

Д. ф.-м. н. О. И. ШПОТЮК, к. ф.-м. н. И. В. ГАДЗАМАН,  
Р. В. ОХРИМОВИЧ, к. т. н. Н. М. ВАКИВ, к. х. н. С. И. ОСЕЧКИН,  
д. ф.-м. н. В. М. ЦМОЦЬ, И. М. БРУНЕЦ

Украина, г. Львов, НПП "Карат"; г. Дрогобыч, Государственный  
педагогический университет  
E-mail: <shpotyuk@novas.lviv.ua>, <sndlnd@drohobych.net>

Дата поступления в редакцию  
25.03 2002 г.

Оппонент д. ф.-м. н. С. Б. УБИЗСКИЙ  
(НУ "Львовская политехника", г. Львов)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ ДЛЯ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОРЕЗИСТОРОВ

*Показана принципиальная возможность использования полупроводниковой шпинельной керамики на примере системы  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ — $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ — $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  для получения высокостабильных толсто пленочных терморезисторов.*

В современных условиях предъявляются все более жесткие требования к стабильности и надежности работы радиоэлектронной аппаратуры при одновременном увеличении ее функциональных возможностей. По мере развития автоматизированных систем управления и промышленной микрокомпьютерной техники возрастает также потребность в разработке новых типов дешевых, унифицированных и эффективных элементов гибридной интегральной микросхемотехники, конструктивно совместимых с разнообразными изделиями электроники. Такими элементами, используемыми, в частности, для термостабилизации, термокомпенсации, термостатирования, теплового контроля и т. п., являются толсто пленочные терморезисторы с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), изготовляемые методом трафаретной печати на основе окислов переходных металлов [1—4]. Это предопределяет значительный интерес к исследованию их структуры, физических свойств, а также технологических особенностей получения.

Обычная технология изготовления толсто пленочных терморезисторов предусматривает использование материала объемного терморезистора соответствующего состава в качестве базового компонента [1]. Такими химическими соединениями являются, в основном, двойные и тройные системы окислов переходных металлов [5]. На их основе разработан целый класс надежных и стабильных толсто пленочных элементов, главным недостатком которых является сравнительно узкий диапазон изменения электрических параметров внутри определенной системы.

С целью расширения диапазона изменения удельного электрического сопротивления  $\rho$  и тепловой постоянной  $B$  объемных терморезисторов с отрицательным ТКС в работе [6] предложено использовать более сложную полупроводниковую шпинельную электрокерамику системы  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ — $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ — $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ . Одним из оптимальных составов внутри данной системы является  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ ,

обладающий необходимыми значениями  $B$  и  $\rho$  и обеспечивающий достаточно высокую технологическую воспроизводимость и стабильность электрических параметров [6—8]. Предполагается, что использование керамики данного состава при соответствующей технологии ее изготовления даст возможность получить высокостабильные толсто пленочные терморезисторы с постоянной  $B$  на уровне объемных образцов.

Целью настоящей работы является отработка типового технологического процесса получения толсто пленочных терморезисторов с пониженной температурой спекания на основе керамической композиции  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ , а также исследование фазового состава, электрических свойств и стабильности полученных толстых пленок.

Объемный образец терморезистора, используемый для получения керамического компонента толстой пленки, синтезирован методом традиционной керамической технологии [9]. В качестве исходных компонентов использовали углекислые соли меди, кобальта, марганца и никеля, взятые в необходимом соотношении. Все компоненты тщательно перемешивались с добавлением дистиллированной воды в яшмовых барабанах планетарной мельницы САНД-1. Время смешивания и помола определялось с учетом степени гомогенизации и дисперсности смеси и, как правило, составляло 16 ч. Полученную смесь просушивали при  $378 \pm 5$  К. Предварительный отжиг смеси производился на воздухе при  $970 \pm 5$  К на протяжении 4 ч. Пресс-порошок получали путем добавления к просушенной шихте 5%-ного водного раствора поливинилового спирта в количестве 0,20—0,40% от веса шихты. Формирование пресс-заготовок диаметром 25 мм и толщиной 2,4 мм осуществляли изостатическим прессованием под давлением 40—100 МПа на гидравлическом прессе ПГ-10. Температурно-временной режим высокотемпературного отжига в печи ВТП-0,1 был выбран с учетом оптимальных условий формирования твердого раствора со структурой шпинели.

