

PRACE
ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

**FIZYKOCHEMIA SPIEKANIA
PRZEWODZĄCEJ WARSTWY
MIEDZIOWEJ**

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

Małgorzata JAKUBOWSKA

**FIZYKOCHEMIA SPIEKANIA
PRZEWODZĄCEJ WARSTWY
MIEDZIOWEJ**

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław MARCINIAK (redaktor naczelny), **Andrzej JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **Andrzej JAKUBOWSKI**, **Jan KOWALCZYK**, **Zdzisław LIBRANT**, **Bohdan PASZKOWSKI**, **Andrzej SZYMAŃSKI**, **Romuald WADAS**, **Władysław K. WŁOSIŃSKI**, **Eleonora JABRZEMSKA** (sekretarz redakcji).

Adres Redakcji

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

tel. 35-30-11 w. 405 **redaktor naczelny**

34-90-03

35-30-11 w. 407 **z-ca redaktora**

35-44-16

35-30-11 w. 108 **sekretarz redakcji**

PL ISSN 0209-0066

Od redakcji:

Niniejsze opracowanie jest fragmentem pracy doktorskiej pod tytułem „Wpływ procesów fizykochemicznych zachodzących podczas wypalania warstwy miedziowej na jej parametry”, której obrona odbyła się 17 stycznia 1990 roku w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej.

W stosunku do pracy źródłowej pominięto rozdziały dotyczące optymalizacji technologii pasty miedziowej oraz badań aplikacyjnych otrzymanych warstw miedziowych. Zostaną one opublikowane w postaci odrębnych artykułów.

Małgorzata JAKUBOWSKA: "Fizykochemia spiekania przewodzącej warstwy miedziowej"

W pracy analizowano procesy fizykochemiczne zachodzące podczas wypalania warstwy miedziowej w atmosferze azotu. Warstwę tę otrzymano przez nadrukowanie sitodrukowo pasty miedziowej stosowanej w technice grubowarstwowej w celu uzyskiwania ścieżek przewodzących. Warstwy te w porównaniu z innymi warstwami przewodzącymi otrzymywanymi zwykle z metali szlachetnych (złoto, srebro, pallad, platyna) charakteryzują się lepszym przewodnictwem, łączą w sobie możliwość lutowania lutownicami cynowo-ołowiowymi oraz wykonywania połączeń metodą ultrakompresji, a przede wszystkim są tańsze.

W pracy zbadano również wpływ poszczególnych składników pasty na procesy fizykochemiczne zachodzące podczas wypalania warstwy, a w konsekwencji na podstawowe parametry warstwy. Analiza ta doprowadziła do opracowania własnej technologii pasty miedziowej.

Małgorzata JAKUBOWSKA: "Physical chemistry of copper conductor layer sintering"

This paper presents the analysis of physico-chemical processes during the firing of the copper layer in the atmosphere of nitrogen. The layer was obtained by screen-printing of the copper paste which is used in thick-film technology in order to obtain the conductive paths. In comparison with other conductive layers usually made of noble metals (gold, silver, palladium, platinum) these layers have better conductivity and can be either soldered with lead-tin solder or bonded using ultrasonic bonding. And of course, copper layers are cheaper.

The influence of paste agents on physico-chemical processes and on the main parameters of the fired layer has also been investigated in this paper. This analysis has led to the elaboration my own technology for copper paste.

Малгожата ЯКУБОВСКА: "Физико-химия обжига проводящего медного слоя"

В работе анализируются физико-химические процессы, происходящие во время обжига медного слоя в атмосфере азота. Слой получено методом прафаретной печати, нанося медную пасту, применяемую в гибридной технике для получения проводящих дорожек. Медные слои по сравнению с другими проводящими слоями, получаемыми обычно при использовании благородных металлов (золото, серебро, палладий, платина), отличаются лучшей проводимостью, создают возможность пайки при помощи оловяно-свинцового припоя и получения соединений ультразвуковым методом, а прежде всего более дешёвые.

В работе исследовано влияние состава пасты на физико-химические процессы, происходящие во время обжига слоя, а в результате - на основные параметры слоя. Анализ позволил разработать собственную технологию для медной пасты.

Panu prof. drowi hab. inż. Benedyktowi Licznarskiemu, promotorowi mojej rozprawy doktorskiej, składam serdeczne podziękowania za zachętę oraz cenne wskazówki w czasie realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję również Panu drowi inż. Selimowi Achmatowiczowi oraz wszystkim Koleżankom i Kolegom, którzy swoimi radami i pomocą przyczynili się do powstania tej pracy.

Autorka

1. WSTĘP

Znaczny postęp w elektronice, jaki obserwuje się w ostatnich latach, jest nierozdzielnie związany z rozwojem nowych technologii mikroelektronicznych [1]. Podział mikroukładów na półprzewodnikowe, cienkowsarstwowe i grubowsarstwowe powoli staje się nieaktualny. W najnowszych konstrukcjach mikroukładów o bardzo dużej skali integracji (V.L.S.I.) znajdują zastosowanie jednocześnie trzy wyżej wymienione technologie. Wykorzystanie w jednym układzie zalet każdej z nich pozwala na realizację funkcji i osiągnięcie parametrów dotychczas niemożliwych do uzyskania.

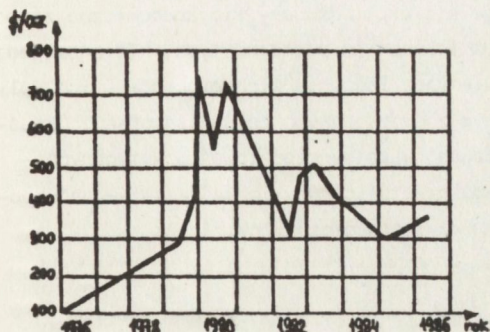
Technologia grubowsarstwowa jest stosowana przede wszystkim do wytwarzania różnego rodzaju mikroukładów i podzespołów dyskretnych, takich jak drabinki i chipy rezystorowe, trymery, potencjometry, kondensatory, układy mikrofalowe, wyświetlacze [2]. Technologia ta staje się również niezbędna w konstrukcji układów "superhybrydowych". Służy ona wówczas do wytworzenia wielowsarstwowej precyzyjnej płytki montażowej [3], do której dołącza się półprzewodnikowe układy o dużej skali integracji i wysoko stabilne cienkowsarstwowe układy rezystorowe.

Do wytwarzania elementów i układów grubowsarstwowych stosuje się pasty elektroniczne. Należą do nich pasty przewodzące, rezystywne, izolacyjne i rzadziej stosowane kondensatorowe, termistorowe itp. Pasty te nakłada się na ceramiczne podłoża sitodrukiem, suszy się, a następnie wypala - najczęściej w atmosferze powietrza - w celu usunięcia pozostałości organicznych, spieczenia cząstek i spojenia warstwy z podłożem ceramicznym.

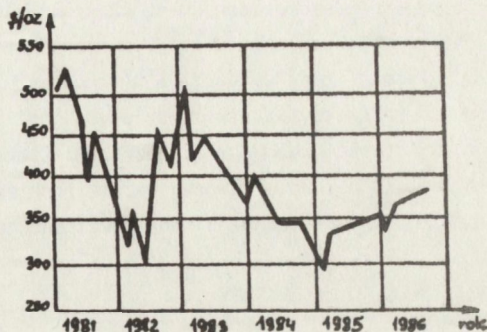
Dotychczas stosowane pasty przewodzące zawierają zwykle metale szlachetne, takie jak złoto, platyna, pallad i srebro, a w przypadku past rezystywnych związki rutenu. Ceny tych metali ulegają częstym wahaniom powodując niestabilność cen past. Na rys. 1 [4] przedstawiono zmiany cen złota w latach 1976-1987, a na rys. 2 [4] częstotliwość tych zmian na przestrzeni lat 1981-1986, w ujęciu kwartalnym.

Niedogodność tych zjawisk jest oczywista, szczególnie widoczna w obrocie handlowym. Wraz z szybkim rozwojem technologii grubowsarstwowej dolegliwe stało się również wzrastające zapotrzebowanie na metale szlachetne. W związku z tym rozpoczęto poszukiwania nowych materiałów, które nie zawierałyby takich metali. W wyniku prowadzonych badań

zaczęły powstawać pasty, w których fazą przewodzącą jest miedź oraz współpracujące z nią pasty dielektryczne i rezystywne [5]. Materiały te wymagają obróbki termicznej w atmosferze beztlenowej. Najczęściej jest to azot. W literaturze w odniesieniu do tych past i związanych z nimi technologiami stosuje się określenie "copper system" lub "copper technology".



Rys. 1. Wzrost cen złota w dolarach za uncję w latach 1976-87



Rys. 2. Zmiany cen złota w dolarach w latach 1981-86 w ujęciu kwartalnym

W obecnym stanie rozwoju warstwy miedziowe, w porównaniu z warstwami złotymi bądź palladowo-srebrowymi, mają zarówno szereg zalet, jak i wad [3]. Do zalet należy większe przewodnictwo, lepsze niż w pastach palladowo-srebrowych, a nawet złotych. Charakteryzują się dobrą lutownością lutowaniami cynowo-ołowiowymi i są odporne na ługowanie lutowiem. Możliwe jest wykonywanie połączeń metodą ultrakompresji. Migracja elektrolityczna jonów jest znacznie mniejsza niż w pastach zawierających srebro. Ceny past miedziowych są stałe i umiarkowane. Natomiast konieczność stosowania kosztownego procesu wypalania warstw miedziowych, ich podatność na utlenianie i wynikająca stąd potrzeba ich zabezpieczania, a także niedostateczna "szczelność" warstw dielektrycznych współpracujących z warstwami miedziowymi oraz brak szerszego wyboru past rezystywnych współpracujących z tymi pastami należą do ich podstawowych wad.

W ostatnich latach firmy Du Pont, Remex, EMCA, Heraeus Inc., ESL, Ferro Corporation opracowały system past miedziowych [6, 7, 8, 9]. Jednak kompozycje te są chronione patentami [10, 11, 12].

Celem niniejszej pracy jest opracowanie własnej technologii otrzymywania pasty miedziowej z dostępnych surowców krajowych. Umożliwi to zastępowanie w technice grubowarstwowej past zawierających metale szlachetne, zwłaszcza past złotych. Realizacja określonych w ten sposób celów wymaga znalezienia korelacji między składem pasty i fizykochemicznymi procesami zachodzącymi w trakcie wypalania warstwy a uzyskiwanymi parametrami elektrycznymi.

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w latach 1983-1985 opracowano pastę miedziową wypalaną w atmosferze powietrza [13, 14]. Nie znalazła ona szerszego zastosowania w układach grubowarstwowych, bowiem otrzymane z niej warstwy nie spełnia-

ły oczekiwanych wymagań. Wykazywały np. niezadawalającą lutowność i niedostateczne przewodnictwo. Ujemne cechy tych past wiążą się z wypalaniem ich w atmosferze powietrza.

