

## NOWA GENERACJA PAST REZYSTYWNYCH NIE ZAWIERAJĄCYCH OŁOWIU I KADMU SPEŁNIAJĄCYCH DYREKTYWĘ ROHS

Anna Młodziak<sup>1</sup>, Małgorzata Jakubowska<sup>1</sup>, Konrad Kielbasiński<sup>1,2</sup>,  
Elżbieta Zwierkowska<sup>1</sup>

Przedstawiono wyniki badań prowadzące do opracowania technologii rodziny past rezystywnych nie zawierających ołowiu i kadmu oraz spełniających wymogi Unii Europejskiej WEEE i uchwały RoHS. Pokazano wpływ kompozycji pasty na główne właściwości rezystorów właściwych, przede wszystkim mikrostrukturę, rezystancję i temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR).

### 1. WSTĘP

Rozwój nowoczesnych, coraz doskonalszych technologii idzie w parze, a często jest wymuszany przez zaostrzenie przepisów związanych z ochroną środowiska. Przykładem takiej sytuacji jest wprowadzenie wymogów Parlamentu Europejskiego, który w 2002 r. zatwierdził stosowne uchwały: *WEEE* (Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) oraz *RoHS* (Restriction on Hazardous Substances Directive - Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment). W ślad za nimi zostały wydane polskie uregulowania prawne, obowiązujące od lipca 2006 r., na mocy których w urządzeniach elektronicznych nie mogą występować materiały zawierające substancje szkodliwe, m. in. ołów, kadm, rtęć i sześciowartościowy chrom oraz ich związki.

W świetle tych wymogów konieczne stało się opracowanie technologii wytwarzania past elektronicznych nowej generacji, zgodnych z aktualnymi standardami. Produkowane od kilkadziesiąt lat w Zakładzie Materiałów Grubowarstwowych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) pasty zawierały w swym składzie tlenki ołowiu oraz tlenek kadmu jako materiał modyfikujący. Dotyczyło

---

<sup>1</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: maljakub@itme.edu.pl

<sup>2</sup> Instytut Mikro- i Optoelektroniki, Politechnika Warszawska, kkielbas(\*)elka.pw.edu.pl

to zarówno past przewodzących, jak i rezystywnych oraz dielektrycznych. Autorzy prezentowanych badań podjęli próbę opracowania pozbawionej ołowiu i kadmu rodziny past rezystywnych na bazie dwutlenku rutenu, przeznaczonej do wytwarzania na podłożach alundowych rezystorów o rezystancji od  $10 \Omega/\square$  do  $1 \text{ M}\Omega/\square$ , przy wartościach - temperaturowego współczynnika rezystancji (TWR) (mierzonego w temperaturach  $25^\circ\text{C}$  i  $125^\circ\text{C}$ ) bliskich  $\pm 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ .

Wytwarzanie rezystorów grubowarstwowych w oparciu o szkliwa nie zawierające ołowiu stało się wyzwaniem dla wielu naukowców. Podstawową trudnością w otrzymywaniu takich rezystorów jest opracowanie odpowiednich szkliw spełniających wymagania, takie jak: niska temperatura mięknienia pozwalająca na wypał warstw w  $850^\circ\text{C}$ , niska lepkość szkliwa w temperaturze wypału zapewniająca jego dobrą rozplywność i prawidłowe spiekanie warstwy, dobra zwilżalność zarówno podłoża ceramicznego, jak i proszku fazy przewodzącej. Ponadto, odpowiednio dobrane szkliwo powinno minimalizować naprężenia powstające w czasie chłodzenia w rezystorze, a więc współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej warstwy powinien być zgodny ze współczynnikiem podłoża. Jednocześnie, zmieniając stosunek ilościowy  $\text{RuO}_2$  i szkliwa można sterować właściwościami elektrycznymi warstwy, jednak z uwagi na wąski przedział dopuszczalnych wartości TWR dla wymaganej rezystancji, niezwykle trudne jest dobranie optymalnego składu dla więcej niż jednego członu rodziny past.

Obecnie prace zmierzające do rozwiązania tego problemu prowadzone są w różnych ośrodkach na świecie. Problem początkowo uważany za niemożliwy do rozwiązania, nabrał aktualności w związku z zastrzeżeniem przepisów dotyczących ochrony środowiska. Różni autorzy w swych publikacjach prezentują zróżnicowane podejście do zagadnienia. Pojawiły się publikacje wskazujące na możliwość zastosowania szkliw borokrzemowych i bizmutowo-krzemowych. Doniesienia literaturowe wyraźnie świadczą o stopniu trudności i złożoności badanego zagadnienia [1-2]. Również oferta handlowa w zakresie past do wytwarzania rezystorów bezołowiowych jest na razie bardzo skromna i ogranicza się wyłącznie do niskich rezystancji.

Ekspert w dziedzinie rezystorów bezołowiowych, Jacob Hormadaly, jest autorem wielu opatentowanych rozwiązań. Opracował m.in. technologię otrzymywania wanadanu manganu  $\text{MnV}_2\text{O}_6$  drogą kilkukrotnego wygrzewania mieszaniny  $\text{MnCO}_3$  i  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Związek ten miał służyć korygowaniu wartości TWR [3]. Zalecał on również stosowanie rutenianu kobaltu [4] lub tlenku kobaltu [5] jako dodatków, które obniżają wartość TWR bez istotnych zmian rezystancji.

