

Tworzywa szklano-krystaliczne na płytki podłożowe do układów mikroelektronicznych

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w mikroelektronice znajdują tworzywa szklano-krystaliczne, znane pod nazwami: sital, pyroceram, dewitroceram i inne. Tworzywa te otrzymuje się metodą kontrolowanej krystalizacji ze szkła krzemianowych o zwiększonej zawartości tlenku glinowego i zawierających 5 - 20% tlenku tytanu TiO_2 spełniającego rolę katalizatora krystalizacji. Tlenek tytanu wprowadzany jest do zestawu szkła w celu wytworzenia w wytopionym szkłe zarodków krystalizacji, wokół których w czasie ogrzewania szkła narastają mikrokryształy krzemianów: litu, potasu, wapnia, magnezu, baru, strontu oraz innych pierwiastków [1].

Otrzymane tworzywa różnią się od szkła tym, że po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury i przetrzymaniu w niej w określonym czasie wykazują budowę mikrokryształiczną, stają się nieprzezroczyste - białe lub o innym zabarwieniu, w zależności od wprowadzonych tlenków barwiących.

Od ceramiki różnią się tym, że występują w nich kryształy wielokrotnie mniejsze niż w znanych tworzywach ceramicznych, np. porcelanie, steatycie, ceramice kordierytowej lub alundowej.

Do celów mikroelektronicznych /obudowy do układów scalonych, płytki podłożowe do mikroukładów grubo- i cienkowarstwowych, płytki modułowe itp./ mogą być stosowane zamiast odpowiednich wyrobów ze szkła specjalnych wyroby z tworzyw szklano-krystalicznych, nie zawierające w swym składzie sodu, a w ograniczonej ilości lit i potas. Pierwiastki te ze względu na małe wymiary jonów są bardzo ruchliwe w więźbie szkła i powodują zwiększenie przewodnictwa jonowego, a tym samym zmniejszają oporność elektryczną i zwiększają stratność materiałów dielektrycznych, zwłaszcza w zakresie częstotliwości kilku KHz. Przy częstotliwościach wysokich, mierzonych w MHz stratności nie są tak duże jak przy częstotliwościach niższych.

Porównując budowę z tworzyw szklano-krystalicznych z budową tworzyw ceramicznych można stwierdzić, że tekstura ceramiki jest niejednolita, gdyż często zdarzają się drobne wtrącenia gazowe lub inne wady spowodowane zaburzoną budową kryształów. W tworzywach szklano-krystalicznych natomiast tekstura jest bardziej jednolita, gdyż mikrokryształy, najczęściej o wielkościach poniżej 1 μm , spójone są cienką warstwą fazy szklistej; dlatego tworzywa te można uważać za materiały o jednolitej budowie polikryształicznej.

W pierwszym stadium krystalizacji szkła, przy jego ogrzewaniu, zjawiają się kryształy, których średnie wymiary wynoszą 100 - 300 Å , w późniejszym stadium kryształy rosną jak sferolity, aż do styczności z sąsiednimi cząstkami krystalicznymi. Przy

dalszym ogrzewaniu występują kryształy w formie igieł i następuje rekryształizacja, której towarzyszy zmniejszenie ilości i zwiększenie rozmiarów kryształów [1].

Ważne znaczenie ma twardość występujących faz krystalicznych w tworzywie i wielkość kryształów – przy późniejszej obróbce mechanicznej przez szlifowanie i polerowanie powierzchni przedmiotów [4].

W przypadku gdy występują duże kryształy, rzędu kilkunastu mikrometrów, lub kryształy otoczone są fazą szklistą o mniejszej twardości, wówczas przy polerowaniu występują zagłębienia uniemożliwiające uzyskanie powierzchni o gładkości optycznej. Mogą również wystąpić spękania wpływające na poważne obniżenie jakości otrzymanego wyrobu. Jedynie niektóre tworzywa mogą być obrabiane mechanicznie do wysokiej gładkości, wymaganej przy wyrobach optycznych lub stosowanych w elektronice, tj. takich, w których pomiędzy fazą szklistą a fazą krystaliczną nie występują naprężenia spowodowane różnicami współczynnika rozszerzalności cieplnej, lub różnice te są niewielkie.