Procesy fizykochemiczne zachodzące w czasie wytwarzania warstwy są skomplikowane i mało zbadane. W przypadku wytwarzania warstwy miedziowej dodatkowa komplikacja tych procesów wynika ze znacznego powinowactwa miedzi do tlenu, szczególnie w wyższej temperaturze. Pożądana jest więc obróbka termiczna tej warstwy w atmosferze beztlenowej. Ze względów ekonomicznych najczęściej stosuje się azot. Procesy fizykochemiczne zachodzące przy wypalaniu warstwy w atmosferze beztlenowej są różne od tych, które zachodzą gdy warstwa jest wytwarzana w atmosferze powietrza. Zbadanie tych procesów i ich wpływu na parametry warstw miedziowych jest jednym z podstawowych celów tej pracy. Określono warunki niezbędne dla uzyskania przewodzącej warstwy miedziowej o wymaganych w technice grubowarstwowej parametrach szczególnie takich jak: mała rezystywność, dobra lutowność i adhezja oraz podatność na montaż ultrakompresyjny.

2. PRZEGLĄD LITERATURY

Technologii miedziowej poświęca się obecnie wiele miejsca w literaturze dotyczącej układów grubowarstwowych. Większość publikacji zajmuje się oceną własności warstw miedziowych, wykonywanych z past uznanych firm, pod kątem możliwości zastosowania ich w konkretnych układach. Są to układy wielowarstwowe [15-34] i układy mikrofalowe [35], podzespoły mocy [36] oraz inne [37-38].

Badając przydatność warstw miedziowych do układów mikroelektronicznych autorzy określają następujące parametry tych warstw:

- rezystancję i grubości warstw znajdujących się na podłożu alundowym i na warstwie dielektrycznej,
- adhezję do podłoża przed i po starzeniu,
- odporność na kilkakrotny wypał,
- stabilność ich cech elektrycznych,
- podatność na montaż ultrakompresyjny,
- podatność na lutowanie.

Określają również możliwość izolowania tych warstw przez warstwy dielektryczne.

Niektórzy autorzy [39] badają procesy starzeniowe układów powstałych z past miedziowych. Inni porównują własności układów wykonanych z past miedziowych z układami wykonanymi z past złotych i palladowo-srebrowych [40-41]. Według tych autorów układy z past miedziowych wykazują gorszą od układów złotych niezawodność, ale jest ona wystarczająco dobrą dla wielu zastosowań. Natomiast są one znacznie bardziej stabilne od układów palladowo-srebrowych.

Chambre [50] podaje sposób poprawy lutowności poprzez uzupełnianie warstwy miedziowej warstwą z pasty miedziowej bezszklawej.

Wiele miejsca zajmują publikacje dotyczące badania wpływu obróbki termicznej warstwy miedziowej, a więc doboru profilu temperatury wypalania warstwy oraz składu atmosfery wypalania (głównie zawartości tlenu w azocie) na parametry otrzymywanych warstw [43-50]. Za optymalną zawartość tlenu w atmosferze wypału uznaje się 2-10 ppm. Określa

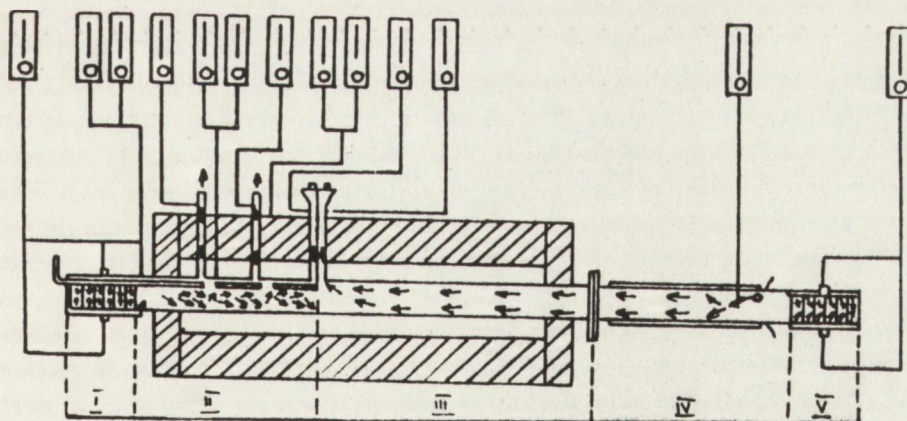
się również inne zanieczyszczenia atmosfery azotu związkami siarki i chloru oraz bada ich wpływ na jakość warstwy. Badane jest także rozlokowanie podłoża na taśmie pieca oraz rodzaj i czystość podłoża [25].

Analizując literaturę należy zauważyć, iż procesy wytwarzania warstw są prowadzone za pomocą coraz bardziej precyzyjnych urządzeń technologicznych. Najczęściej stosowanymi urządzeniami do wypalania warstw miedziowych są piece firm: BTU Engineering Corporation [51], Watkins-Johnson Company [52], Radian Technology Corporation [53], Lindberg [54], Intex International Inc. [55], Piezzo Ceram [56]. Autorzy [57-59] - opisując budowę i działanie tych pieców - stwierdzają, że powinny one zapewniać:

- szybkie usuwanie z mufl gazowych produktów rozkładu,
- uchronienie od kondensacji produktów rozkładu na zimnych podłożach wchodzących do pieca,
- możliwość usuwania produktów spalania ze wszystkich rozgałęzionych rur w piecu,
- możliwość wstępnego podgrzania azotu,
- wprowadzenie niewielkich zawartości tlenu do azotu,
- stałe kontrolowanie zawartości tlenu w azocie przynajmniej w dwóch miejscach w piecu.

Schemat standardowego pieca do wypalania warstw grubych jest przedstawiony na rys. 3 [57]. Piec jest podzielony na pięć stref:

- kurtyna wejściowa (I),
- strefa wstępnego wypalania (w której następuje usuwanie części organicznych z warstwy) (II),
- strefa właściwego wypalania (w której następuje spiekanie warstwy) (III),
- strefa chłodzenia (IV),
- strefa wyjściowa (V).



Rys. 3. Schemat pieca do wypalania warstw miedziowych

Najważniejszym problemem przy konstruowaniu omawianych pieców jest właściwe doprowadzenie gazu ochronnego do pieca i odprowadzenie produktów spalania. Kurtyny wejściowa i wyjściowa, zwykle wykonane ze stali nierdzewnej, są bezpośrednio zasilane gazem, tak aby przeciwdziałać zasysaniu powietrza z zewnątrz. Strefa chłodzenia jest umieszczona przed kurtyną wyjściową. Ma to na celu obniżenie temperatury wychodzącej płytki do około 70°C, aby zapobiec utlenieniu warstwy, które spowoduje utratę jej lutowalności. Gaz do strefy właściwego wypalania jest dostarczany do mufl w strefie chłodzenia (rys. 3), co zapewnia jego wstępne podgrzanie. Krytycznym obszarem jest strefa wstępnego wypalania. Wieloletnie badania wykazały, że najlepiej jest dostarczać gaz bezpośrednio do tej strefy i że powinien on przepływać w tym samym kierunku co przesuw taśmy. Zapewnia to utrzymanie stałej, wysokiej temperatury gazu ułatwiając tym samym rozkład substancji organicznej. Spaliny powstałe w procesie wypalania są usuwane czterema kominami. Dwa z nich są umieszczone w strefie wstępnego wypalania, a podwójny komin znajduje się między strefami wstępnego i właściwego wypalania. Taki ruch spalin uniemożliwia przedostawanie się ich do strefy właściwego wypalania, co miałyby degradujący wpływ na parametry warstwy.

Doprowadzenie powietrza do stref wypalania (rys. 3) umożliwia wzbogacanie azotu tlenem, co ułatwia usuwanie części organicznych z warstwy.

Znacznie skromniejsza jest grupa publikacji traktująca o samych materiałach. Są to prawie wyłącznie patenty [10-12]. Pasta elektroniczna jest zawiesiną kompozycji proszków nieorganicznych w nośniku. W zależności od roli, jaką będą spełniać poszczególne składniki kompozytu w warstwie powstałej z wypalanej pasty, dzielą się one na aktywne i pomocnicze. W przypadku past przewodzących aktywnymi są proszki metali, a pomocniczymi proszki szkliska, tlenków metali i ich kompozycje. Ta druga część proszków nazywana jest trwałą substancją wiążącą (z angielskiego permanent binder) i jej podstawowym zadaniem jest utworzenie silnej więzi wypalanej warstwy z podłożem. W literaturze polskiej często spotyka się określenie szklisko, wówczas gdy w rzeczywistości mówi się o trwałej substancji wiążącej. W przypadku past izolacyjnych proszkami aktywnymi są szkliska oraz szkliska z dodatkiem wysokotopliwych tlenków metali. Materiały te mogą spełniać również zadanie pomocnicze, jak ma to miejsce w przypadku past rezystywnych. Przyjmuje się, że proszkami aktywnymi są w tych pastach proszki związków metali zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego. Zawarte w paście rezystywnej szkliska są odpowiedzialne za więź warstwy z podłożem, ale również kryje ono w sobie cechy "aktywności", bowiem wzajemny stosunek fazy aktywnej i szklistej decyduje o rezystancji warstwy.

W skład wszystkich past wchodzi nośnik. Jest to roztwór żywicy w rozpuszczalnikach organicznych. Ma on za zadanie zawieszenie cząstek nieorganicznych (tworzy kompozycję o odpowiedniej konsystencji i reologii wymaganej w procesie drukowania), spowodowanie właściwego rozpląnięcia się warstwy po nadrukowaniu oraz zapewnienie więzi proszków z podłożem w okresie pomiędzy wysuszeniem a wypaleniem warstwy. To ostatnie zadanie wypełniają żywice, które są zwane tymczasową substancją wiążącą ("temporary binder").

W pastach miedziowych fazę aktywną stanowią proszki miedzi. Opisywane w literaturze wymagania stawiane tym proszkom są dosyć ogólnikowe i niejednoznaczne. Uważa się jednak, że wysoka czystość nie jest parametrem decydującym o ich przydatności do past

miedziowych. Przestrzega się jednak przed niektórymi zanieczyszczeniami (np. cynkiem) ze względu na możliwość tworzenia się mikroogni powodujących destabilizację elektrycznych parametrów warstwy.