Inne cele stawiał przed sobą Jiang ze współpracownikami [6], badając wpływ dodatku tlenku miedzi do past rezystywnych na osnowie związków rutenu o strukturze pyrochloru. Dążeniem ich było osiągnięcie wartości TWR porównywalnej z TWR platyny. Wykazali oni, że dodatek  $\text{Cu}_2\text{O}$  wywiera wpływ w pożądanym kierunku, a warunkiem wystąpienia opisanych przez nich zjawisk jest pochodzenie

Ru ze związków o strukturze pyrochloru, a nie proszku  $\text{RuO}_2$ , a także obecność w kompozycji ołowiu.

Interesujące wyniki badań opublikował Shen-Li Fu ze współpracownikami [7]. Otrzymywali oni bezołowiowe rezystory grubowarstwowe przez mieszanie  $\text{RuO}_2$  z dwoma szklivami  $\text{K}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Jako modyfikatory TWR autorzy stosowali  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

W niniejszym artykule autorzy prezentują wyniki własnych badań mających na celu opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania rezystorów bezołowiowych.

## 2. SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ

Pasta rezystywna składa się z trzech podstawowych faz: fazy funkcjonalnej, która determinuje własności rezystora, fazy pomocniczej ułatwiającej spiekanie ziaren fazy funkcjonalnej i zapewniającej odpowiednią adhezję warstwy do podłoża oraz nośnika organicznego, który ma za zadanie umożliwienie nałożenia warstwy na podłoże techniką sitodruku.

Podstawowym założeniem autorów było wykorzystanie dwutlenku rutenu jako fazy funkcjonalnej - materiału podstawowego dla całej rodziny past. Zastosowano proszek dwutlenku rutenu  $\text{RuO}_2$  produkcji Mennicy Państwowej w Warszawie, zgodny z wymogami zawartymi w Warunkach Technicznych R-40 [8]. Proszek ten posiada charakterystyczną dla tego związku strukturę rutylu oraz stałe sieciowe  $a = 4.500 \text{ \AA}$  i  $c = 3.14 \text{ \AA}$ , zawartość rutenu w  $\text{RuO}_2$  powinna wynosić  $80\% \pm 3\%$  wagowych, a średnia wielkość ziaren proszku nie może przekraczać  $1 \text{ \mu m}$  (raczej jest wskazane, żeby była mniejsza).

Kolejnym etapem było zaprojektowanie i wykonanie kilkunastu szkliw boro-krzemowych i bizmutowo-krzemowych, zbadanie ich właściwości oraz właściwości wykonanych z nich rezystorów, jak również wstępna selekcja pod kątem rezystancji i wartości temperaturowego współczynnika rezystancji.

Z wcześniejszych doświadczeń autorów wynika, że przy wytwarzaniu rezystorów grubowarstwowych na osnowie związków rutenu, a zwłaszcza dwutlenku rutenu, wartość bezwzględna TWR w założonym zakresie temperatur okazuje się często zbyt wysoka. Istnieje wówczas konieczność jej obniżenia bez drastycznego zmieniania wartości rezystancji. W celu zrealizowania tego zadania wykorzystano dwa niezależne sposoby. Pierwszy sposób polegał na zastosowaniu w składzie pasty kompozycji więcej niż jednego szkliwa spośród uprzednio wytypowanych, drugi sprowadzał się do zastosowania modyfikatorów TWR, tzn. związków, których niewielki dodatek wpływa na skorygowanie wartości TWR. W tym celu stosowane są następujące tlenki:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$  i  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Są to modyfikatory TWR, które

obniżają jego wartość (tzw. *negative TCR drivers*). Odwrotny efekt można uzyskać stosując tzw. *positive TCR driver* w postaci np. CuO lub Cu<sub>2</sub>O. W tym przypadku podwyższeniu wartości TWR towarzyszy zwykle spadek rezystancji warstwy.

Oba kierunki badań wymagały pracy nad jakościowym i ilościowym doborem najdogodniejszej kompozycji szkliv, wytypowaniem odpowiednich modyfikatorów i optymalizacją ich zawartości w pastach rezystywnych oraz zbadaniem zależności podstawowych parametrów elektrycznych warstw od składu past.

