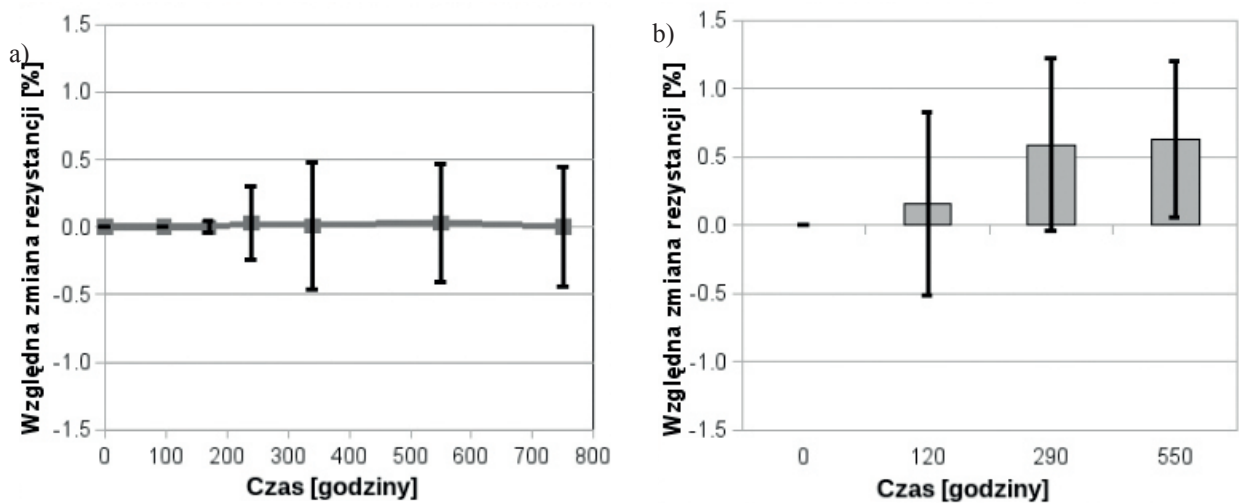
Rys. 7. Stanowisko do pomiarów narażeń prądowo-temperaturowych

Fig. 7. Laboratory stand for current-high temperature exposure measurements.



Rys. 8. Schemat stanowiska do pomiaru rezystancji podczas narażeń czasowo-temperaturowych.

Fig. 8. Diagram of a measuring stand used for thermal and current aging.



Rys. 9. Względne zmiany rezystancji rezystorów: a) R-100 Pbf narażonych na $P = 1,6 \text{ W/mm}^2$, $T = 80^\circ\text{C}$, b) R-10k Pbf narażonych na $P = 1,6 \text{ W/mm}^2$, $T = 80^\circ\text{C}$.

Fig. 9. Relative changes of resistance: a) R-100 Pbf exposed to $P = 1.6 \text{ W/mm}^2$, $T = 80^\circ\text{C}$, b) R-10k Pbf exposed to $P = 1.6 \text{ W/mm}^2$, $T = 80^\circ\text{C}$.

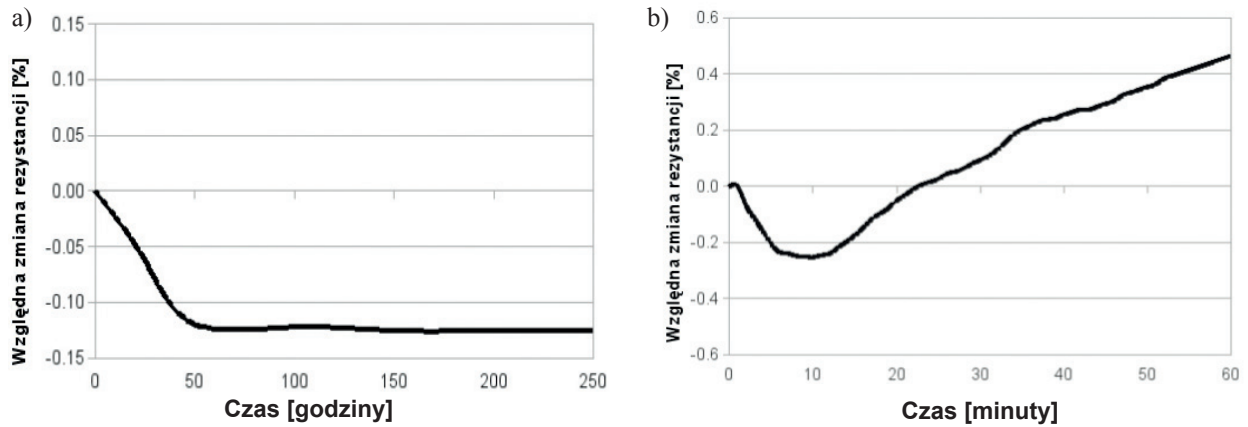
odczytane z urządzenia pomiarowego Keithley 2001 lub Keithley 2400. Z użyciem programu jest możliwe:

- wyznaczenie przebiegu profilu temperaturowego,
- wyznaczenie charakterystyki rezystancji w funkcji temperatury,
- zmierzenie rodziny charakterystyk U/I , R/I , R/U dla różnych temperatur (Keithley 2400),
- zrealizowanie cykli temperaturowych z ciągłą kontrolą parametrów elektrycznych.