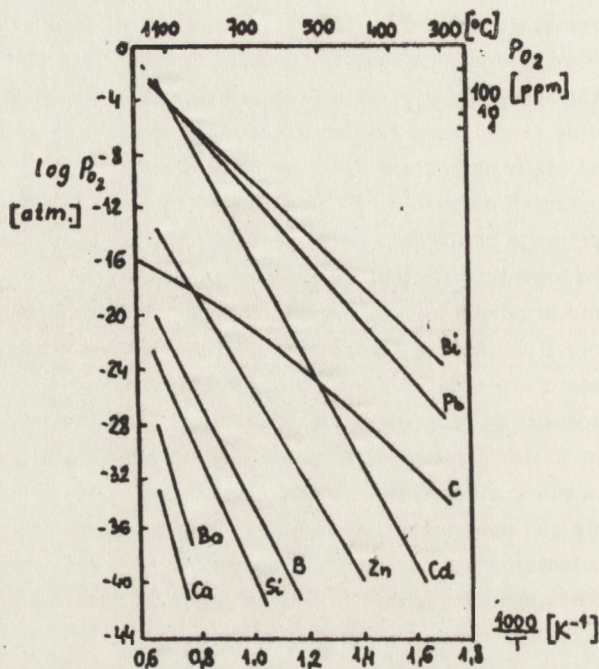
Ważnym kryterium jest stopień rozdrobnienia proszków, który powinien być taki, aby nie następowaly zakłócenia w procesie sitodruku. Warunek ten spełniają wszystkie proszki przesiane przez siatkę 400 mesh, tzn. nie zawierające ziaren o średnicach większych od 35 μm . Jednakże niektórzy autorzy podział ten zawężają do 0,001-15 μm , uważając za najbardziej korzystne proszki o średnicach mniejszych od 5 μm [60]. W kwestii optymalnych rozmiarów ziaren zdania są podzielone. Mitchell [32] uważa, że wszystkie ziarna mają mieścić się w przedziale 0,2-2 μm , natomiast Kudo [61] oraz Kuo [62] uważają za optymalne proszki o dosyć dużym ziarnie, około 3 μm . Ci ostatni autorzy podkreślają również przewagę proszków o dużej gęstości nasypowej (około 3 g/cm^3) oraz proszków o kulistym kształcie. Natomiast wszyscy są zgodni, że nie jest pożądane nadmierne rozdrobnienie proszków ani zbyt wysoki udział najdrobniejszej jego frakcji. Parametrem związanym z wielkością i kształtem ziaren jest powierzchnia właściwa proszku, która może mieścić się w dosyć szerokim przedziale tj. 0,5-10 m^2/g . Przestrzega się także przed stosowaniem proszków o zbyt rozwiniętej powierzchni. Charakter proszków powinien zapewniać dobrą ich spiekalność. Najlepiej spiekają się proszki najdrobniejsze, jednakże w miarę stosowania proszków o coraz mniejszej średnicy wzrasta zagrożenie uszkodzenia ich powierzchni w wyniku utleniania, które ma ujemny wpływ na przewodnictwo i zdolności montażowe warstwy. Konieczne jest więc ustalenie optimum stanowiącego kompromis pomiędzy korzystnymi i szkodliwymi zjawiskami towarzyszącymi wszystkim procesom technologicznym wytwarzania warstwy.

Innym problemem jest dobór trwałej substancji wiążącej przewodnik grubowarstwowy z ceramicznym podłożem. Vest [65] zaleca trzy główne metody osiągnięcia przyczepności warstwy do podłoża. Pierwszym sposobem jest dodanie niewielkiej ilości (0,1-1%) reaktywnego tlenu np. CuO lub CdO . Podczas wypalania tlenki te reagują z podłożem alundowym tworząc spinel. Zaletą tego rozwiązania jest mała ilość substancji wiążącej, co ma wpływ na podatność na montaż ultrakompresyjny. Drugi sposób to dodanie 1-5% tlenu metalu (wagowych w stosunku do pozostałych składników pasty) tworzącego ciekłą fazę z podłożem w temperaturze wypalania warstwy. Jeśli ta faza także zwilża metal, to może zapewnić dobre spieczenie warstwy i trwałe jej połączenie z podłożem. Zwykle w tym celu dodaje się tlenek bizmutu. Trzecią i najczęściej stosowaną metodą osiągnięcia dobrej adhezji jest dodawanie 2-10% wagowych szkliwa w stosunku do masy metalu. Podczas wypalania szkliwo powinno zwilżyć podłoże i w pewnym stopniu spenetrować sieć metalu, aby osiągnąć dobre spieczenie warstwy. W praktyce przewodzące warstwy grube często zawierają mieszane układy wiążące.

Przy opracowywaniu warstw miedziowych pojawia się problem redukcji składników szkliwa. Jest on spowodowany niskim cząstkowym ciśnieniem tlenu podczas obróbki termicznej warstwy. Autorzy [42, 63] przytaczają wykres stabilności faz wybranych pierwiastków stosowanych w szklivach (rys. 4).

Z wykresu tego wynika, że tlenki ołowiu i bizmutu będące na ogół głównymi składnikami szkliwa, powinny być trwałe. W warunkach wypalania warstwy zaobserwowano jednak

[42] tworzenie się metalicznego ołowiu i bizmutu. Spowodowane jest to redukcją tych tlenków przez tlenki węgla obecne w warstwie wskutek rozkładu substancji organicznej. Podobnie jest z tlenkiem kadmu. Stąd dobór składników szkliva odgrywa bardzo istotną rolę.



Rys. 4. Wykres stabilności faz.

T - temperatura wypalania,
 P_{O_2} - cząstkowe ciśnienie tlenu

Istnieje także konieczność doboru innych nośników organicznych do past miedziowych niż do past wypalanych w powietrzu. W tym ostatnim przypadku usunięcie z wyschniętej warstwy pozostałości substancji organicznych odbywa się w wyniku utleniania we wstępnych strefach pieca. Przedostawanie się jakichkolwiek substancji organicznych do gorętszych stref pieca byłoby szkodliwe ze względu na reakcje wtórne ze szklivem lub fazą przewodzącą. W przypadku warstw wypalanych w atmosferze azotu wystąpienie takich zjawisk stanowi znaczne zagrożenie. Idea rozwiązania problemu polega na zastosowaniu takich polimerów organicznych, które ulegną depolimeryzacji w stosunkowo niskiej temperaturze i opuszczą atmosferę pieca wskutek odparowania.

W literaturze dominują polimery akrylowe, które w atmosferze azotu rozkładają się bez powstawania sadzy [62-64]. Vest [63] wspomina także o konieczności uzupełniania nośnika w stabilizatory ograniczające dostęp tlenu do powierzchni ziaren metalu oraz środki powierzchniowo-czynne i tiksotropowe.

W dostępnej literaturze brak jest pozycji omawiających kompleksowo procesy fizykochemiczne zachodzące podczas wytwarzania warstw miedziowych. Istnieją prace dotyczące

kreowania warstw grubych oraz mechanizmu przewodnictwa w warstwach wypalanych w atmosferze powietrza i to głównie w warstwach rezystywnych [65-68]. Wprawdzie istnieją analogie między obróbką termiczną warstw w powietrzu i w azocie, to jednak brak tlenu w atmosferze pieca powoduje dość duże różnice w tych procesach.

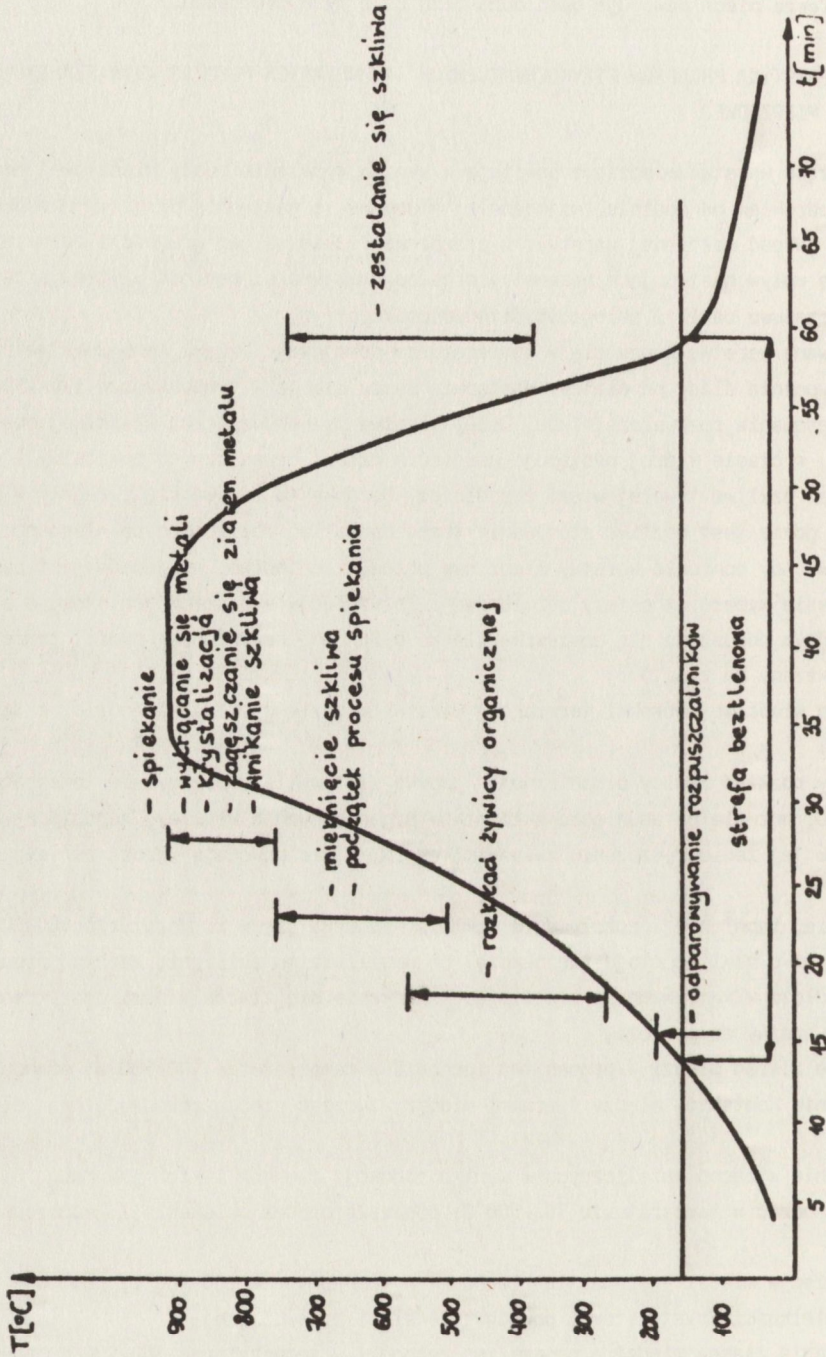
3. CHARAKTERYSTYKA PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH ZACHODZĄCYCH PODCZAS WYTWARZANIA WARSTWY MIEDZIOWEJ

Przewodząca warstwa miedziowa powstaje w wyniku wypalania pasty miedziowej naniesionej sitodrukiem na podłoże, najczęściej alundowe, a następnie przez jej obróbkę termiczną. Na jakość nałożonej warstwy, a przede wszystkim na jej grubość i rozdzielczość, mają wpływ następujące parametry procesu drukowania: gęstość użytego sita, szybkość przesuwu rakli i odległość sita od podłoża.

Nadrukowaną warstwę suszy się w temperaturze pokojowej. Dzięki temu warstwa rozplywa się i wypełnia ślady po siatce. Następnie suszy się ją w temperaturze 120-150°C w celu odparowania rozpuszczalników. Dalej warstwa przechodzi cykl właściwej obróbki termicznej, w czasie której następuje usunięcie części organicznych z warstwy i utworzenie przez szkliwo trwałej więzi z podłożem. Obróbka ta odbywa się z reguły w piecu tunelowym, gdzie jest możliwe stosowanie trapezowego lub zbliżonego do niego profilu temperatury. Aby ochronić warstwy miedziowe przed utlenieniem, konieczne jest zastosowanie w czasie wypału atmosfery beztlenowej. Ze względów ekonomicznych stosuje się azot, w którym dopuszcza się domieszkę tlenu 0-20 ppm. Przykładowy profil temperatury jest pokazany na rys. 5.