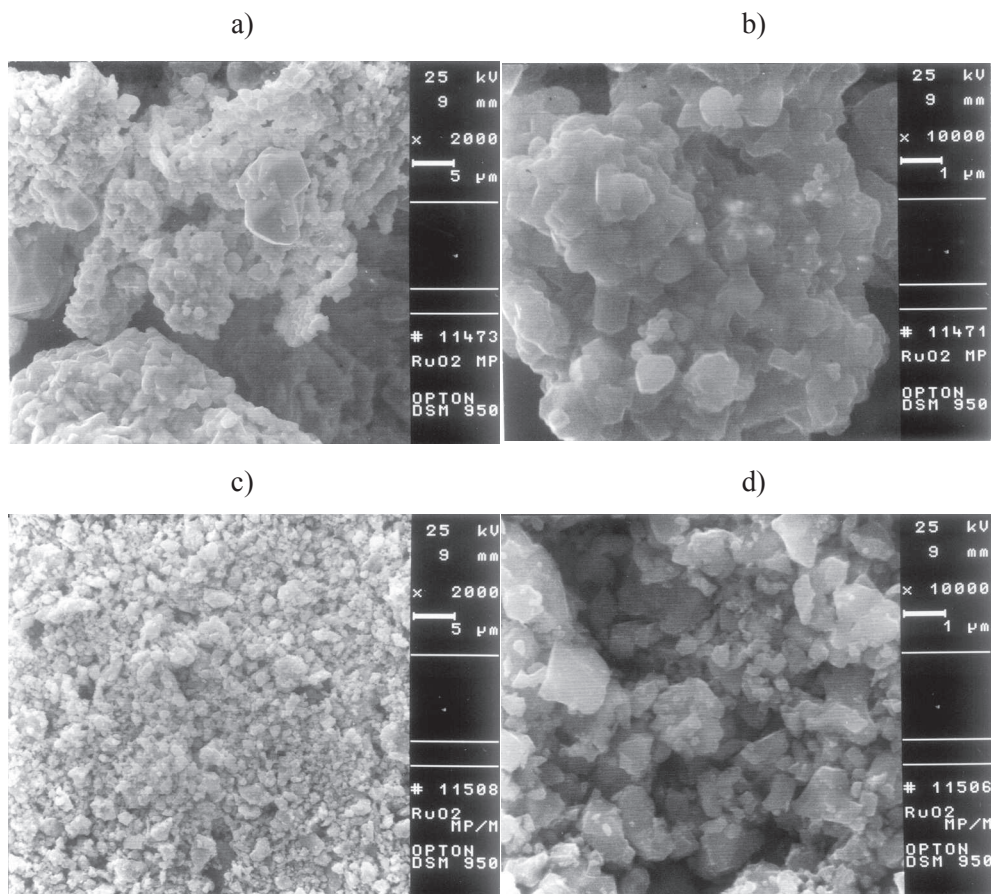
Należało sprawdzić, które nowo opracowane szkliwa i w jakiej proporcji użyte w paście obok siebie utworzą warstwę rezystywną o założonej rezystancji, ale także przesuną wartość TWR w pożądanym kierunku, nie zawsze jest to bowiem przewidywalne. Wpływ modyfikatorów TWR zarówno na pojedyncze nowe szkliwa, jak i ich kompozycje, wymagał również weryfikacji doświadczalnej.

Rezystory z badanych past wytwarzano na podłożach alundowych w sposób, opisany szczegółowo np. w Warunkach Technicznych TWT-91/ITME/F-154 [9]. Wyprowadzenia rezystorów wykonane zostały z pasty przewodzącej palladowo-srebrowej P-202 (ITME). Warstwy po wysuszeniu wypalano w sposób standardowy w temperaturze szczytowej 850°C. Zbadano także współpracę bezołowiowych past rezystywnych i przewodzących, również bezołowiowych. Warstwy przewodzące pełnią rolę wyprowadzeń rezystora.

### 3. WYNIKI

Średnia wielkość ziarna proszku dwutlenku rutenu, stanowiącego fazę funkcjonalną w opracowywanych warstwach rezystywnych, mierzona metodą przepływową Blaine'a przekraczała 1,2 μm, wymagane więc było mielenie. W wyniku mielenia (48 godzin w środowisku wodnym) nastąpiło zmniejszenie średniej wielkości ziarna do około 0,78 μm.

Na Rys. 1 przedstawiono obrazy SEM proszku dwutlenku rutenu. Kształt ziaren proszku zbliżony do kulistego jest korzystny dla wytwarzania past rezystywnych. Widoczne są liczne aglomeraty, które w wyniku mielenia ulegają rozbiciu.



**Rys. 1.** Zdjęcia proszku RuO<sub>2</sub> produkcji Mennicy Państwowej wykonane na mikroskopie scanningowym; a, b – proszek wyjściowy, c, d – proszek zmielony.

**Fig. 1.** Scanning Electron Microscope images of RuO<sub>2</sub> powder produced in State Mint: a,b - initial powder, c,d –ground powder .

Spośród szerokiej gamy przebadanych szkliv bezołowiowych wytypowano pięć kompozycji, określono ich temperatury charakterystyczne oraz cechy wykonanych z nich rezystorów. Wyniki zestawiono w Tab. 1.

**Tabela 1.** Właściwości wytypowanych szkliw bezołowiowych.**Table 1.** Properties of selected lead-free glasses.

Symbol szkliwa /skład	SzR-1 %wag.	SzR-2 %wag.	SzR-4 %wag.	SzR-3 %wag.	SzR-10 %wag.
SiO <sub>2</sub>	23,0	6,8	6,7	74,0	33,0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	77,0	87,6	86,3		
CoO		5,6			
K <sub>2</sub> O			7,0	4,0	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				21,0	30,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				1,0	12,0
BaO					15,0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					10,0
T <sub>m</sub> , °C	780		640	840	740
T <sub>p</sub> , °C	900		740	950	810
T <sub>r</sub> , °C	940		760	1100	940