Терморезисторная паста для нанесения толстой пленки представляла собой смесь керамического порошка  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$  с органическим и неорганическим связующим. Порошок получался путем измельчения объемного керамического образца данного состава в планетарной мельнице "Fritsch" на протяжении 5 ч со скоростью 130 об/мин с добавлением

изопропилового спирта. Размер частиц порошка после просеивания не превышал 5 мкм. В состав пасты входили 75,76% порошка  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ , 18,94% органического растворителя и органической связки, а также 5,3% смеси порошков стекла и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Полученную пасту наносили на подложки из оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rubalit 708S) методом трафаретной печати на станке DFS-0,1, оборудованного стальной сеткой. На поверхность подложки предварительно были нанесены серебряные электрические контакты в виде полосок.

Толсто пленочные терморезисторы планарного типа изготавливались в одно- и двухслойном исполнении с целью изучения влияния толщины пленки на параметры и стабильность изделий. Толщина однослойного образца составляла ~48 мкм, двухслойного — ~92 мкм. Отжиг толстой пленки производился в конвейерной печи VTU (Англия) путем медленного повышения температуры до 1120 К с последующей изотермической выдержкой на протяжении 15 мин и охлаждением до комнатной температуры согласно заданному режиму. После отжига толстая пленка имела следующий химический состав: 93,5% керамики  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ , 2,8%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и 3,7% стекла HT-521-4. Конструктивные особенности полученных толсто пленочных терморезисторов показаны на рис. 1 (1 — подложка; 2 — электрод, 3 — толстая пленка).

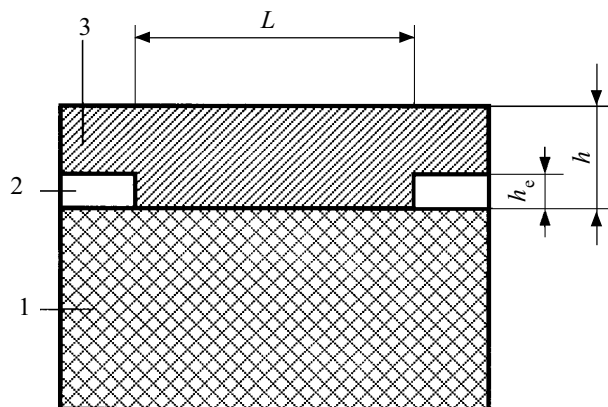


Рис. 1. Конструкция толсто пленочных терморезисторов ( $L = 2$  мм,  $h = 48$  мкм,  $h_c = 18$  мкм)

Электрическое сопротивление измерялось между выбранными электрическими контактами при строго контролируемой температуре окружающей среды.

Во время теста на старение полученные толсто пленочные терморезисторы выдерживались на протяжении 1000 ч при температуре 443 К. Измерения сопротивления производились периодически (через 24, 48, 144, 251, 356, 500, 750 и 1000 ч) при температуре 298 К.

Методом оптической микроскопии с увеличением  $\times 576$  установлено, что полученные толсто пленочные терморезисторы характеризуются хорошей морфологией структуры, высокой плотностью вещества терморезистора и достаточно гладкой поверхностью. Исследование материала толстой пленки с помощью электронного микроскопа “Akashi” (увеличение  $\times 2500$ ) показало, что микроструктура состоит из однородно распределенных зерен, которые обволаки-

вает стеклофаза. Размер зерен не превышает 4 мкм (рис. 2), что приблизительно совпадает с аналогичным размером для объемных образцов [7].

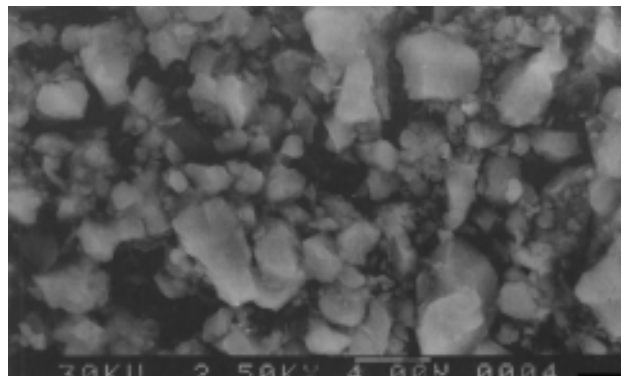


Рис. 2. Микроструктура толсто пленочного терморезистора состава  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ , полученная методом электронной микроскопии

Результаты исследований толсто пленочных и объемных терморезисторов методом рентгеновской дифракции (дифрактометр HZG-4a) показали, что в обоих случаях основной фазой является материал с хорошо сформированной структурой шпинели. Примесных фаз в структуре толсто пленочной шпинели не обнаружено.