Własnościami wytrzymałościowymi i elektrycznymi przewyższają tworzywa szklano-krystaliczne znane szkła techniczne oraz wiele materiałów ceramicznych, takich, jak: porcelana, steatyt itp. Są one lżejsze od aluminium i twardsze od stali węglowej. Dają się łatwo obrabiać przez szlifowanie i polerowanie takimi ścierniwami jak: elektrokorund, karborund lub tlenek glinu odmiany α . Wypolerowane płytki można ciąć jak szkło za pomocą noża diamentowego przez zarysowanie i łamanie, nawet na bardzo małe wymiary rzędu kilku milimetrów.

Składy chemiczne tworzyw szklano-krystalicznych są nie mniej różnorodne niż składy szkielek, co powoduje różnorodność ich własności.

W zależności od składu tworzących się kryształów i ich wielkości można otrzymać materiały dielektryczne o szerokim zakresie własności elektrycznych, takich jak: przenikalność dielektryczna, współczynnik stratności dielektrycznej i oporność właściwa. Tworzywa szklano-krystaliczne odznaczają się odpornością na wstrząsy termiczne, dużym zakresem współczynników rozszerzalności cieplnej od bardzo niskich, odpowiadających szkłu kwarcowemu aż do bardzo wysokich, dorównujących rozszerzalności miedzi lub aluminium [1,3].

Są odporne na działanie wody, kwasów i zasad, większości gazów, oprócz fluoru i fluorowodoru. Wytrzymują wysokie temperatury bez mięknięcia i deformacji.

Mogą być stosowane z powodzeniem w technice próżniowej, gdyż są gazoszczelne.

Jak widać z tego krótkiego przeglądu, tworzywa szklano-krystaliczne wykazują wiele cennych własności, nie ustępując niekiedy tworzywom ceramicznym, a przewyższając renomowane szkła techniczne.

Duże znaczenie ma również to, że tworzywa szklano-krystaliczne mogą być wytwarzane z surowców krajowych, łatwo dostępnych i tanich.

W tabelicy 1 podano dla porównania własności różnego rodzaju tworzyw, takich jak: ceramika Al-19, szkło i pyroceram F-my "Corning", sital oraz opracowane w ONPMP tworzywa szklano-krystaliczne, oznaczone symbolami: TZ-5, TO-14, TBa-4 [4].

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowanych tworzyw szklano-krystalicznych, zawierających w swym składzie takie tlenki jak: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , ZnO , BaO i TiO , stwierdzono, że tworzywa o tym składzie wykazują dobre parametry fizyczne i elektryczne, przewyższające w większości przypadków odpowiednie własności szkła, a w niektórych parametrach dorównujące ceramice alundowej.

Tablica 1

Własności	Jednostki miary	Ceramika alundowa Al-19	Pyroeram 9605 Firmy Corning /2/	Sital ST-50-2 ZSRR	Szkló Corning 7059	Tworzywa szklino-kryształowe no płytki podłożowe		
						TZ-5	TO-14	TBa-1
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ciężar objętościowy	G/cm^3	3,7-3,9	2,61	2,58	2,76	2,56	2,86	2,9
Wyrzynałość na zginanie	kG/mm^2	25-30	14-22	17	6	12	13	12
Współczynnik rozszerzalności liniowej α / $20^\circ C - 400^\circ C$ /	$1/^\circ C$	$68 \cdot 10^{-7}$	$57 \cdot 10^{-7}$	$50 \cdot 10^{-7}$	$46 \cdot 10^{-7}$	$58 \cdot 10^{-7}$	$55 \cdot 10^{-7}$	$60 \cdot 10^{-7}$
Nasiąkliwość	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Przewodnictwo cieplne $t=20^\circ C$	$cal/^\circ C$ $cm \cdot s$	0,077	0,0073	0,0073	0,025	0,0075	0,008	0,0075
Oporność składowa właściwa $20^\circ C$	$ohm \cdot cm$	10^{14}	10^{10} / $250^\circ C$ /	10^{14}	10^{14}	10^{15}	$4 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{16}$
Współczynnik stratności dielektrycznej $f=1$ MHz, $20^\circ C$	$tg \delta$	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 14 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$
Przenikalność dielektryczna $20^\circ C$, $f=1$ MHz	ϵ	9-9,5	5,6	6,4	10	6-7	7-8	12
Chropowatość powierzchni	R_a	0,6 μm		0,04 μm	0,01 μm	0,06-0,10	0,05-0,10	0,10
$T_g - 100$	$^\circ C$			340	400	425	250	200
Temperatura mięknienia	$^\circ C$	1500		587	1050	1050	1050	1200
Odporność na zmiany temperatury	$^\circ C$			280		280	280	280