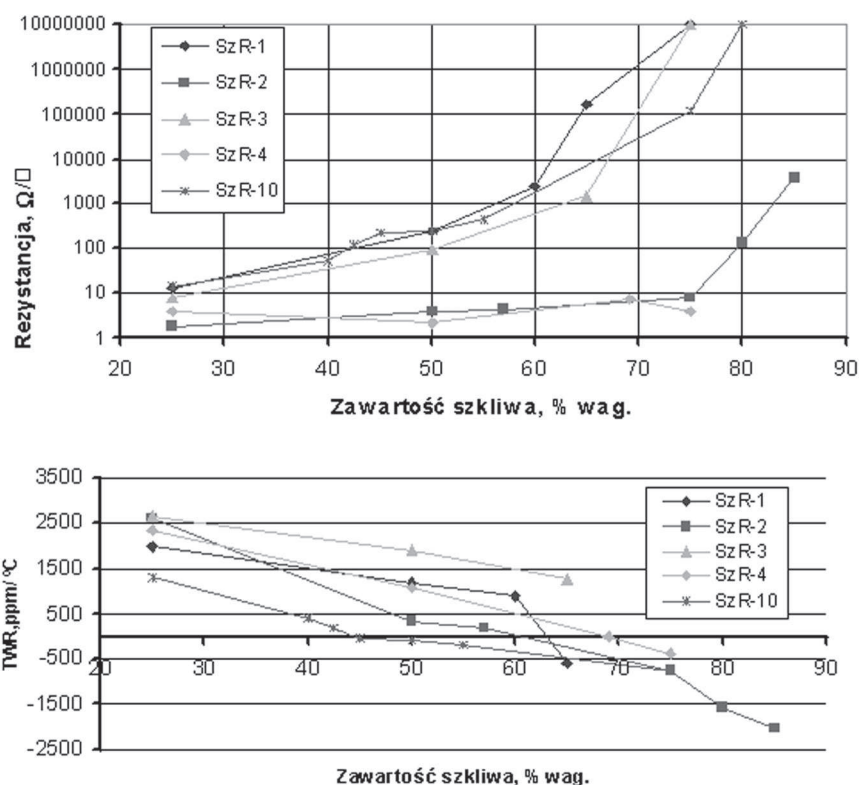
Nowe szkliwa zapewniały odpowiednią do sitodruku reologię past oraz dobrą spiekalność warstw, a co za tym idzie, prawidłowy wygląd rezystorów oraz gładką powierzchnię bez pęcherzy i pęknięć. Pozwalały one na wytwarzanie rezystorów o szerokim (szerszym niż dotychczas) zakresie rezystancji: od 5 Ω/□ do 10 MΩ/□. Do rozwiązania pozostał problem zbyt wysokiej wartości bezwzględnej TWR, co powoduje konieczność jej zwiększania lub obniżania, bez znaczących zmian rezystancji.

Na Rys. 2 przedstawiono zależność rezystancji i TWR od ilości i rodzaju użytego szkliwa.

Wytypowane szkliwa pod względem właściwości uzyskiwanych z nich rezystorów można podzielić na dwie grupy.

Pierwsza z nich obejmuje dwa szkliwa bizmutowo-krzemowe: SzR-2 i SzR-4. Wykonane z nich rezystory w szerokim zakresie składów od 25% do 75% wag. szkliwa mają niskie wartości rezystancji, w granicach od 2 Ω/□ do 9 Ω/□ . Przy tak płaskiej, dogodnej charakterystyce nie sprawia trudności wybranie składu, dla którego wartość TWR zbliża się do zera, oba szkliwa mogą więc służyć do wytwarzania rezystorów 10 Ω/□.

Pozostałe szkliwa można zaliczyć do drugiej grupy. Wraz ze wzrostem zawartości szkliw SzR-1, SzR-3 czy też SzR-10 w warstwie, obserwuje się podobny



Rys. 2. Zależność rezystancji i TWR od zawartości i rodzaju szkliw .

Fig. 2. Relationship between the sheet resistance and TCR and the glasses type and ratio.

wzrost rezystancji od  $10 \Omega/\square$  do  $1 M\Omega/\square$ . Zasadnicze różnice między nimi dotyczą zależności wartości TWR od zawartości szkliwa. Najciekawsze wydaje się borokrzemowe szkliwo SzR-10, dla którego nachylenie charakterystyki jest niewielkie, a wartości TWR z przedziału  $\pm 500 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  odpowiadają rezystancjom od  $\sim 100 \Omega/\square$  do  $10 \text{ k}\Omega/\square$ . Zastosowanie szkliwa SzR-1 jest już znacznie bardziej ograniczone, gdyż prawidłowe wartości TWR uzyskano tylko dla rezystancji  $\sim 10 \text{ k}\Omega/\square$ . Trzecie szkliwo, SzR-3, nie może być użyte samodzielnie z uwagi na bardzo wysokie wartości TWR – powyżej  $1000 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  w całym badanym zakresie. Jego rola jest jednak również istotna, gdyż zastosowane w kompozycji obok SzR-1 lub SzR-10 w obszarze wysokich ujemnych wartości TWR powoduje ich przesunięcie w pożądanym kierunku.

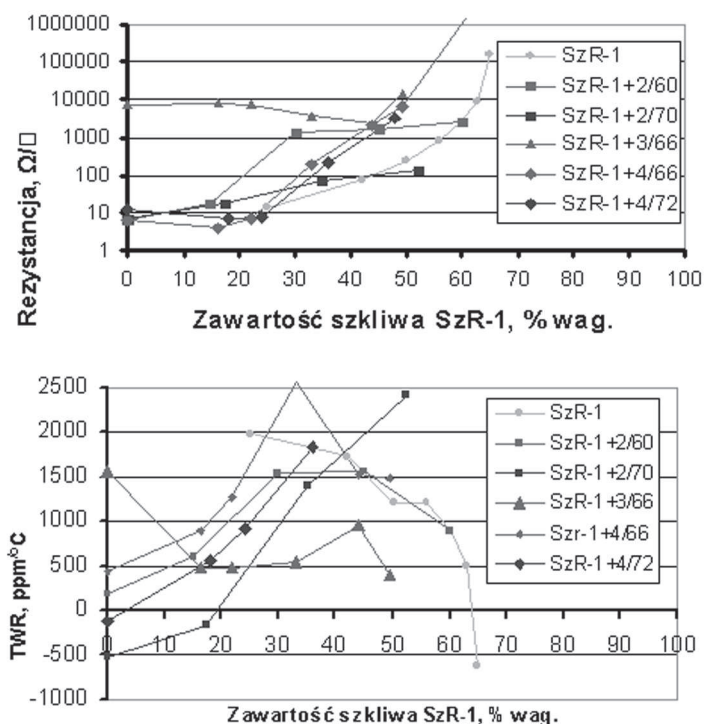
Dążeniem autorów było dobranie takich składów past, aby powstałe warstwy charakteryzowały się wartościami rezystancji dla poszczególnych członów rodziny