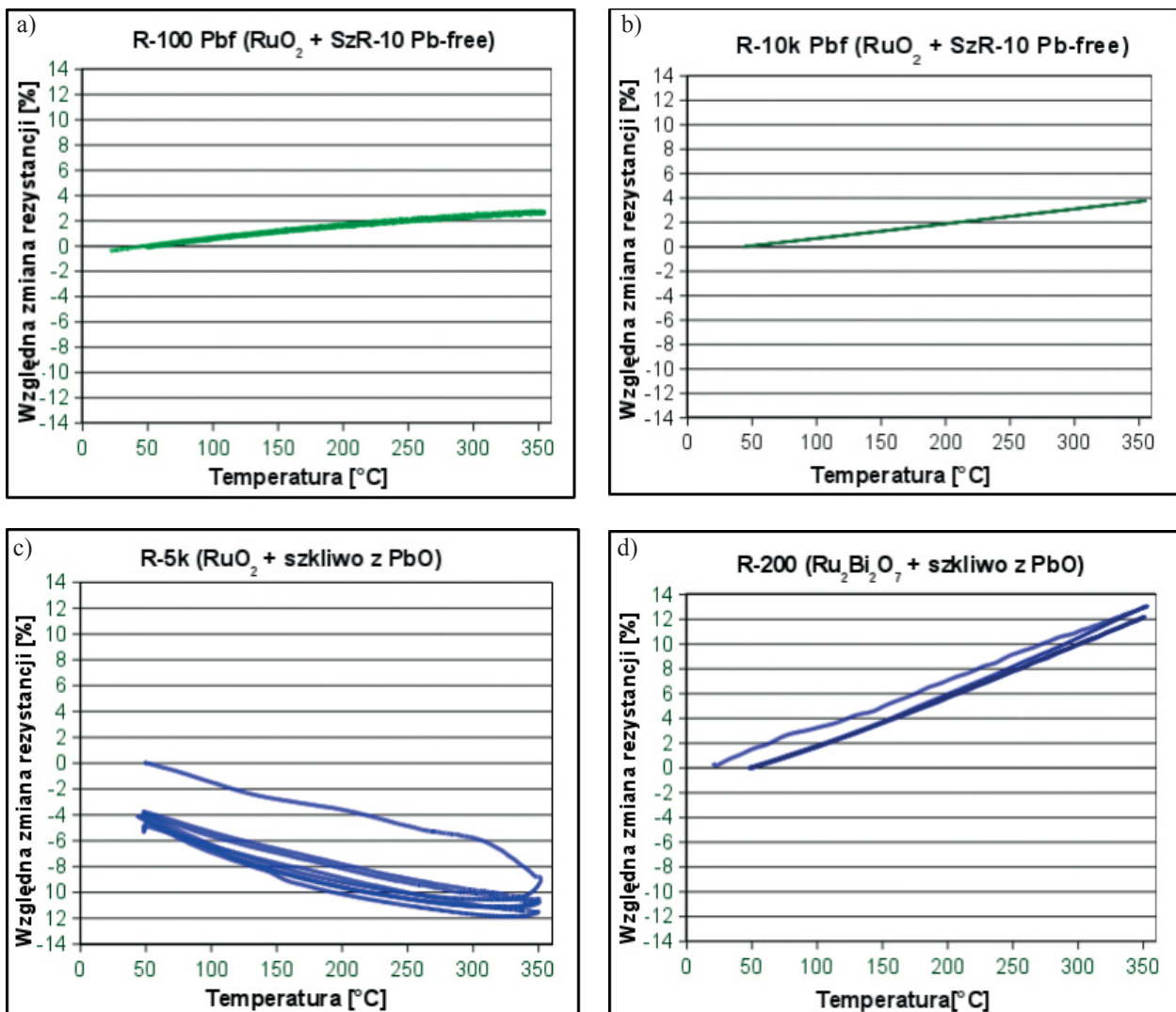
Schemat stanowiska pomiarowego zaprezentowano na Rys. 8.

