Katarzyna PIETRZAK
INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Władysław TORBICZ
INSTYTUT BIOCYBERNETYKI I INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ PAN
ul. Krajowej Rady Narodowej 55, 00-813 Warszawa

Hermetyzacja elementów typu ISFET w płaskich obudowach ceramicznych

1. WPROWADZENIE

W ostatnich badaniach diagnostycznych krwi konieczne jest równoczesne testowanie około dwudziestu jej składników. W tym celu konstruuje się analizatory automatyczne. Ich wykonanie pod względem konstrukcyjnym i technologicznym jest bardzo skomplikowane i kosztowne. Jednym z podstawowych elementów tych analizatorów są półprzewodnikowe przetworniki jonoczułe ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), powstałe na bazie tranzystorów MOSFET, wykorzystujące elektrochemiczne własności warstw bramkowych i efekt pola. Własności chemosensorowe polegają na tym, że na granicy faz (membrana-elektrolit) pojawia się różnica potencjałów, która jest zależna od aktywności (stężenia) jonów w roztworze. Jednym z głównych problemów przy produkcji ISFET-ów jest konieczność odpowiedniej ich hermetyzacji. Hermetyzowany ISFET powinien mieć odizolowany (nie pokryty środkiem hermetyzującym) obszar o wymiarach 250x400 µm, a temperatura hermetyzacji nie powinna uszkadzać struktury. Poza tym środek hermetyzujący musi spełniać m.in. następujące warunki:

1) charakteryzować się dobrą adhezją do elementu pp i podstawki (na materiał podstawki jest przewidziana ceramika Al_2O_3 lub kowar powlekany warstwą złota),
2) być odpornym na działanie wody, kwasów i zasad (H_2SO_4, HCl, KOH, NaOH, NH_3); maksymalne stężenie kwasów i zasad nie będzie przekraczało 1 mol,
3) być niehigroskopijnym,
4) jego współczynnik rozszerzalności liniowej powinien być zbliżony do współczynnika rozszerzalności liniowej krzemu,
5) być nietoksycznym,
6) mieć odpowiednią oporność powierzchniową.

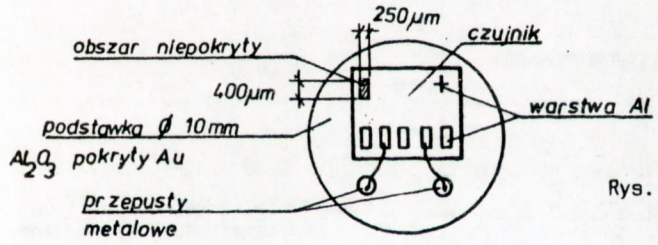
Dotychczas producenci dokonują tej hermetyzacji przy wykorzystaniu materiałów opartych

http://rcin.org.pl

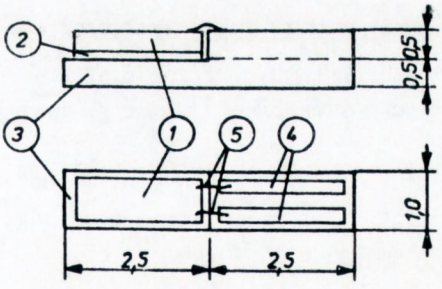
na żywicach (np. Laminaer AX Dry Photopolymer). Wydaje się, że możliwe byłoby również uzyskanie lepszych rezultatów przy zastosowaniu odpowiednich, spełniających szereg wymagań spoiw amorficznych.
W artykule zajęto się więc doborem materiału do hermetyzacji, opracowaniem jej technologii oraz optymalizacją kształtu podłoża ceramiczno-metalowego przeznaczonego do montażu ISFET-ów.

2. PRZEDMIOT BADAŃ

Przedmiotem badań były dwie wersje konstrukcyjne podłoży ceramiczno-metalowych: "przestrzenna" i "płaska". Próby technologiczne rozpoczęto od wersji "przestrzennej", a wersja "płaska" była efektem doświadczeń uzyskanych w pracach początkowych. Rysunek 1 przedstawia wersję "przestrzenną".
Zasadnicza trudność w technologii hermetyzacji wersji przestrzennej wynika z konieczności pozostawienia pola nie pokrytego o wymiarach 250x400 µm znajdującego się na płytce krzemowej. Druga trudność wynikała z układu przestrzennego czujnika po zmontowaniu; zarówno czujnik właściwy i przepusty metalowe, jak i druty Au łączące czujnik z przepustami znajdują się w różnych płaszczyznach. Należało więc opracować taką metodę hermetyzacji, która umożliwiłaby pokrywanie tej przestrzennej konfiguracji i zapewniła hermetyczność czujnika. Opracowana "płaska" konstrukcja ceramiczno-metalowej podstawki umożliwia płaski montaż czujnika, eliminując wystające bardzo cienkie druciki Au. Rysunek 2 przedstawia tą wersję.