(10  $\Omega/\square$ , 100  $\Omega/\square$ , 1 k $\Omega/\square$ , 10 k $\Omega/\square$  i 100 k $\Omega/\square$ ) oraz wartościami TWR mieszczącymi się w przedziale od -100 do +100 ppm/ $^{\circ}$ C, a przynajmniej były do niego zbliżone.

Ze względu na fakt, iż stosowanie jednego tylko rodzaju szkliwa nie pozwalało na wytworzenie kilku członów rodziny past rezystywnych o założonych właściwościach, podjęto badania nad wprowadzeniem do kompozycji pasty dwóch szkliw. Przy użyciu szkliw SzR-2 oraz SzR-4 uzyskiwano rezystory o niskich rezystancjach i niskich wartościach TWR. Zbadano właściwości warstw zawierających kompozycje szkliw SzR-1+2 i SzR-1+4; ich całkowita zawartość wynosiła 60 – 72% wag. w suchej masie.

Kompozycje szkliw SzR-1+2 i SzR-1+4 umożliwiają otrzymywanie rezystorów o niskich wartościach TWR dla niewielkiego zakresu niskich rezystancji. Dla rezystorów o wyższych rezystancjach wartości TWR gwałtownie wzrastają.

Znacznie ciekawsza okazała się kompozycja szkliw SzR-1+3, umożliwiła bowiem wytwarzanie warstw o wysokich rezystancjach i pożądaných wartościach TWR. Zależność rezystancji i TWR warstw rezystywnych na osnowie wymienionych kompozycji szkliw od ich składu zaprezentowano na Rys. 3.

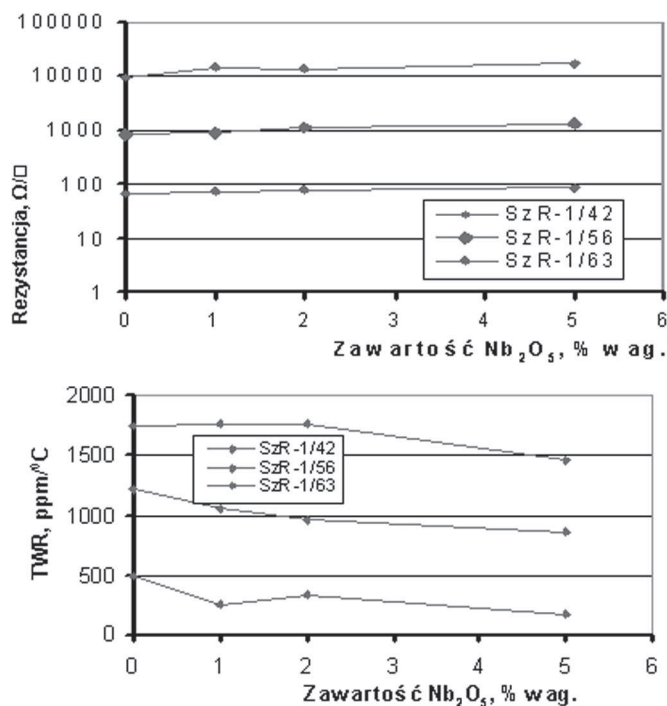


**Rys. 3.** Zależność rezystancji i TWR od zawartości szkliwa SzR-1 w różnych kompozycjach szkliw.  
**Fig. 3.** Relationship between the sheet resistance and TCR and the SzR-1-glass ratio in various glass combinations.



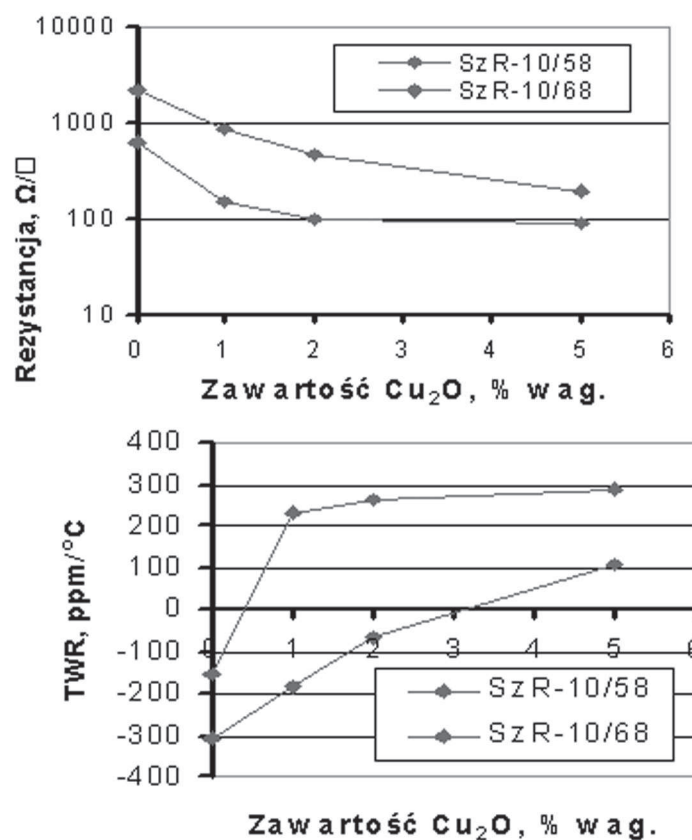
W następnym etapie badano wpływ dodatków modyfikatorów na rezystancję i TWR wybranych rezystorów. Wcześniejsze doświadczenia autorów, jak i doniesienia literaturowe [4-5] wskazują, że najlepszymi kandydatami powinny być takie tlenki, jak CoO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub> czy Cu<sub>2</sub>O. Próba zbadania wpływu dodatku 1%, 2% i 5% wag. CoO na właściwości elektryczne warstw zawierających szkliwo SzR-1 wykazała jednak, że wbrew oczekiwaniom, zamiast obniżenia wartości TWR nastąpił jej drastyczny wzrost; w związku z czym badań tych nie kontynuowano. Również dodatek 1%, 2% i 5% wag. MnO<sub>2</sub> do past zawierających szkliwo SzR-1 wywołał zmiany właściwości elektrycznych zbyt gwałtowne i trudne do kontrolowania.