W czasie właściwej obróbki termicznej warstwy miedziowej mogą zachodzić następujące procesy:

- termiczny rozkład żywicy organicznej - odbywa się zwykle w przedziale temperatury 300-600°C; pozwala na usunięcie składników organicznych z warstwy, zapobiegając tym samym jej zanieczyszczeniu związkami węgla, które powodują wzrost rezystancji warstwy;
- mięknięcie, topnienie i rozplywanie szkliwa - odbywa się w temperaturze 400-800°C; w jego wyniku szkliwo staje się cieczą, co umożliwia mu zwilżenie zarówno proszku, jak i podłoża w konsekwencji ułatwiające spiekanie się ziaren miedzi oraz kreowanie adhezji warstwy do podłoża;
- spiekanie ziaren miedzi - proces ten zachodzi w temperaturze 500-900°C; powoduje powstawanie kontaktów między ziarnami miedzi, tworząc sieć przewodzącą prąd elektryczny;
- powstawanie wtrąceń metalicznych w wyniku redukcji tlenków takich jak PbO_2 , Bi_2O_3 może zachodzić w temperaturze 700-900°C; pogarsza proces spiekania i jednorodność warstwy;
- krystalizacja miedzi - proces ten zachodzi w temperaturze 800-900°C; powoduje on zmianę wielkości krystalitów i powstawanie sieci przewodzącej;
- zagęszczenia ziaren miedzi - proces ten zachodzi w temperaturze 500-900°C; powoduje wzrost kontaktów międzyziarnowych, poprawiając przewodnictwo warstwy;



Rys. 5. Procesy fizykochemiczne zachodzące w czasie wypalania warstwy miedziowej przy zastosowaniu przykładowego profilu temperatury

- wnikanie szkliwa w głąb ceramiki - zachodzi w temperaturze 500-900°C i jego wynikiem jest wzrost więzi pomiędzy warstwą a podłożem;
 - powstawanie naprężeń w warstwie - zachodzi przy chłodzeniu warstwy; naprężenia te mogą powodować powstawanie mikropęknięć w warstwie, niszcząc kontakty międzyziarnowe, pogarszając tym samym jej przewodnictwo.
- Kolejność zachodzenia tych procesów jest pokazana na rys. 5. Na wykresie tym widać, że wiele z tych procesów zachodzi jednocześnie, co dodatkowo komplikuje ich obserwowanie.

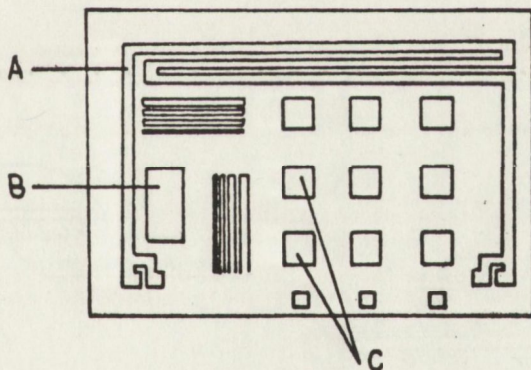
4. WARSTWY TESTOWE

W rozdziale tym opisano sposób otrzymywania past i warstw miedziowych oraz technikę pomiaru ich podstawowych parametrów.

Składniki pasty, otrzymane w sposób opisany w rozdziałach 5.1, 6.1, 7.1, zarabiano ucierając ręcznie w moździerzu przez 1 godzinę w celu wymieszania składników pasty oraz zwilżenia nośnikiem ziaren proszku i szkliwa. Pastę walcowano na młynach trójwalcowych tak długo, aż poziom aglomeratów w paście mierzony metodą grindometryczną był mniejszy od 30 μm . Operację tę powtarzano zwykle około 10 razy. Walcowanie miało również za zadanie poprawę zwilżenia ziaren cząstek nieorganicznych nośnikiem.

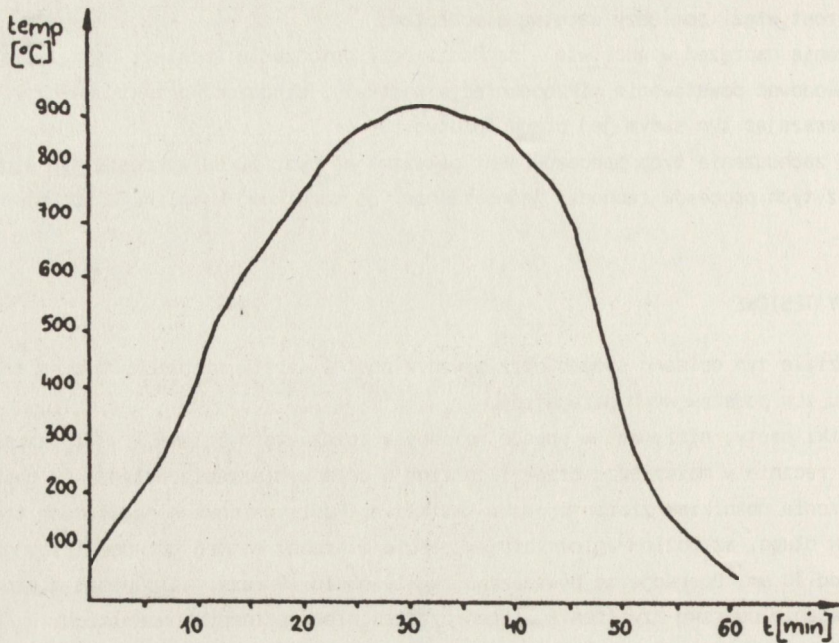
Lepkość pasty mierzono wiskozymetrem typu Rheotest 2 w układzie stożek-płytką (stożek K2) przy szybkości ścinania 16,67 s^{-1} . Uzyskiwana lepkość wynosiła 40 000+5 000 cP w temperaturze 25°C. Lepkość pasty w razie potrzeby korygowano rozcieńczając ją terpineolem.

Pasty nakładano metodą sitodruku na podłoże alundowe o zawartości 96% Al_2O_3 . Szybkość przesuwu rakli wynosiła 10 m/s, zaś odległość siatki od podłoża 0,7 mm. Używano sita stalowego o gęstości 200 mesh. Stosowany wzór testowy przedstawiono na rys. 6.

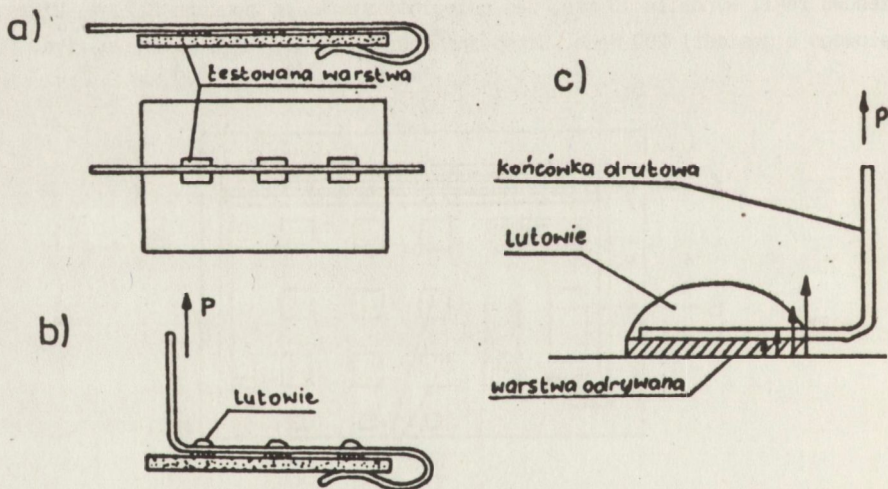


Rys. 6. Wzór testowy do badania podstawowych parametrów warstw miedziowych.

- A - ścieżka do badania rezystancji powierzchniowej,
- B - pole do badania lutowności,
- C - pola do badania adhezji warstwy do podłoża



Rys. 7. Profil temperatury podczas wypalania warstw miedzianych



Rys. 8. Metoda badania adhezji warstwy do podłoża:

- sposób ułożenia końcówki na płytce przed zanurzeniem w lutowiu,
- płytkę testową przygotowaną do pomiaru adhezji,
- sposób przyłożenia siły i naprężenia w czasie badania adhezji

Nadrukowane warstwy suszono przez 10 minut w temperaturze otoczenia. Miało to na celu lepsze rozplątanie się warstwy oraz wyrównywanie nierówności pozostałych po siatce w czasie drukowania. Następnie warstwy suszono w suszarce taśmowej, promiennikowej w temperaturze 120°C. Warstwy wypalano w piecu taśmowym, sześciostrefowym BTU typ QA41-654, w skład którego wchodzi: analizator tlenu i mieszalnik azotu z powietrzem. Wyposażenie to umożliwia sterowanie zawartością tlenu w atmosferze pieca oraz stałą kontrolę jego zawartości w zakresie 10^{-6} -100%. Stosowany profil temperatury przedstawiono na rys. 7. Zawartość tlenu w atmosferze azotu wynosiła 0,2 ppm, a wartości przepływu gazu w poszczególnych strefach były następujące: na kurtynie wejściowej - 30 dm³/min, w rurze Venturiego - 7 dm³/min (powietrze), w strefie wstępnego wypalania - 25 dm³/min, w strefie wypalania - 15 dm³/min, na kurtynie wyjściowej - 15 dm³/min.

Rezystancję powierzchniową badanych warstw mierzono metodą czteropunktową na multi-metrze Hawlett Packard typ 3490A. Mierzono rezystancję ścieżki A (rys. 6), a następnie dzielono przez liczbę kwadratów.

Lutowość (w rozumieniu: zwilżalność lutowiem) badano mierząc stopień pokrycia pola B (rys. 6). Lutowanie prowadzono w tyglu obrotowym stosując lutowie LC64S1, o temperaturze 225°C przez 3 s. Topnikiem był 30% roztwór kalafonii w alkoholu etylowym.

Adhezję warstwy do podłoża mierzono poprzez oderwanie pod kątem 90 stopni uprzednio przylutowanej końcówki [60]. Zasadę tego testu przedstawiono na rys. 8. Warstwy wykazywały różną podatność na lutowanie. W przypadku złej lutowości drut odrywał się, a warstwa pozostawała w całości na ceramice. Wartość siły odrywającej nie była więc miarą adhezji warstwy do podłoża. W związku z tym, w celu lepszego przylutowania końcówki stosowano wstępne przecieranie warstwy. Pole powierzchni obszarów C, do których przylutowano końcówki wynosiło 4 mm², a siłę oderwania tej końcówki mierzono w N.

Podatność na montaż ultrakompresyjny mierzono wykonując połączenia warstwy z drutem aluminiowym (1% Si) na urządzeniu Ultrasonic Tailless Wire Bonder - model 1920, stosując generator Ultrasonic Generator - model 101 firmy Buyfield Electronics. Połączenia wykonywano drutem o średnicy 25 µm, stosując nacisk 250 mN oraz moc dla pierwszego złącza 0,10 W, a dla drugiego 0,09 W w czasie 430 ms dla obu kanałów. Wytrzymałość tych złączy na zrywanie mierzono na mikrozywarce w mN i ta wielkość charakteryzowała podatność na montaż ultrakompresyjny.