На рис. 3 показаны температурные зависимости сопротивления ( $R$ ) толстых пленок терморезисторов в одно- и двухслойном исполнении. Линейный характер зависимости  $\ln R = f(1/T)$  позволяет сделать вывод, что в рассматриваемом диапазоне температур данная зависимость адекватно описывается выражением [5, с. 281]

$$R(T) = R_{298} \exp(B/T - B/298), \quad (1)$$

где  $R_{298}$  — сопротивление при температуре  $T = 298$  К.

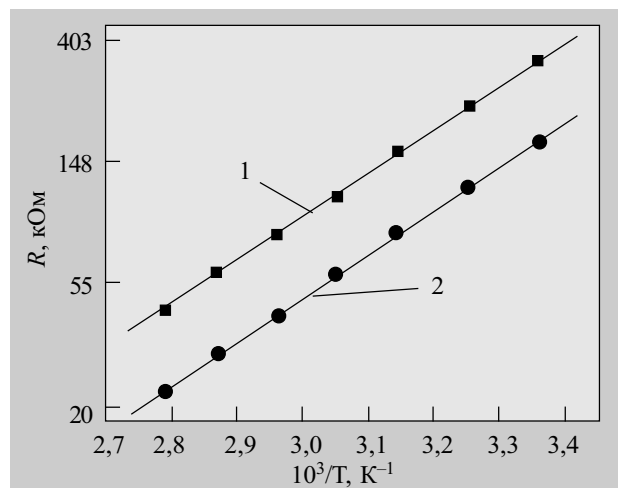


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления толсто пленочных терморезисторов состава  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ : 1 — однослойный терморезистор; 2 — двухслойный терморезистор

Сопротивление типичного участка однослойной толстой пленки шириной 2 мм и толщиной 50 мкм составляет ~350 кОм и уменьшается практически прямо пропорционально толщине. Тепловая постоянная  $B$  для толсто пленочных терморезисторов в одно-

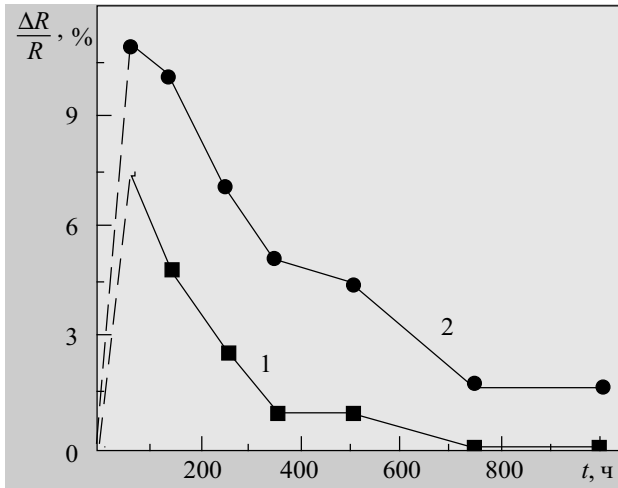


Рис. 4. Зависимость относительного изменения сопротивления от времени ( $t$ ) при  $T=443$  К для толсто пленочных терморезисторов состава  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ : 1 – однослойный терморезистор; 2 – двухслойный терморезистор

и двухслойном исполнении находится на уровне  $3630 \pm 5$  К, в то время как для объемных образцов —  $3530 \pm 5$  К.

Как известно, мерой стабильности электрических параметров терморезисторов служит величина относительного изменения сопротивления при определенной температуре старения. Результаты проведенного теста на старение при 443 К представлены на рис. 4. Наблюдается значительное увеличение сопротивления пленок на начальных стадиях термоэкспонирования с последующим постепенным уменьшением. (Заметим, что объемные терморезисторы проявляют такой же характер зависимости  $\Delta R/R_0=f(t)$  в процессе термодegradации.)