Najciekawszym modyfikatorem TWR dla rezystorów zawierających szkliwo SzR-1 okazał się Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, którego dodatek w ilości 1-5% wag. wpływa na obniżenie wartości TWR nawet o 30-60% (200-360 ppm/°C); jednocześnie występuje wzrost rezystancji. Największe efekty zaobserwowano dla rezystorów bogatych w szkliwo. Zależność rezystancji i TWR od zawartości Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> przedstawiono na Rys. 4.



**Rys. 4.** Rezystancja i TWR warstw zawierających szkliwo SzR-1 i dodatek Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
**Fig. 4.** Sheet resistance and TCR of films containing SzR-1 glass and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additive.

Oczekiwane efekty uzyskano także przy próbach zwiększenia wartości TWR rezystorów zawierających szkliwo SzR-10. Dodawanie 1-5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  okazało się bardzo skuteczne. Wzrostowi TWR o 400-450 ppm/°C towarzyszył jednak spadek rezystancji warstwy nawet o rząd wielkości. Dalsze próby wykazały, iż możliwe jest znacznie subtelniejsze sterowanie właściwościami rezystora przez stosowanie mniejszej ilości dodatku  $\text{Cu}_2\text{O}$ , np. 0,3%. Wyniki przedstawiono na Rys. 5.



**Rys. 5.** Rezystancja i TWR warstw zawierających szkliwo SzR-10 i dodatek  $\text{Cu}_2\text{O}$ .  
**Fig. 5.** Sheet resistance and TCR of films containing SzR-10 glass and  $\text{Cu}_2\text{O}$  additive.

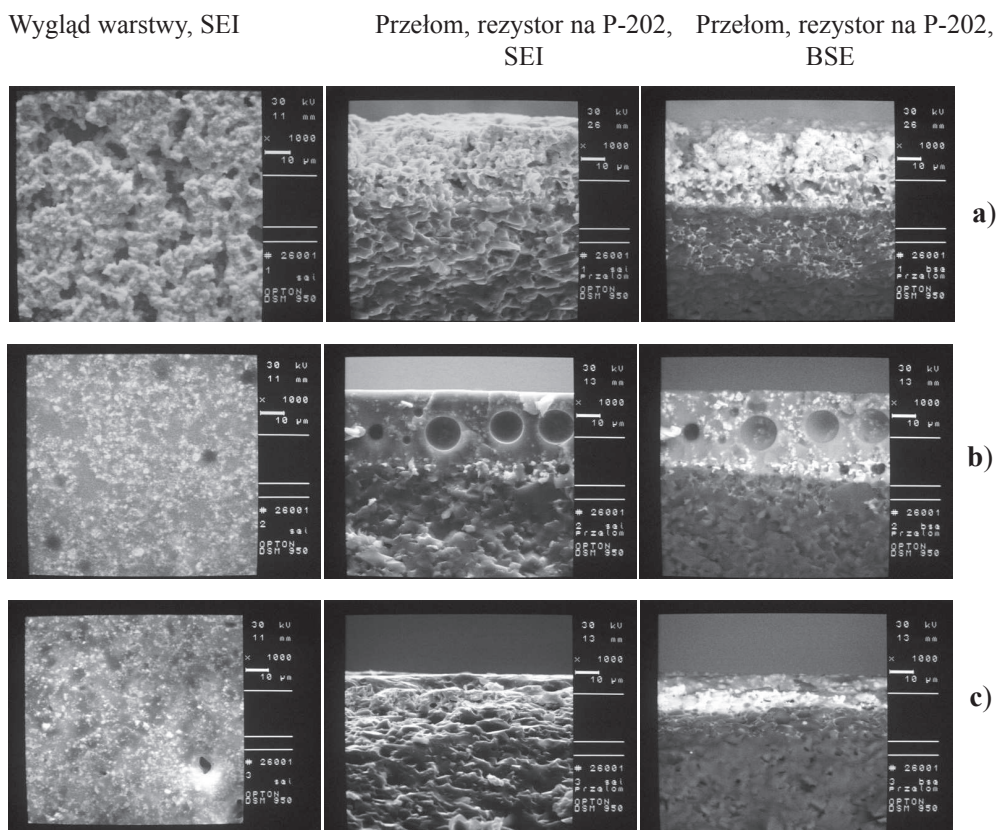
W celu zbadania mikrostruktury warstw rezystywnych wytworzonych z opracowywanej rodziny past wykonano zdjęcia warstw i ich przełamów na skaningowym mikroskopie elektronowym przy zastosowaniu metod BSE (*back scattered electron image*) oraz SEI (*secondary electron image*). Do badań wybrano trzy typy rezystorów:

- niskoomowy ( $\sim 10 \Omega/\square$ , prosty układ  $\text{RuO}_2$ - szkliwo SzR-4, o symbolu SzR-4/69),

A. Młodziak, M. Jakubowska, K. Kielbasiński, E. Zwierkowska

- średniomowy ( $\sim 1 \text{ k}\Omega/\square$ , układ  $\text{RuO}_2$ - szklivo SzR-10- $\text{Cu}_2\text{O}$ , o symbolu SzR-10/68- $\text{Cu}_2\text{O}$ -1),
- wysokoomowy ( $\sim 300 \text{ k}\Omega/\square$ , układ  $\text{RuO}_2$ - kompozycja szkliw SzR-1 i SzR-3 w stosunku 1:3, o symbolu SzR-1+3/1:3/70)

Wybrane zdjęcia zaprezentowano na Rys. 6.



**Rys. 6.** Zdjęcia warstw oraz przełomów wykonane na mikroskopie scanningowym, powiększenie 1000 x: a - SzR-4/69, b - SzR-10/68 -  $\text{Cu}_2\text{O}$ -1, c - SzR-1+3/1:3/70.

**Fig. 6.** Scanning Electron Microscope images and cross-sections of the layers, magnification of 1000 x: a - SzR-4/69, b - SzR-10/68 -  $\text{Cu}_2\text{O}$ -1, c - SzR-1+3/1:3/70.

Z obrazów SEM badanych warstw wynika, iż najbardziej równomierny rozkład fazy przewodzącej w szklivie wykazuje warstwa ze szklivem SzR-10; również warstwa zawierająca kompozycję szkliw SzR-1+3 jest dosyć jednorodna. Najgorsza pod tym względem okazała się warstwa niskoomowa na bazie szkliva SzR-4.

Zdjęcia przełomów warstw potwierdzają te obserwacje. Warstwa ze szklivem SzR-10 jest całkowicie przetopiona i jednocześnie „stopiona” z leżącą pod nią

warstwą przewodzącą. Niekorzystnym, wymagającym skorygowania zjawiskiem jest występowanie licznych defektów w postaci zatopionych w warstwie pęcherzy powietrza, bądź innego gazu. Przełom warstwy na bazie kompozycji SzR-1+3 jest nieco mniej jednorodny, za to pozbawiony podobnych defektów. Zauważalna jest wyraźna granica między warstwą rezystywną, a przewodzącą. Przełom warstwy niskoomowej (SzR-4/69) świadczy o występowaniu niewielkich defektów powierzchniowych, które jednak nie wnikają w głąb struktury.

W ramach niniejszych prac przeprowadzono również wstępne badania dotyczące współpracy past rezystywnych z pastami przewodzącymi, nie zawierającymi ołowiu ani kadmu (Pbf), które już wcześniej zostały opracowane w Zakładzie Materiałów Grubowarstwowych ITME. Swoisty wzorzec stanowiła pasta palladowo-srebrowa P-202 od lat uznawana za najlepiej współpracującą z warstwami rezystywnymi. Jednakże zawiera ona w swoim składzie tlenek ołowiu, a więc nie spełnia wymagań określonych uchwałą RoHS.

Kontakty do badanych rezystorów wykonano z past przewodzących: P-202Pbf (Pd-Ag), P-120Pbf (Ag), P-511Pbf (Pd-Ag- Pt). Wyniki zestawiono w Tabl. 2.

**Tabela 2.** Właściwości warstw rezystywnych usytuowanych na różnych kontaktach.  
**Table 2.** Properties of resistive films situated on various types of terminations.

Warstwa rezystywna	Warstwa przewodząca							
	P-202		P-202Pbf		P-120Pbf		P-511Pbf	
	R, $\Omega/\square$	TWR, ppm/ $^{\circ}\text{C}$	R, $\Omega/\square$	TWR, ppm/ $^{\circ}\text{C}$	R, $\Omega/\square$	TWR, ppm/ $^{\circ}\text{C}$	R, $\Omega/\square$	TWR, ppm/ $^{\circ}\text{C}$
SzR-4/69	11,5	185	10,6	233	11,8	104	10,7	169
SzR-10/68-Cu <sub>2</sub> O-1	840	-183	1023	-269	1042	-222	1014	-273
SzR-1+3/1:3/67	8640	520	8328	451	8333	435	8188	501

Współpraca past na bazie szkliv SzR-4, SzR-10 i SzR1+3 z pastami przewodzącymi wolnymi od ołowiu i kadmu została oceniona pozytywnie, nie zaobserwowano pęcherzy ani pęknięć na obszarze, gdzie rezystor leży na kontakcie. Również właściwości elektryczne rezystorów wyrażone wartością rezystancji i TWR były porównywalne z wynikami uzyskanymi dla rezystorów z kontaktami wykonanymi z pasty P-202 i potwierdziły kompatybilność badanych past warstw rezystywnych z przewodzącymi.

#### 4. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych prac autorzy udowodnili, że możliwe jest zastąpienie w rezystorach na osnowie dwutlenku rutenu szklivi ołowiowych szklivami bizmutowo-krzemowymi bądź borowo-krzemowymi i osiągnięcie szerokiego zakresu rezystancji. Wytworzenie rezystorów o wartościach TWR nie gorszych niż  $\pm 100$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$  jest problemem znacznie bardziej skomplikowanym i wymaga stosowania kompozycji szklivi i/lub modyfikatorów TWR.