Opracowane tworzywa: TZ-5, TO-14 i TBa-4 zawierają jedynie śladowe ilości alkali $/K_2O$ i $Na_2O/$, a więc nie zachodzi obawa występowania w nich przewodnictwa jonowego, jak to ma miejsce w szklach lub ceramice o znacznych zawartościach tlenków alkalicznych.

Cenną własnością jest to, że wykazują one dość wysoką wytrzymałość na zginanie, 2-krotnie wyższą niż szkło, a uwzględniając ich mniejszy ciężar objętościowy w stosunku do ceramiki alundowej - niezbyt jej ustępują pod tym względem.

Przewodnictwo cieplne otrzymanych tworzyw szklano-krystalicznych jest 3-krotnie wyższe niż szkła "Corning-7059", ustępuje jedynie ceramice alundowej, która odznacza się jednym z najwyższych parametrów w tym zakresie oprócz ceramiki berylowej.

Jedną z zalet jest dość wysoka temperatura mięknięcia otrzymywanych tworzyw szklano-krystalicznych przewyższając $1000^{\circ}C$, co pozwala na zastosowanie tych tworzyw w wielu przypadkach, gdy występują narażenia na przegrzanie urządzeń lub gdy pracują one w dość wysokich temperaturach.

Elementy wytwarzane z tych tworzyw mogą być zatapiane w szkłe kowarowym SL-50±60 w odpowiednich obudowach ze stopów Fe-Ni-Co, gdyż mają bardzo zbliżone współczynniki rozszerzalności termicznej zarówno do szkieł tego typu, jak i stopów kowarowych.

Opracowana technologia otrzymywania tworzyw szklano-krystalicznych i elastycznych folii wykonywanych z tych tworzyw oraz opracowanie sposobów prasowania kształtek z proszków szklano-krystalicznych umożliwiając otrzymywanie różnego rodzaju wyrobów spiekanych metodami ceramicznymi.

Wyroby wytwarzane wg opracowanej technologii odlewane są z proszków o bardzo drobnym uziarnieniu, zmieszanych z plastyfikatorami organicznymi. Z takiej masy odlewane są folie o różnych grubościach, które następnie cięte są po wysuszeniu na płytki o odpowiednich wymiarach. Płytki poddawane są procesowi spiekania i krystalizacji, o następnie obróbce mechanicznej przez szlifowanie i polerowanie.

Z tworzywa TZ-5 wyrabia się obecnie w ONPMP płytki podłożowe do układów grubo- i cienkowarstwowych, o wymiarach $30 \times 20 \times 0,5 \pm 0,8$ mm i $50 \times 30 \times 0,5 \pm 0,8$ mm.

Płytki te są szlifowane dwustronnie do 8 klasy chropowatości, z przeznaczeniem do nanoszenia mikroelektronicznych układów grubowarstwowych oraz płytki jednostronnie polerowane od 10 do 12 klasy chropowatości $/Ra < 0,08 \mu m/$ z przeznaczeniem do nanoszenia układów cienkowarstwowych. Mogą być też wytwarzane płytki o większych wymiarach.

Z opracowanych tworzyw, w zależności od zapotrzebowania, mogą być wytwarzane płytki z otworami o różnych średnicach i drukowanymi obwodami. Mogą być również produkowane różnego rodzaju kształtki prasowane, w postaci: walców, pierścieni i innych kształtów.

Literatura

1. Березной А.В.: Ситаллы и фотоситаллы, Машиностроение, Москва, 1966
2. Stoakey S.D.: Pyroceram Codes 9606, 9608 Corning Glass Works, N.Y. May 1957.
3. Henning W.: Elektronische Rundschau, 6, 1960.
4. Gołajewski Z.: Opracowanie technologii produkcji płytek podłożowych ze szkieł rekrytalizowanych - ONPMP, 1972. /Sprawozdanie/.