Rys. 1. Szkic czujnika po montażu i hermetyzacji



Rys. 2. Szkic czujnika po zmontowaniu w specjalnej podstawce ceramiczno-metalowej

1 - czujnik ISFET, 2 - warstwa przewodząca-metalowa, 3 - dwie spieczone folie Al_2O_3, 4 - ścieżki przewodzące, 5 - belki metalowe łączące

http://rcin.org.pl

3. PRÓBY HERMETYZACJI

3.1. Materiały do hermetyzacji

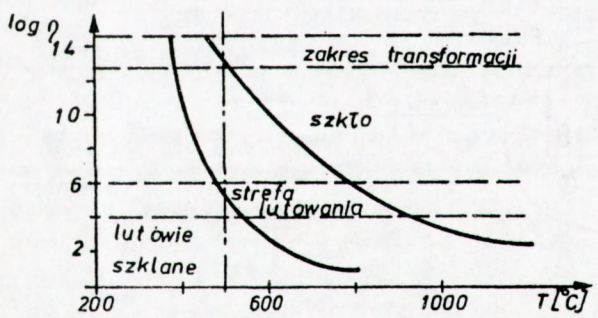
Jak wspomniano we wstępie materiałem hermetyzującym ISFET może być żywica. Można hermetyzować go napylając warstwy BN lub diamentu o odpowiedniej grubości lub hermetyzację prowadzić stosując lutowia szklane amorficzne.

Hermetyzowanie przy użyciu żywic jest skomplikowane, ale co najważniejsze nie zawsze zapewnia odpowiednią trwałość i gazoszczelność pokrycia. Próby przeprowadzane z napylanymi warstwami BN (o grubościach od 1500 Å do 1 μm) i z warstwami diamentowymi (o grubościach od 1500 Å do 1 μm) nie dały zadowalających rezultatów [1]. Główne powody negatywnej oceny to zwarcia i miejscowe braki hermetyczności. Natomiast grubsze warstwy BN i diamentu były w sposób niewystarczający spójne z podłożem lub rozwarstwiały się. Z tych powodów zaniechano dalszych prób nakładania warstw BN i diamentu metodą plazmy impulsowej.

Stosunkowo największe możliwości stwarza zastosowanie lutowi szklanych amorficznych. Pokrycia uzyskane tą metodą charakteryzują się trwałością, gazoszczelnością i odpornością na działanie atmosfery. Kierując się takimi wymaganiami, jak:

- maksymalna temperatura hermetyzacji,
- dopuszczalna różnica współczynników rozszerzalności liniowej materiałów,
- czas potrzebny do wykonania procesu

można wybrać odpowiednie spoiwo amorficzne. Dodatkowo może tu być pomocą opracowana zależność lepkości od temperatury (rys. 3), a także od wartości cząstkowych współczynników rozszerzalności składników lutów szklanych, pozwalająca na dobranie odpowiedniej proporcji składu chemicznego lutu szklanego amorficznego.



Rys. 3. Zależność lepkości od temperatury dla podłoży ceramicznych lutowi szklanych i strefy lutowania [2]

3.2. Stosowane szkliwa amorficzne

Poniżej przedstawiono niektóre, istotne z punktu widzenia procesu technologicznego dane dotyczące stosowanych w eksperymentach spoiw amorficznych [3].

Szkliwo nr 1

- cykl cieplny procesu hermetyzacji: 475°C - 600°C - 475°C,
- prędkość przesuwu taśmy w piecu: 1,2 mm/s,
- atmosfera procesu: powietrze.

http://rcin.org.pl

Szkliwo nr 2

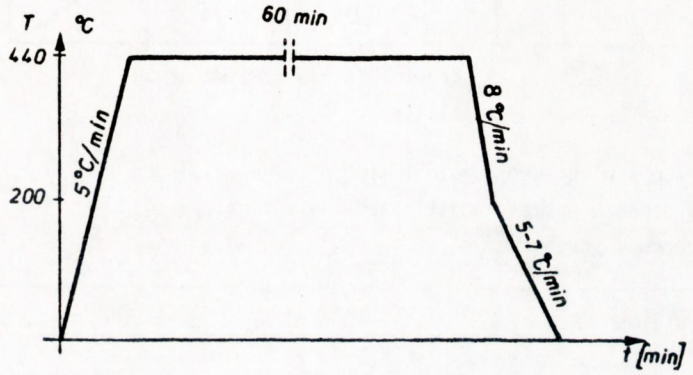
- cykl cieplny procesu hermetyzacji: 520°C - 540°C - 570°C,
- prędkość przesuwu taśmy w piecu: 1,2 mm/s,
- atmosfera procesu: powietrze.