Opracowane szkliva SzR-2 i SzR-4 umożliwiają wytwarzanie rezystorów niskoomowych ( $4 - 12 \Omega/\square$ ) o prawidłowych wartościach TWR.

Zastosowanie kompozycji dwóch szklivi może w znaczący sposób przesunąć wartość temperaturowego współczynnika rezystancji w pożądanym kierunku. Wybranie optymalnego składu pasty, tzn. określenie jakościowego składu kompozycji szklivi, dobranie ich zawartości sumarycznej oraz proporcji wiąże się ze żmudną i długotrwałą procedurą, przeprowadzaną metodą prób i błędów.

Zakres stosowania opisanych układów jest zróżnicowany: kompozycje szklivi SzR-1+2 i SzR-1+4 mogą być przydatne w niewielkim zakresie niskich rezystancji w celu wytwarzania niestandardowych past (np.  $20-50 \Omega/\square$ ) na specjalne zamówienie klientów. Natomiast zastosowanie kompozycji szklivi SzR-1+3 umożliwia wytwarzanie warstw o wysokich rezystancjach i niskich wartościach TWR.

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  okazał się skutecznym modyfikatorem TWR dla rezystorów zawierających szklivo SzR-1. Udało się spowodować obniżenie bezwzględnej wartości TWR nawet o 60% ( $200 - 360$  ppm/ $^{\circ}\text{C}$ ). Na uwagę zasługuje fakt, iż im wyższa była podstawowa zawartość szkliva w próbce, tym większy względny spadek wartości TWR uzyskano dodając  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Dodawanie 1 - 5%  $\text{Cu}_2\text{O}$  w celu zwiększenia wartości TWR okazało się również bardzo skuteczne; wprawdzie rezystancja warstwy zmniejszyła się nawet o rząd wielkości (przy wzroście TWR o  $400 - 450$  ppm), ale możliwe jest znacznie subtelniejsze sterowanie właściwościami rezystora przez stosowanie mniejszej ilości dodatku  $\text{Cu}_2\text{O}$ , np. 0,3%.

Stwierdzono także, iż wbrew licznym doniesieniom literaturowym, średnia wielkość ziarna szkliva oraz rozkład wielkości ziaren mają duży wpływ na właściwości uzyskanej warstwy rezystywnej; zarówno na jej rezystancję, jak i na wartość TWR.

Przeprowadzono również badania, dotyczące współpracy past rezystywnych z warstwami przewodzącymi, nie zawierającymi ołowiu, które już wcześniej zostały opracowane w Zakładzie Materiałów Grubowarstwowych ITME i uzyskano potwierdzenie kompatybilności obu rodzajów warstw. Wyniki badania mikrostruktury rezystorów i ich przelomów wykonane przy użyciu mikroskopu wykazały istotne różnice porównywanych mikrostruktur od strony morfologicznej oraz wzajemnych oddziaływań warstw rezystywnej i przewodzącej.

Autorzy zamierzają kontynuować prowadzone obecnie prace zarówno w kierunku badań podstawowych, jak i gruntownego poznania właściwości otrzymywanych rezystorów oraz procesów fizykochemicznych zachodzących w warstwach rezystywnych, jak i na granicach rezystor/warstwa przewodząca.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Hormadaly J.: New lead-free thick film resistors. *Proceedings of SPIEE–The International Society for Optical Engineering*, 4931, 2002, 543-547
- [2] Prudenziati M., Zanardi F., Morten B., Gualteri A.F.: Lead-free thick film resistors: an explorative investigation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, January 2002, 13 (1), 31-37
- [3] Hormadaly J.: Thick film resistor compositions. U.S. Patent 4,362,656, December 7, 1982
- [4] Hormadaly J.: Thick film resistor compositions. U.S. Patent 4,539,223, September 3, 1985
- [5] Hormadaly J.: Cadmium-free and lead-free thick film paste composition. U.S. Patent 5,491,118 February 13, 1996
- [6] Jiang J. C., Crosbie G. M., Tian W., Cameron K. K., Pan X. Q.: Transmission electron microscopy structure and platinum-like temperature coefficient of resistance in a ruthenate-based thick film resistor with copper oxide. *Journal of Applied Physics*, 88, 2, 2000, 1124-1128
- [7] Shen-Li Fu, Chi-Schiung Hsi, Chun-Yueh Kang, Wei-Hao Chin: Influences of additives on the electrical properties of lead-free thick film resistors. Proc. of 29<sup>th</sup> International Conference of IMAPS Poland Chapter, Koszalin-Darłówo, 19-21 Sept. 2005, 19-24
- [8] Warunki techniczne Mennicy Państwowej R-40 na dwutlenek rutenu RuO<sub>2</sub>
- [9] Warunki techniczne TWT-91/ITME/F-154 dla serii past rezystywnych R-340

## SUMMARY

### THE NEW GENERATION OF LEAD-FREE AND CADMIUM- FREE RESISTIVE PASTES IN ACCORDANCE WITH ROHS DIRECTIVE

The paper presents the results of author's investigations to elaborate lead-free/cadmium-free resistive paste series in accordance with European Union WEEE and RoHS Directive. Influence of paste composition on the electrical properties of thick film resistors, like microstructure, sheet resistance and temperature coefficient of resistance (TCR) are demonstrated.