5. PROSZKI MIEDZI

5.1. Preparatyka proszków miedzi

Na wstępie sprawdzono możliwość zastosowania krajowych proszków miedzi do opracowywanych past. Były to: proszek miedzi cz.d.a. produkcji Zakładów Odczynników Chemicznych w Lublinie oraz proszek miedzi produkowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Sterowanie własnościami tych proszków było ograniczone. Przede wszystkim zmiana rozmiarów ziarna w zauważalnym zakresie poprzez mielenie była niemożliwa ze względu na ich tendencję do zmiany kształtu (płatkowanie). W związku z tym opracowano technologię otrzymywania proszków miedzi przez redukcję tlenków miedzi

dziawych różnych producentów w atmosferze wodoru. Wykorzystano, wcześniej stwierdzoną, podatność tych tlenków na mielenie prowadzącą do ich rozdrobnienia z zacnowaniem sferyczności cząstek.

5.1.1. Otrzymywanie proszku A

Proszek miedzi cz.d.a. produkcji ZOCh w Lublinie jest mieszaniną ziaren o nieregularnym i igiełkowatym kształcie. Ponieważ proszek zawierał frakcję ziaren większych niż 40 μm zakłócających proces sitodruku, to przesiano go przez sito o oczku 40 μm . Stwierdzono, że jego powierzchnia jest silnie utleniona. Redukowano go więc przez 30 minut w atmosferze wodoru w temperaturze 400°C i punkcie rosy wynoszącym -29°C przez 30 minut. Otrzymano proszek, zwany dalej proszkiem A, który był mieszaniną ziaren igiełkowatych i ziaren o kształcie zbliżonym do kulistego (rys. 9a). Inne parametry proszku przedstawiono w rozdziale 5.2.

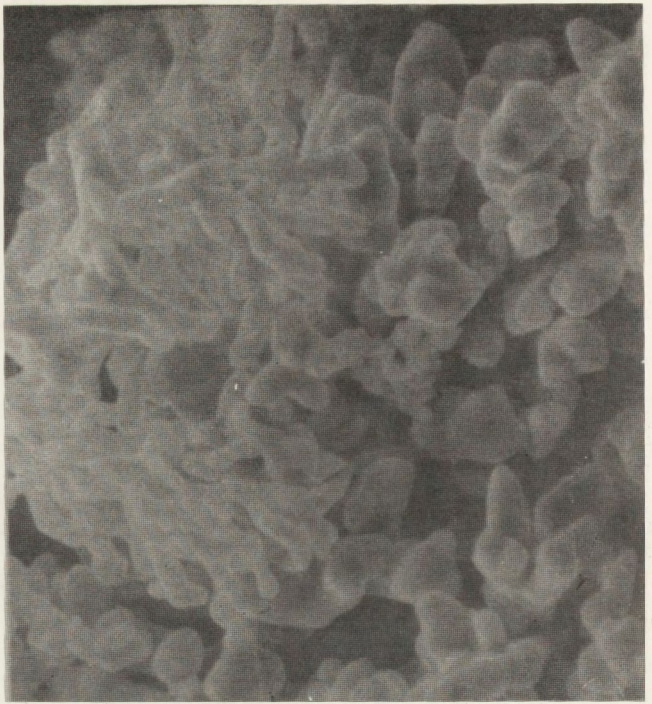
5.1.2. Otrzymywanie proszku B

Kierując się danymi literaturowymi [51], z których wynika, że do past miedziowych są pożądane proszki kuliste o małej powierzchni właściwej, zbadano proszek miedzi produkowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych metodą rozpyłową. Jest to proszek o kulistych ziarnach zawierający duży procent ziaren o średnicy większej niż 40 μm . Przesiano go więc przez sito o oczku 40 μm . Otrzymano proszek, zwany dalej proszkiem B, o dobrze wykształconych kulistych ziarnach (rys. 9b). Pozostałe parametry przedstawiono w rozdziale 5.2.

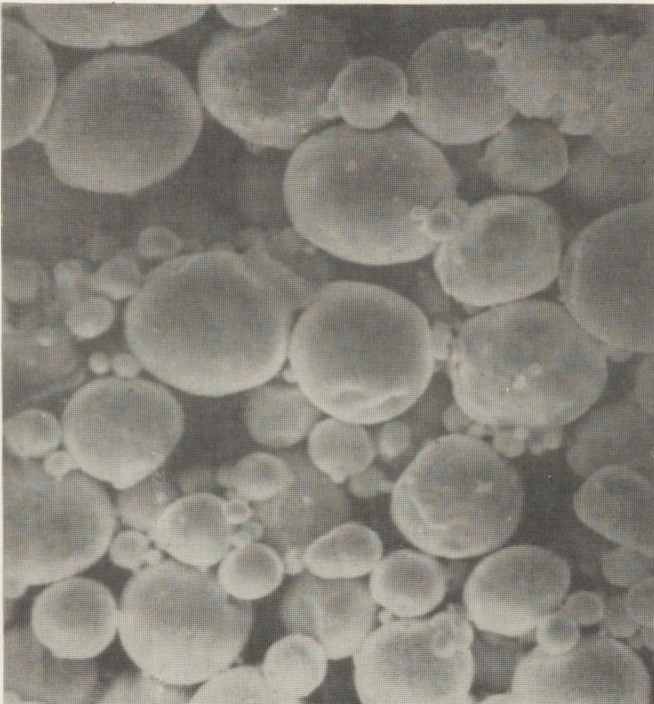
5.1.3. Otrzymywanie proszku C

Jako materiał wyjściowy do otrzymywania proszku C użyto tlenek miedziawy Cu_2O cz. produkcji ZSRR. Jest on mieszaniną ziaren o nieregularnym kształcie zbliżonym do kulistego. Tlenek ten mielono przez 48 godzin w środowisku wodnym w młynie planetarnym w pojemnikach agatowych z kulami agatowymi. Nie zauważono by jego ziarna uległy spłatkowaniu. Po wysuszeniu proszku i oddzieleniu frakcji powyżej 40 μm otrzymano tlenek o kulistych ziarnach. Następnie proszek ten poddano redukcji w atmosferze wodoru. W wyniku tego procesu otrzymano proszek miedzi w postaci niezbyt silnie związanych agregatów. Proces redukcji przeprowadzono w czterostrefowym taśmowym piecu firmy BTU typ T22 LV-324 w wodorze o punkcie rosy -29°C. Czas redukcji wynosił 90 minut, a jego zmiana w granicach 60-120 minut nie wpływała w zasadniczy sposób na parametry otrzymwanego proszku miedzi. Natomiast zaobserwowano różnice w wielkości ziarna i stopnia redukcji proszku w zależności od temperatury redukcji. Wyniki przedstawiono na rys. 10. Powyżej temperatury 400°C zawartość tlenku miedziawego w otrzymanym proszku miedzi była poniżej wykrywalności go metodą rentgenograficzną, tj. poniżej 2%, a średnica ziarna mierzona metodą parameometryczną wynosiła $3 \pm 0,2$ μm . Zatem za najlepszą temperaturę redukcji przyjęto 400°C. Powstałe w proszku aglomeraty usunięto mieląc go w młynie kulowym przez dwie godziny, następnie przesiewając przez sito o oczku 20 μm . Dwie godziny były czasem optymalnym, gdyż dłuższe mielenie powodowało znaczny udział ziaren

a)



b)



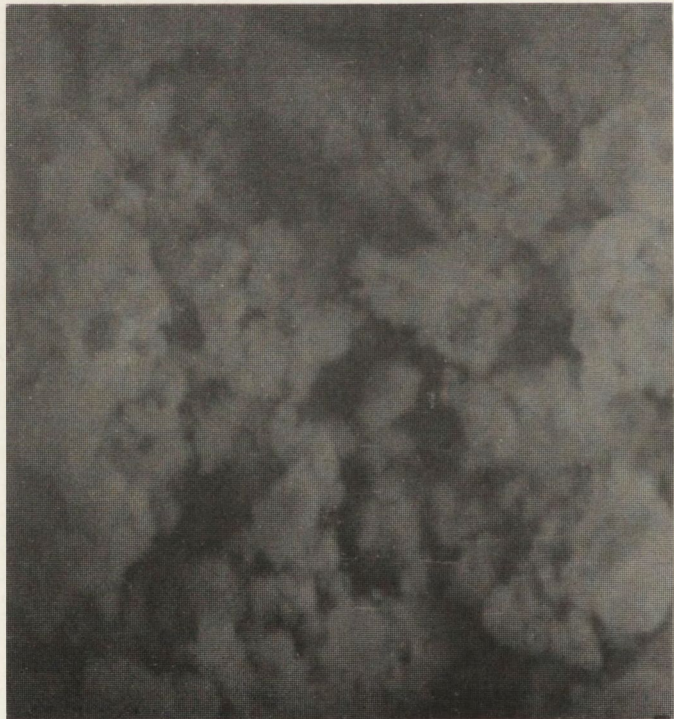
Rys. 9. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego proszków A, B, C i D:

- a) proszek miedzi A, powiększenie 1000 razy,
- b) proszek miedzi B, powiększenie 1000 razy

c)



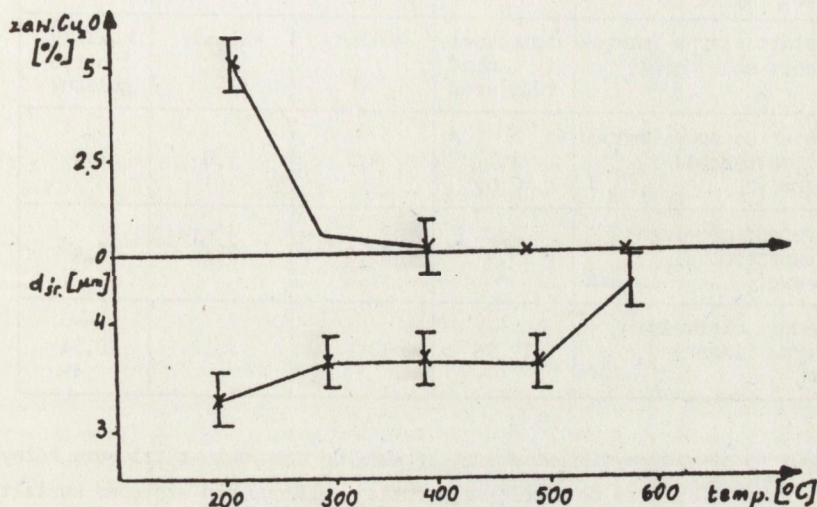
d)



Rys. 9. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego proszków A, B, C i D:

c) proszek miedzi C, powiększenie 3000 razy,
d) proszek miedzi D, powiększenie 3000 razy

o strukturze płatków, chociaż i w proszku otrzymanym po dwóch godzinach mielenia są widoczne pojedyncze płatki miedzi. W rezultacie procesu otrzymano proszek, zwany dalej proszkiem C, o drobnych kulistych ziarnach. Pozostałe parametry tego proszku podano w rozdziale 5.2.