Szkliwo nr 3

- cykl cieplny procesu hermetyzacji: 450°C - 500°C - 450°C,
- prędkość przesuwu taśmy w piecu: 1,2 mm/s,
- atmosfera procesu: powietrze.

Szkliwo nr 4

- cykl cieplny procesu hermetyzacji: przedstawiony na rys. 4,
- atmosfera procesu: powietrze.



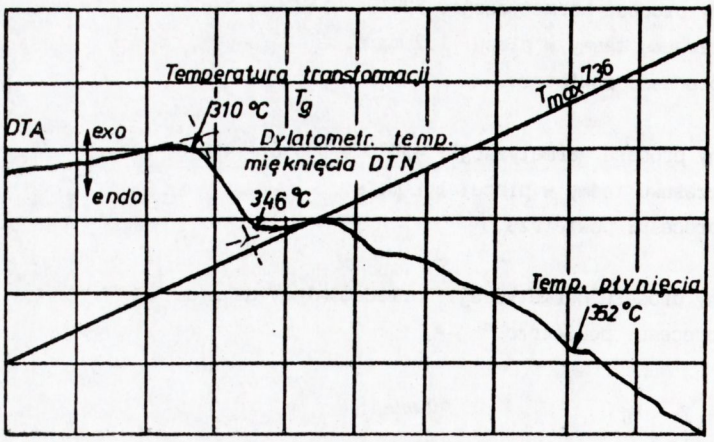
Rys. 4. Cykl cieplny procesu hermetyzacji dla szkliwa nr 4

Szkliwo nr 5

- skład chemiczny: PbO - 74% mol, B_2O_3 - 15% mol, ZnO - 8% mol, SiO_2 - 2% mol, ZrO_2 - 1% mol } + 10% obj. $ZrSiO_4$
- współczynnik rozszerzalności liniowej: $\alpha \frac{673}{293} = 9{,}54 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$,
- moduł Younga: E = 0,065 MPa,
- współczynnik Poissona: ν = 0,2,
- cykl cieplny procesu hermetyzacji: 300°C - 450°C - 300°C,
- prędkość przesuwu taśmy w piecu: 0,5 mm/s,
- atmosfera procesu: powietrze.

Rysunek 5 przedstawia krzywą DTA dla szkliwa nr 5. Została ona wykreślona na podstawie badań wykonanych na termicznym analizatorze wysokotemperaturowym firmy japońskiej Rigaku [3].

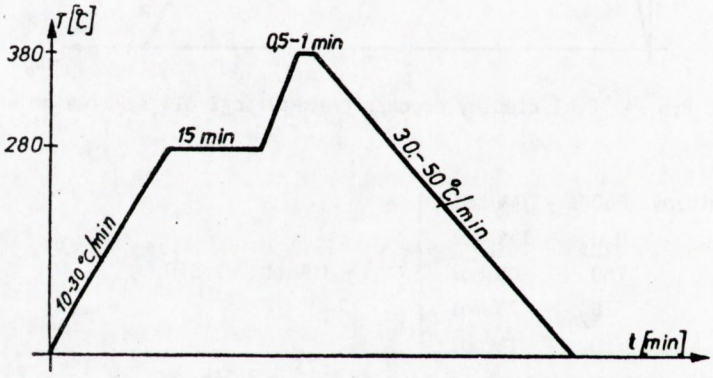
http://rcin.org.pl



Rys. 5. Krzywa DTA dla szkliwa nr 5

Szkliwo nr 6

- czas hermetyzacji właściwej: około 1 min.,
- cykl cieplny procesu hermetyzacji: przedstawiony na rys. 6,
- atmosfera procesu: powietrze.



Rys. 6. Cykl cieplny hermetyzacji stosowanego szkliwa

3.3. Sposoby nanoszenia szkliw

W hermetyzacji układów przy zastosowaniu lutów szklanych jednym z istotniejszych zabiegów jest proces nanoszenia warstwy szkliwa. W praktyce jest stosowanych kilka metod. Wybór jednej z nich jest zależny od bardzo wielu czynników technicznych i ekonomicznych. Należy brać pod uwagę stopień skomplikowania kształtu, precyzję wymiarów, a także wielkość produkcji i możliwości producenta. Wśród metod konwencjonalnych, najbardziej rozpowszechnione są: metoda nanoszenia szkliwa za pomocą pędzelka, metoda stemplowania i metoda sitodruku (szkliwo może być również napylane). Każda z wymienionych metod ma wady i zalety, przy czym każda wymaga użycia szkliwa o odpowiedniej lepkości. Niezależnie od stosowanej metody, hermetyzowane podłoża muszą być starannie

http://rcin.org.pl

przygotowane tzn. przejść operacje: trawienia, mycia i suszenia (oczywiście bez naruszenia ich struktury).
W pracach eksperymentalnych ze względów głównie konstrukcyjnych i ekonomicznych środek hermetyzujący nanoszono pędzelkiem.