Данный эффект (назовем его условно эффектом усталости термодegradации толсто пленочных терморезисторов) ранее не наблюдался для этого типа материалов. Максимальное изменение сопротивления однослойного терморезистора достигает  $\sim 7,5\%$  после 64-часовой выдержки исследуемых образцов при вышеуказанной температуре. Однако уже после 750 ч старения сопротивление толстых пленок практически полностью восстанавливается. В то же время для двухслойного образца терморезистора  $\Delta R/R_0 \approx 11\%$  при  $t=64$  ч, а после 750 ч старения эта величина устанавливается на постоянном уровне  $\sim 1,8\%$ . Следовательно, увеличение толщины образца толсто пленочного терморезистора приводит к ухудшению временной стабильности его электросопротивления.

На сегодняшний день интерпретация механизмов старения терморезисторной керамики является довольно сложной задачей и базируется, в основном, на соответствующих реакциях оксидации или деоксидации [9—13]. Предполагается, что механизм старения толсто пленочных терморезисторных элементов может быть связан с несовершенством межзеренных границ, сформированных в условиях относительно низких температур спекания [14, 15].

\*\*\*

Таким образом, нами получены структурно-однородные толсто пленочные терморезисторы на основе

керамики состава  $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Mn}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{O}_4$ , обладающие высоким значением тепловой постоянной  $B$  и стабильными во времени электрическими параметрами. Увеличение толщины пленки приводит к пропорциональному уменьшению сопротивления терморезисторов с ухудшением его временной стабильности.

Аномальное поведение кинетики термодegradации  $\Delta R/R_0=f(t)$  толстых пленок требует более детального изучения.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Ikegami A., Arima H., Tosaki H. et al. Thick-film thermistor and its applications // IEEE Transactions on Components, Hybrids and Manufacturing Technology.— 1980.— Vol. CHMT-3, N 4.— P. 541—550.

2. Zhong J., Bau H. H. Thick-film thermistors printed on LTCC tapes // Amer. Ceram. Soc. Bull.— 2001.— Vol. 8, N 10.— P. 39—42.

3. Захаров В. И., Олеск А. О. Пленочные терморезисторы // Зарубежная электронная техника.— 1983.— № 5.— С. 43—74.

4. Захаров В. И., Олеск А. О. Материалы и технология изготовления толсто пленочных терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // Электронная техника. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты.— 1989.— Вып. 3.— С. 30—34.

5. Шефтель И. Т. Терморезисторы.— М.: Наука, 1972.

6. Гадзаман I. В. Терморезисторні елементи струмового захисту на основі керамічних напівпровідникових композитів  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ .— Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук.— Держ. ун-т «Львівська політехніка», Львів, 1999.

7. Shpotyuk O., Kovalskiy A., Mrooz O. et al. Technological modification of spinel-based  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ceramics // J. Europ. Ceram. Soc.— 2001.— Vol. 21.— P. 2067—2070.

8. Vakiv M., Shpotyuk O., Mrooz O., Hadzaman I. Controlled thermistor effect in the system  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{2y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  // Ibid.— 2001.— Vol. 21.— P. 1783—1785.

9. Тернауер Х. Процессы керамического производства.— М.: ИЛ, 1980.

10. Hosseini M. The effect of cation composition on the electrical properties and ageing of Mn-Co-Ni thermistors // Ceramics International.— 2000.— Vol. 26.— P. 245—249.

11. Battault T., Legros R., Brieu M. et al. Correlation between microstructure and ageing of iron manganite thermistors // J. de Physique III.— 1997.— Vol. 7.— P. 979—992.

12. Castelan P., Bui Ai, Loubiere A. et al. Ageing study of NTC thermistors by thermopower measurements // Sensors and Actuators A.— 1992.— Vol. 33.— P. 119—122.

13. Csete de Györgyfalva G. D. C., Reaney I. M. Decomposition of  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  spinel: an NTC thermistor material // J. Europ. Ceram. Soc.— 2001.— Vol. 21.— P. 2145—2148.

14. Groen W.A. Aging of NTC ceramics in the system Mn-Ni-Fe-O // Ibid.— 2001.— Vol. 21.— P. 1793—1796.

15. Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A.W. Preparation and performance of thick film NTC thermistors // Key Engineering Materials.— 2002.— Vol. 206—213.— P. 1417—1420.