Rys. 10. Wpływ temperatury redukcji tlenku miedziowego na stopień redukcji tego tlenku (zawartość Cu₂O określana metodą rentgenograficzną) oraz na średni rozmiar ziarna (mierzony metodą permeametryczną)

5.1.4. Otrzymywanie proszku D

Proszek D otrzymano z tlenku miedziowego Cu₂O produkowanego w Zakładach Odczynników Chemicznych w Lublinie. Preparatyka tego proszku była taka sama jak preparatyka proszku C. Struktura wyjściowego tlenku miedziowego była kulista. Zawierał on także pewien udział ziaren o nieregularnym kształcie. Taki kształt ziaren obserwowano również po mieleniu. Proszek ten był następnie redukowany, mielony i przesiewany. W końcowym efekcie otrzymano proszek o kulistych ziarnach z pewnym udziałem frakcji o nieregularnych kształtach - rys. 9d. Pozostałe parametry tego proszku, zwanego dalej proszkiem D, przedstawiono w rozdziale 5.2.

5.2. Podstawowe parametry badanych proszków miedzi

Przeprowadzono podstawowe badania opisanych wyżej proszków A, B, C, D. Wyniki przedstawiono w tablicy I. Rozkład granulometryczny otrzymanych proszków zbadano na analizatorze laserowym w firmie Fritsch, a wyniki przedstawiono na rys. 11-14.

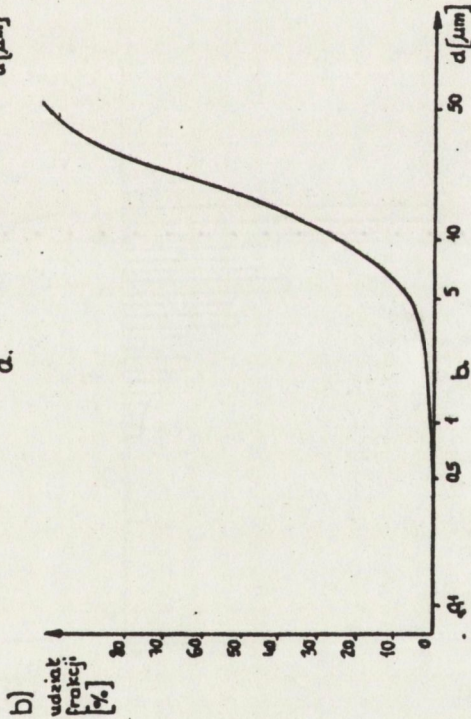
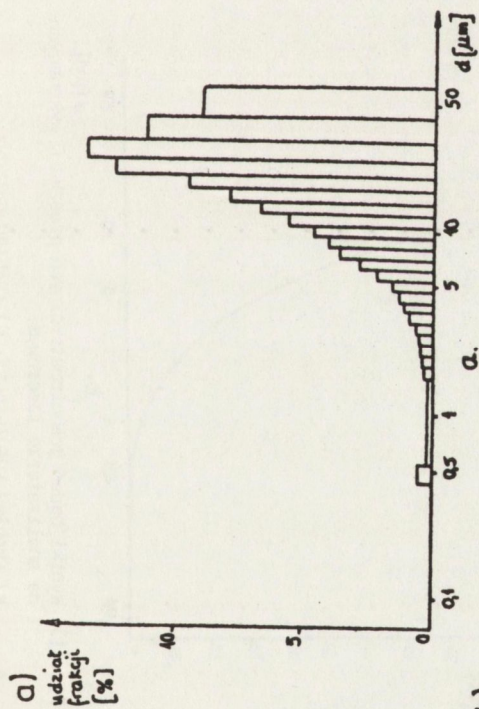
Tablica I. Podstawowe parametry proszków

Parametr	Rodzaj proszku			
	A	B	C	D
Powierzchnia właściwa (BET) [m ² /g]	1,4	0,2	4,2	3,8
Wielkość krystalitów (rtg) [Å]	130	150	125	130
Kształt ziarna (mikroskopia scanningowa)	igiełkowaty i nieregularny	kulisty	kulisty	kulisty i nieregularny
Ciężar usypowy (metoda wolumetryczna) [g/cm ³]	1,5	4,5	1,0	1,3
Czystość chemiczna (zawartość Cu) [% wag.]	99,4	99,5	99,6	99,4
Średnia wielkość ziarna (laser) [µm]	12,96	13,6	7,12	10,54

Przedstawione powyżej wyniki wskazują, iż mamy do czynienia z czterema różnymi proszkami. Proszki C i D są do siebie najbardziej zbliżone pod względem kształtu i wielkości ziarna, powierzchni właściwej, z tym że proszek C jest drobniejszy. Proszek B jest mieszaniną dużych kulistych cząstek o małej powierzchni właściwej. Proszek A jest igiełkowaty. W następnych rozdziałach zostanie przeprowadzone porównanie wpływu rodzaju proszku na proces tworzenia się warstwy miedziowej.

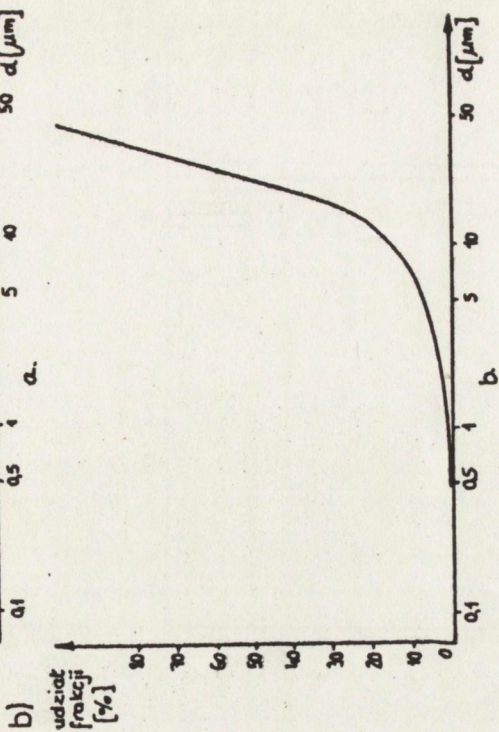
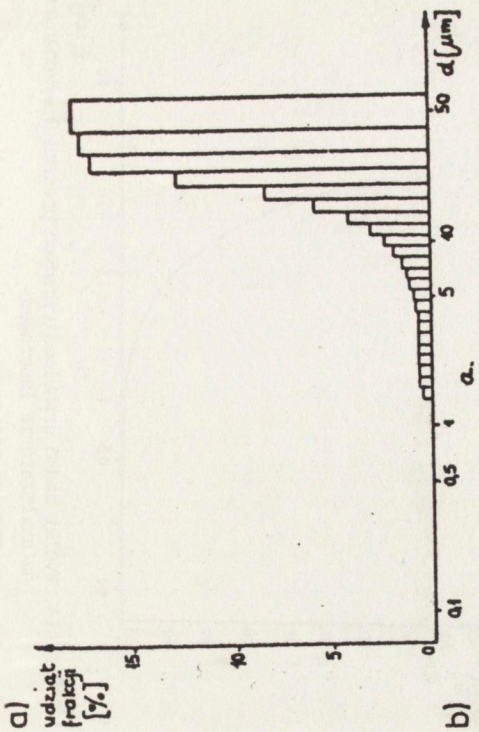
5.3. Wpływ rodzaju proszku na proces spiekania się ziaren miedzi

Ze względu na powszechnie znaną podatność miedzi na utlenianie, rosnącą wraz ze wzrostem temperatury, wypalania warstwy dokonuje się w atmosferze gazu obojętnego przy ściśle określonej i kontrolowanej zawartości tlenu. Vest [65] przytacza diagram fazowy (rys. 15) dla miedzi. Poniżej linii miedzi stabilna jest faza metaliczna, powyżej - faza tlenku miedziowego Cu₂O. Z przedstawionego diagramu wynika, że warstwy miedziowe powinny być wypalane w warunkach określonych przez punkty należące do obszaru między krzywą miedzi i węgla (powyżej krzywej węgla jest stabilna faza dwutlenku węgla). Praktyka wskazuje jednak, że najlepsze warstwy otrzymuje się wypalając je w temperaturze 900-1000°C przy zawartości tlenu w atmosferze pieca poniżej 10 ppm. W obszarze tym fazą stabilną jest tlenek miedziawy Cu₂O, jednakże otrzymuje się metaliczną, bliższą warstwę miedzi. Ta pozorna sprzeczność wynika z kinetyki utleniania miedzi. W atmosferze zawierającej mniej niż 10 ppm tlenu utlenianie miedzi zachodzi powoli, a dyfuzja tlenu do miedzi w temperaturze 900-1000°C jest bardzo szybka. Tlen, który dyfunduje do ziaren miedzi, wytrąca się jako tlenek miedziawy na ich granicach.



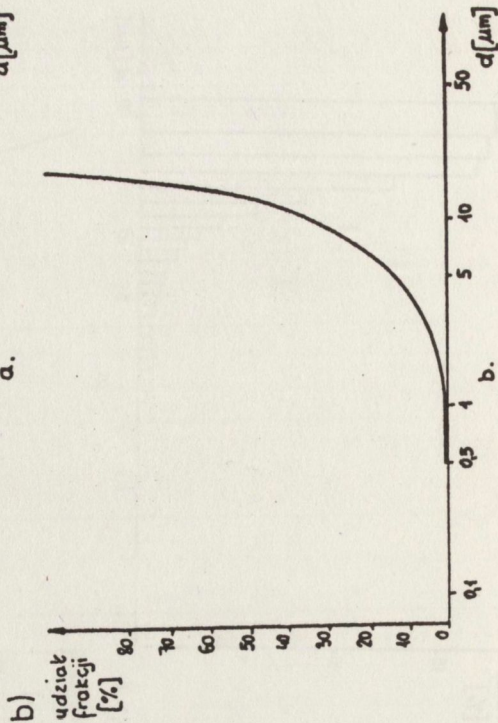
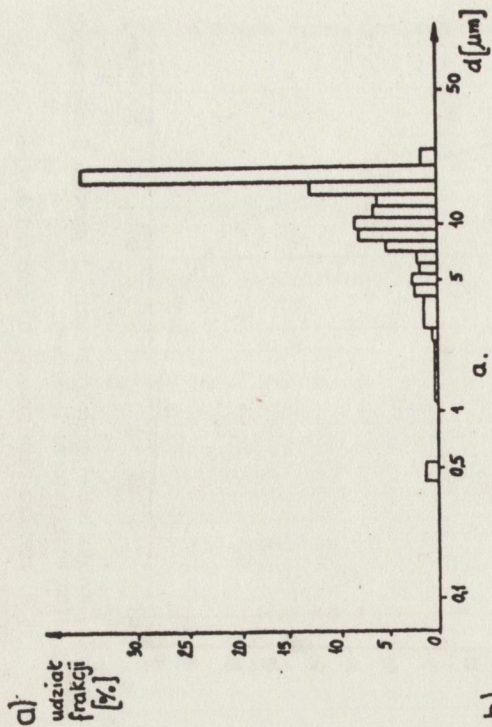
Rys. 11. Wyniki badań granulometrycznych proszku A wykonanych na analizatorze laserowym:

a) rozkład różniczkowy, b) rozkład całkowity



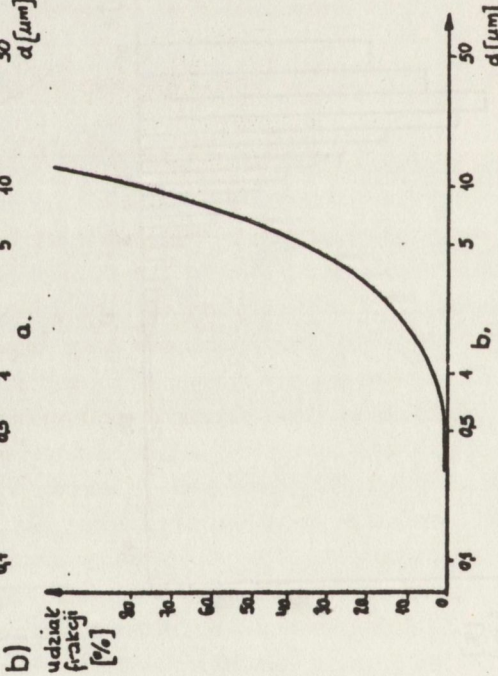
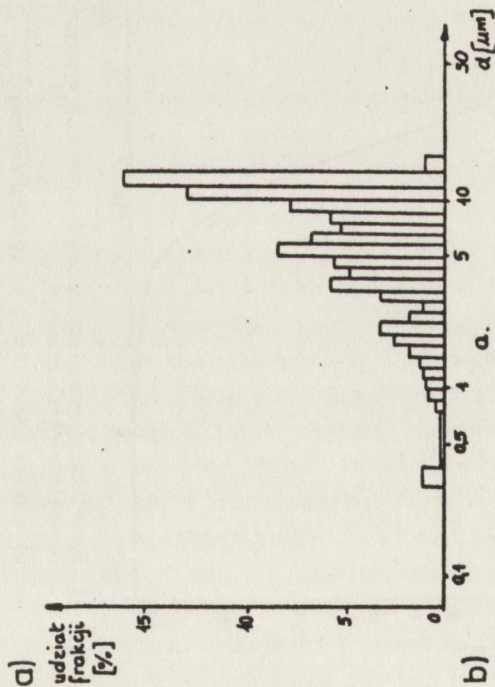
Rys. 12. Wyniki badań granulometrycznych proszku B wykonanych na analizatorze laserowym:

a) rozkład różniczkowy, b) rozkład całkowity



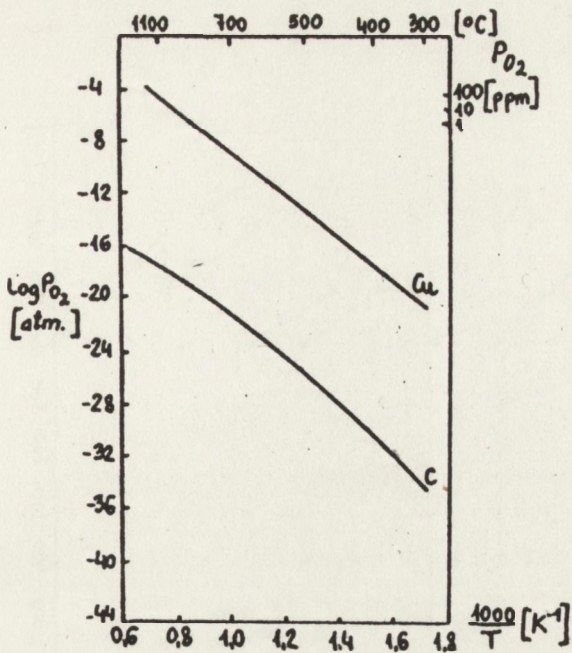
Rys. 14. Wyniki badań granulometrycznych proszku D wykonanych na analizatorze laserowym:

a) rozkład różniczkowy, b) rozkład całkowity

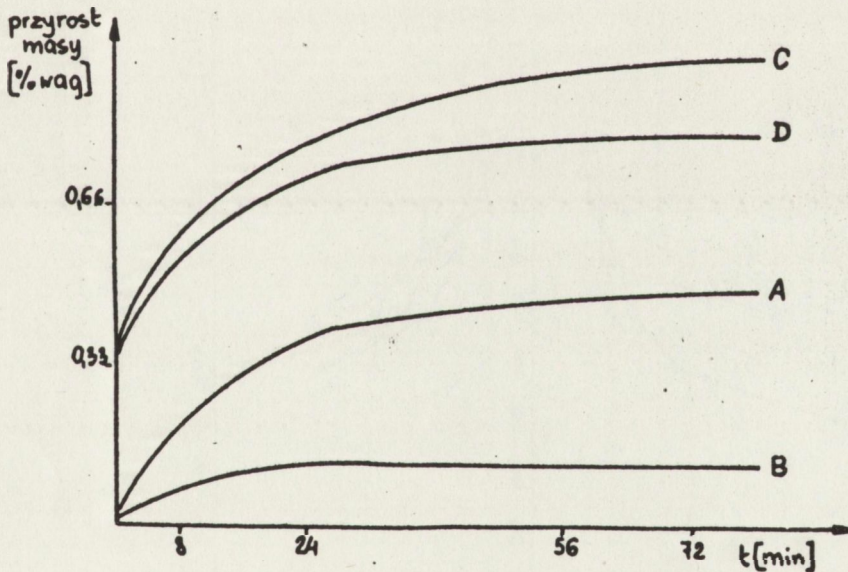


Rys. 13. Wyniki badań granulometrycznych proszku C wykonanych na analizatorze laserowym:

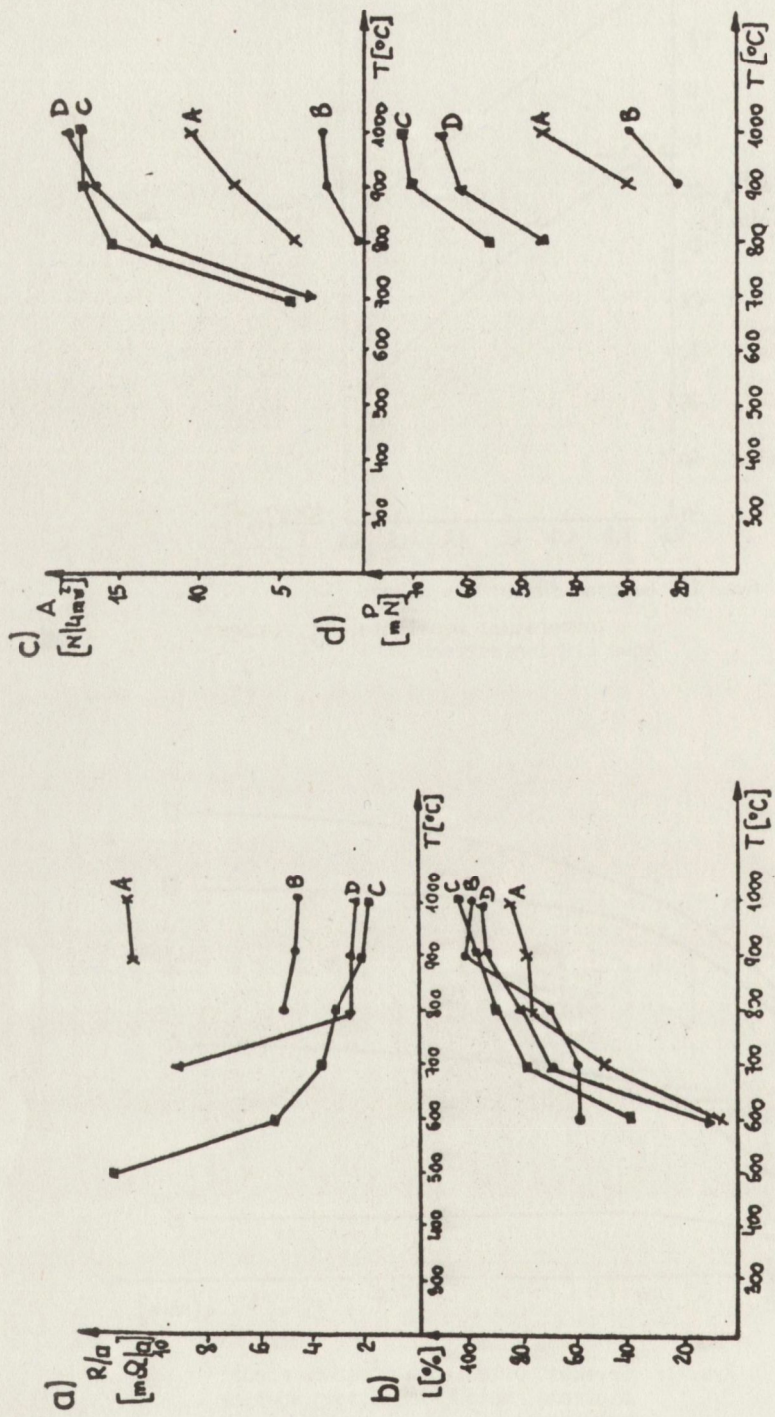
a) rozkład różniczkowy, b) rozkład całkowity



Rys. 15. Diagram fazowy dla miedzi [49]
 T - temperatura wypalania, P_{O_2} - cząstkowe ciśnienie tlenu



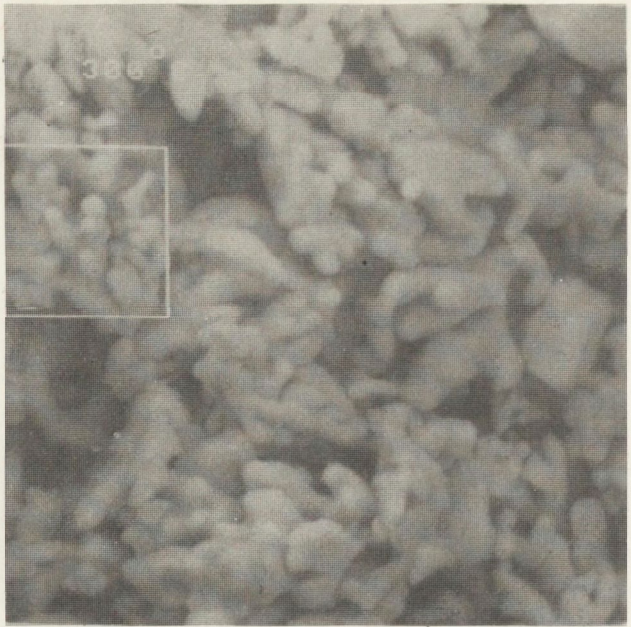
Rys. 16. Szybkość utleniania proszków miedzi
 mierzona metodą termicznej analizy różnicowej



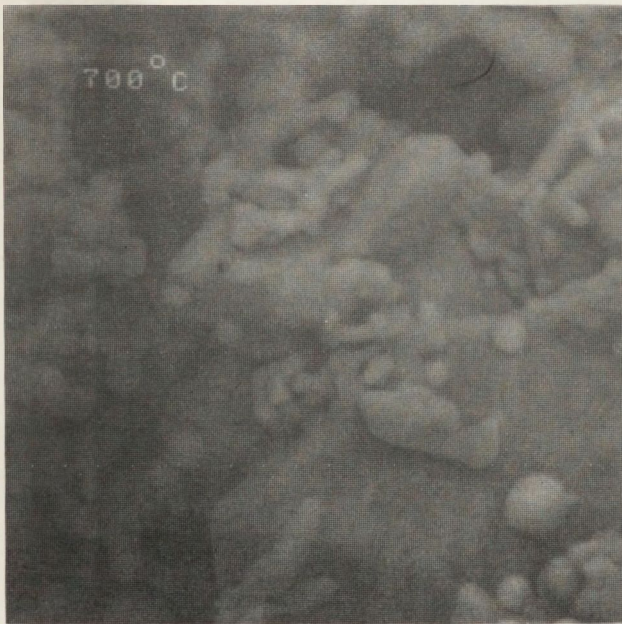
Rys. 17. Zależność podstawowych parametrów warstw miedzio-
wykonanych z proszków A, B, C i D od temperatury wy-
palania.