3.2. Pomiary stabilności termiczno-prądowej

Celem pomiarów było wyznaczenie dopuszczalnych warunków eksploatacji opracowanych rezystorów bezołowiowych oraz oszacowanie zmian rezystancji, wywołanych narażeniem na temperaturę i/lub przepływ prądu. Podana temperatura narażenia odnosi się do nastawy stolika grzejnego, zatem temperatura rezystora bez narażenia prądowego jest niższa niż nastawa, natomiast przy narażeniu prądowym może być ona wyższa. Zakładając przewodność cieplną podłoża alundowego równą 25 W/mK , szacowany przyrost temperatury rezystora względem powierzchni styku ze stolikiem wyniesie 25 K na każdy W/mm^2 wydzielonej mocy grzejnej.



Rys. 10. Względne zmiany rezystancji rezystorów R-100 Pbf narażonych na: a) $P = 1 \text{ W/mm}^2$ i 300°C , b) $P = 4 \text{ W/mm}^2$ i 450°C .
 Fig. 10. Relative changes of resistance of R-100 Pbf resistors exposed to: a) $P = 1 \text{ W/mm}^2$ and 300°C , b) $P = 4 \text{ W/mm}^2$ and 450°C .



Rys. 11. Zależność rezystancji od temperatury dla kilku cykli pomiarowych $50 - 350^\circ\text{C}$ dla rezystorów: a) bezołowiowego R-100 Pbf, b) bezołowiowego R-10k Pbf, c) R-5k RuO_2 i szkliwo tradycyjne, d) R-200, $\text{Ru}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ i szkliwo tradycyjne.

Fig. 11. Temperature-resistance dependence for a number of measuring cycles in temperatures $50 - 350^\circ\text{C}$ for resistors: a) lead-free R-100 Pbf, b) lead-free R-10k Pbf, c) R 5k RuO_2 and traditional glass, d) of R-200, $\text{Ru}_2\text{Bi}_2\text{O}_7$ and traditional glass.

W pierwszym eksperymencie rezystory bezołowiowe z past „R-100 PbF” i „R-10k PbF” narażono prądowo wywołując gęstość mocy 1,6 W/mm² przy temperaturze stolika grzejnego 80°C. Pomiary każdego z 36 rezystorów były dokonywane po wychłodzeniu próbki do temperatury pokojowej. Obliczono średnią procentową zmianę rezystancji względem wartości początkowej oraz odchylenie standardowe zmiany rezystancji. W początkowym okresie eksploatacji od 50 do 200 godzin zwiększa się zakres zmienności rezystancji. Jest to najprawdopodobniej spowodowane relaksacją naprężeń cieplnych pomiędzy warstwą przewodzącą i rezystywną. Następnie dochodzi do stabilizacji wartości rezystancji, Rys. 9a - b.

W drugim eksperymencie narażeniom prądowo-napięciowym poddano rezystory wykonane z pasty bezołowiowej „R-100 PbF”. Wartość rezystancji była mierzona podczas narażenia (*in-situ*). Pomiar obejmował sumaryczną rezystancję 36 połączonych szeregowo rezystorów. Podczas pracy w temperaturze stolika grzejnego 300°C, przy gęstości mocy 1 W/mm², po początkowej niewielkiej zmianie rezystancji w ciągu pierwszych 50 godzin co zostało uwidocznione na Rys. 10a, następuje stabilizacja rezystancji. Dopiero podniesienie temperatury stolika grzejnego do 450°C w połączeniu z narażeniem gęstością mocy 4 W/mm² powoduje postępującą degradację rezystora, zgodnie z wykresem zamieszczonym na Rys. 10b. Szybkość degradacji, która w tych warunkach postępuje w sposób przewidywalny, wynosi około 1% na godzinę. Jest więc dopuszczalna krótkotrwała eksploatacja rezystorów w tych warunkach.