3.4. Zwilżalność podłoży azotkowych i tlenkowych wytypowanymi spoiwami

Przedstawione w pkt. 3.2 szkliwa spełniały wymagania dotyczące współczynnika rozszerzalności liniowej i temperatury hermetyzacji. Następnym kryterium była zwilżalność nimi podłoży azotkowych i tlenkowych tzn. powierzchni zmontowanego czujnika. Pomiarów zwilżalności dokonywano na próbkach z ceramiki tlenkowej Al_2O_3 (zawierającej 97,2% Al_2O_3) i na podłożach Si_3N_4, które uzyskiwano napylając metodą RIP warstewkę Si_3N_4 na ceramikę Al_2O_3.
Wyniki tych pomiarów pozwoliły na ograniczenie dalszych eksperymentów do szkliwa nr 5 i 6.

3.5. Opracowanie warunków technologicznych

Dla wersji "przestrzennej" i "płaskiej" środek hermetyzujący nanoszono pędzelkiem, maskując obszar 250x400 µm, za pomocą lakieru nitro-celulozowego. Wersja "płaska" była spiekana z dwu folii ceramicznych o grubości 0,5 mm; następnie nanoszono na nią dwie ścieżki i platformę montażową z pasty złotej, po której spieczeniu przylutowywano ISFET i hermetyzowano.
Dla obu szkliw grubość warstwy nanoszonego szkliwa zmieniano od 20 do 100 µm, temperaturę hermetyzacji - od 380°C do 430°C, a prędkość schładzania - od 40 do 20°C/min; czas hermetyzacji właściwej wynosił dla szkliwa nr 5: 15 i 25 min, a dla szkliwa nr 6: 0,5 i 1 min [3]. Po hermetyzacji próbki badano wizualnie oraz określano ich szczelność specjalnym penetratorem. Wprowadzono czterostopniową skalę jakości i na jej podstawie wyznaczono optymalne warunki hermetyzacji.
Stopnie skali są następujące:

1 - zła warstwa hermetyzująca (zbyt gruba spękana lub zbyt cienka nie tworząca jednolitego pokrycia),
2 - warstwa średniej jakości (miejscowe pęknięcia widoczne pod mikroskopem),
3 - warstwa dość dobra (nie widoczne żadne pęknięcia, ale istniejące mikropęknięcia, uwidocznione przy próbie szczelności, nie wystarczająca stabilność wymiarów odizolowywanego okienka),
4 - bardzo dobra warstwa (jednolita, bez pęknięć, szczelna, dobre i powtarzalne wymiary okienka).

Optymalne warunki technologiczne są następujące:
Szkliwo nr 5

- temperatura - 390°C,
- czas - 15 min,
- prędkość chłodzenia - 20°C/min,
- grubość warstwy szkliwa - 50 µm,
- atmosfera - powietrze.

http://rcin.org.pl

Szkliwo nr 6

- temperatura - 380°C,
- czas - 0,5 - 1 min,
- prędkość chłodzenia - 20°C/min,
- grubość warstwy szkliwa - 80-100 μm,
- atmosfera - powietrze.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone prace eksperymentalne pozwoliły na opracowanie "płaskiej" konstrukcji ceramiczno-metalowego podłoża do montażu ISFET-u, która jest prostsza w wykonaniu i w znacznym stopniu ułatwia montaż elementu półprzewodnikowego i hermetyzację. Dobrano również środek hermetyzujący, którym jest szkliwo nr 6, zapewniający wysoką szczelność i trwałość pokrycia. Opracowano też warunki technologiczne procesu hermetyzacji: czas - 0,5 ÷ 1 min, temperatura procesu - 380°C, prędkość chłodzenia - 20°C/min, grubość warstwy szkliwa - 80 ÷ 100 μm, atmosfera procesu - powietrze.
Wykonana seria ISFET-ów cechuje się znacznie łatwiejszym montażem elementów, uproszczonym procesem hermetyzacji oraz łatwością w montowaniu go w oprawkę czujnika pomiarowego. Dotychczasowe wyniki pomiarów i obserwacje tej serii czujników wskazują na ich stabilną pracę.

BIBLIOGRAFIA

1. Sobczyńska D., Torbicz W., Olszyna A., Włosiński W.: Borazon-Gate pH- Sensitive Field Effect Transistor. Analitica Chimica Acta, 1985, 171, 357-361
2. Produktinformation Nr 48231/d - Schott Glaswerke 1986
3. Pietrzak K.: Spajalność ceramiki tlenkowej typu Al_2O_3 z miedzią w zależności od stosowanych technik spajania. Praca doktorska 1988

http://rcin.org.pl