3.3. Pomiary odporności na cykliczne narażenia termiczne

W trzecim eksperymencie wykonano pomiary porównawcze rezystancji w funkcji temperatury dla trzech cykli temperaturowych w zakresie od 50 do 350°C, przy zaniechanym narażeniu prądowym (poniżej 1 mW/mm²) wywołanym jedynie prądem pomiarowym. Wartość rezystancji była mierzona podczas narażenia (*in-situ*). Pomiar obejmował sumaryczną rezystancję 36 połączonych szeregowo rezystorów. Pomiary wykonano dla rezystorów z czterech past rezystywnych: „R-100 PbF” ze szkliwem bezołowiowym „SzR-10” (Rys. 11a), „R-10k PbF” ze szkliwem bezołowiowym „SzR-16 PbF” (Rys. 11b), „R-200” ze szkliwem ołowiowo-boro-krzemowym (Rys. 11c) oraz „R-5k” z fazą przewodzącą Bi₂Ru₂O₇ i szkliwem ołowiowo-boro-krzemowym (Rys. 11d). Całkowity czas trwania pojedynczego cyklu wynosił 2400 sekund, w tym 500 sekund przypadało na grzanie. Pomiary wykazały, że każde kolejne narażenie rezystorów ze szkliwami zawierającymi PbO prowadzi do przemieszczania się charakterystyki rezystancji w funkcji temperatury o -4% w przypadku rezystorów z pasty „R-5k” i +2% w przypadku rezystorów z pasty „R-200”. To przemieszczenie jest oznaką niestabilności tych warstw, co zostało pokazane na Rys. 11c - d. Natomiast w przypadku rezystorów z RuO₂ ze szkliwem bezołowiowym „SzR-10” i „SzR-16 (Rys. 11a - b) przy każdym

kolejnym narażeniu rezystorów, położenie charakterystyki się nie zmieniło. Dowodzi to stabilności tych warstw i odporności na temperaturę pracy do 350°C.

4. Wnioski

W pracy przedstawiono rezystory wykonane z nowatorskich i ekologicznych past rezystywnych, które posiadają one dwie istotne zalety w stosunku do past tradycyjnych. Po pierwsze, spełniają one wymagania dyrektywy RoHS, co umożliwi ich stosowanie w wyrobach konsumenckich przeznaczonych na rynek europejski. Po drugie, z uwagi na zastosowanie stabilnej fazy przewodzącej RuO₂ oraz szkliwa bezołowiowego o temperaturach mięknięcia wyższych niż typowe szkliwa ołowiowo-boro-krzemowe, rezystory wykonane z tych past wykazują znaczącą odporność na pracę w wysokich temperaturach i przy znacznym narażeniu na wydzielaną moc. W rodzącej się elektronice wysokotemperaturowej, w której elementami aktywnymi są struktury oparte na węgluku krzemu, szerokie zastosowania mają podłoża ceramiczne i techniki montażu drutowego oraz klejenie, czyli połączenia umożliwiające eksploatację układu elektronicznego w temperaturach do 300°C. Istnieje znaczące zapotrzebowanie na stabilne termicznie elementy bierne pracujące w tym zakresie temperatur. A więc opracowane rezystory bezołowiowe spełniają takie wymogi.

Literatura

- [1] Rane S., Prudenziati M., Mortena B.: Environment friendly perovskite ruthenate based thick film resistors, *Materials Letters*, 2007, 61, 2, 595 - 99
- [2] Cheng Y., Xiao H., Guo W., Guo W.: Structure and crystallization kinetics of PbO-B₂O₃ glasses, *Ceramics International*, 2007, 33, 7, 1341 - 47
- [3] Morten B., Masoero A., Prudenziati M., Manfredini T.: Evolution of ruthenate-based thick film cermet resistors: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1994, 27, 10, 2227 - 35
- [4] Pike G. E., Seager C. H.: Electrical properties and conduction mechanism of Ru-based thick-film (cermet) resistors, *J. Appl. Phys.*, 1977, 48, 5152 - 69
- [5] Kueil R., Broukal J., Kindl D.: X-Ray and microscopic investigations of resistors containing CdO and RuO₂, *IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, 1981, 4, 3, 245 - 49
- [6] Beyerlein R. A., Horowitz H. S., Longo J. M.: The electrical properties of A₂[Ru_{2-x}A_x]O_{7-y} (A = Pb or

- Bi) pyrochlores as a function of composition and temperature, *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, 72, 1, 2 - 13
- [7] Młóżniak A., Jakubowska M., Kielbasiński K., Zwierkowska E.: Nowa generacja past rezystywnych nie zawierających ołowiu i kadmu spełniających dyrektywę RoHS, *Materiały Elektroniczne*, 2006, 34, 3, 5 - 18
- [8] Kielbasiński K., Młóżniak A., Jakubowska M.: Environmental friendly thick film resistors with wide resistance range, *Materiały Elektroniczne*, 2008, 36, 4, 39 - 46
- [9] Pflieger R., Lefebvre L., Malki M., Allix M., Grandjean A.: Behaviour of ruthenium dioxide particles in borosilicate glasses and melts, *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 389, 450 - 457
- [10] Kielbasiński K., Zwierkowska E., Achmatowicz S., Młóżniak A., Jakubowska M.: Badanie właściwości szkliv pod kątem zastosowań w grubowarstwowych mikrorezystorach fotoformowalnych, *Materiały Elektroniczne*, 2013, 41, 1, pp. 10 - 16