R/□ - rezystancja powierzchniowa, L - podatność na
lutowanie, A - adhezja warstwy do podłoża, P - podat-
ność na montaż ultrakompresyjny

a)



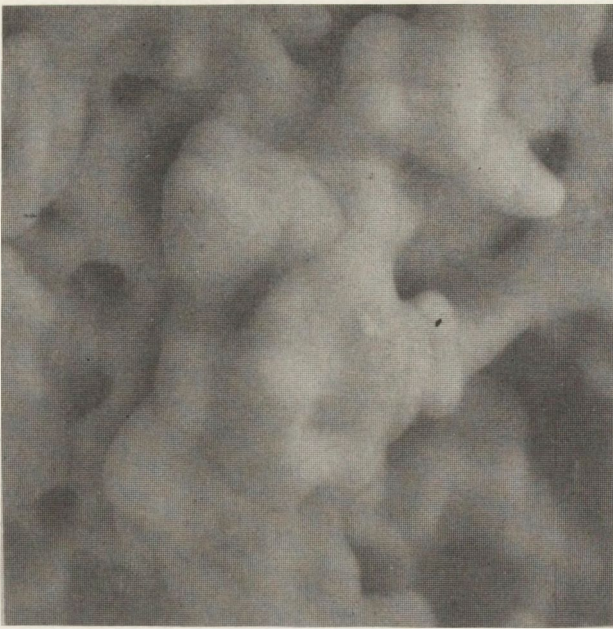
b)



Rys. 18. Proces spiekania warstw z proszku A. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:

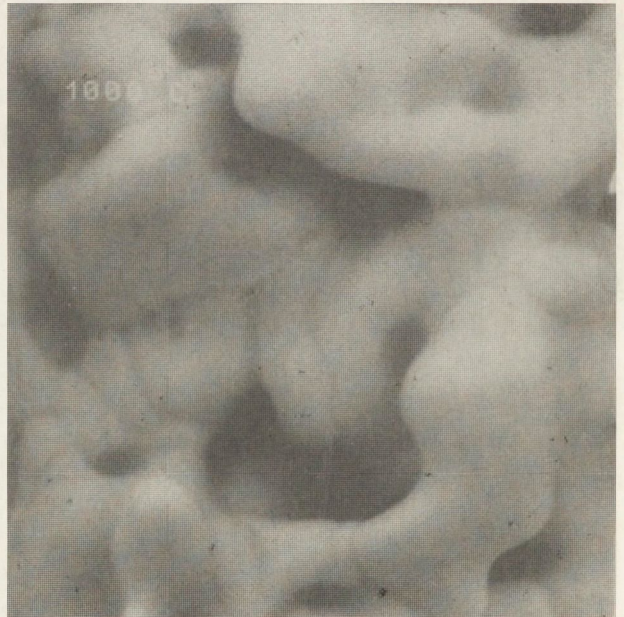
a) temperatura 300°C, b) temperatura 700°C,

<http://rcin.org.pl>



c)

d)

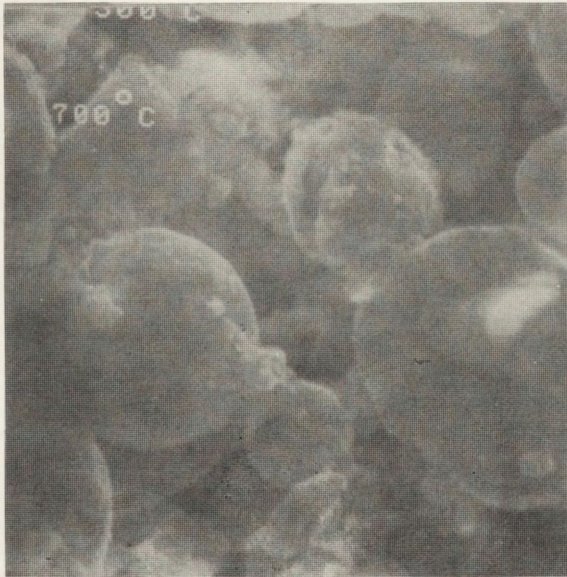
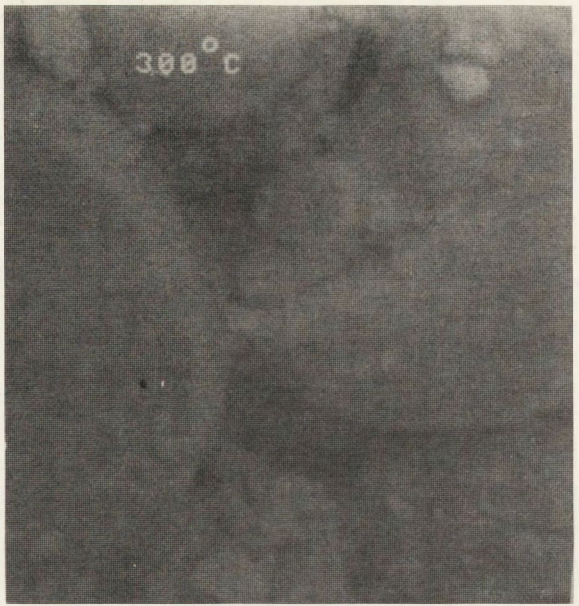


Rys. 18. Proces spiekania warstw z proszku A. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:

c) temperatura 900°C, d) temperatura 1000°C

<http://rcin.org.pl>

a)

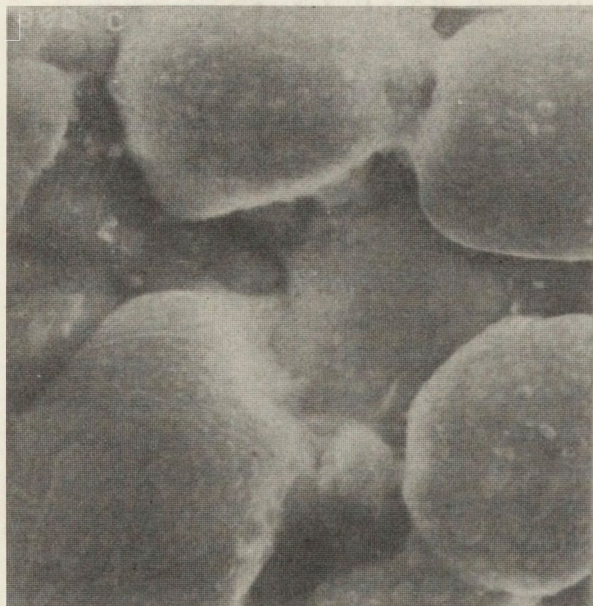


b)

Rys. 19. Proces spiekania warstw z proszku B. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:

a) temperatura 300°C, b) temperatura 700°C,

<http://rcin.org.pl>



c)

d)

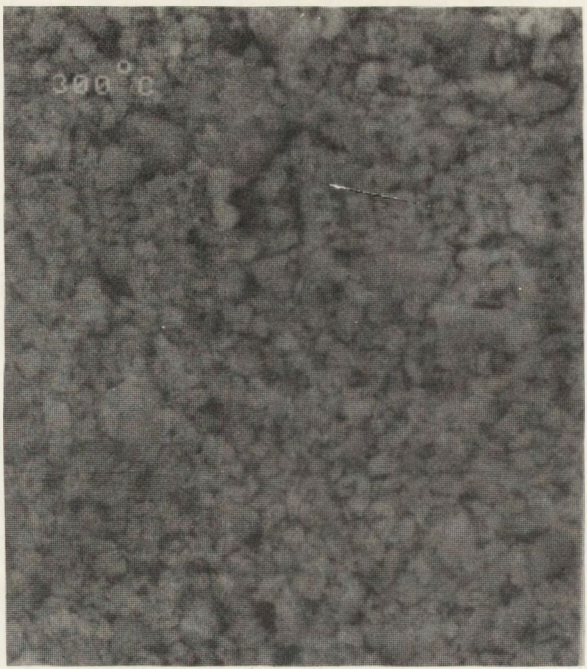


Rys. 19. Proces spiekania warstw z proszku B. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:

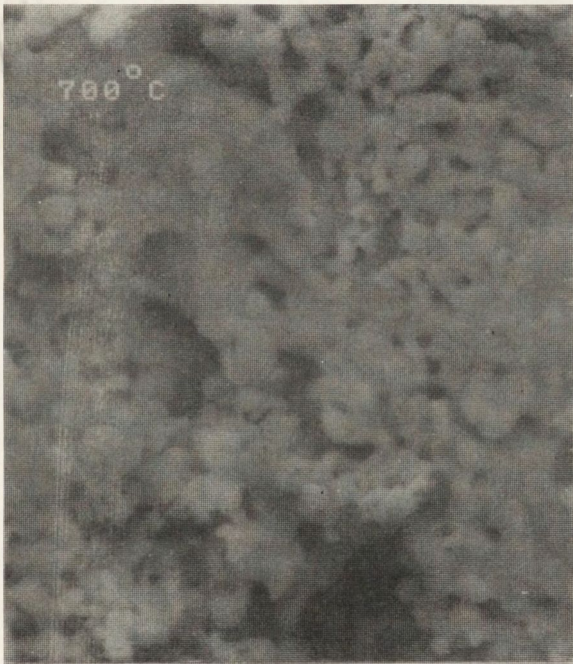
c) temperatura 800°C, d) temperatura 1000°C

<http://rcin.org.pl>

a)

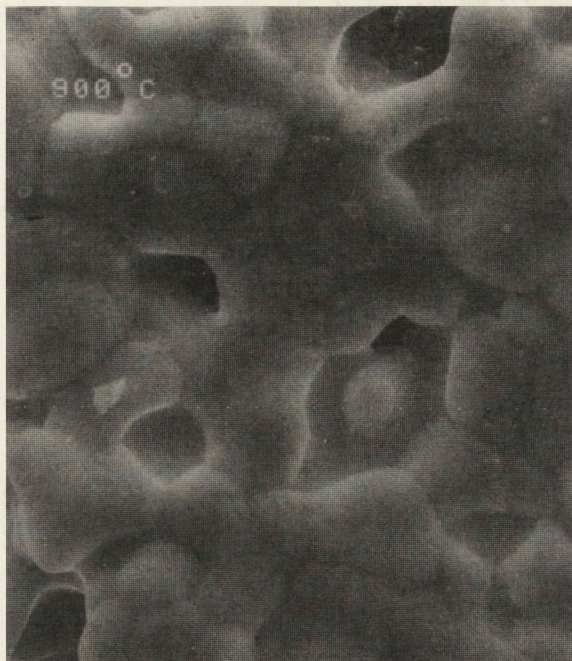


b)

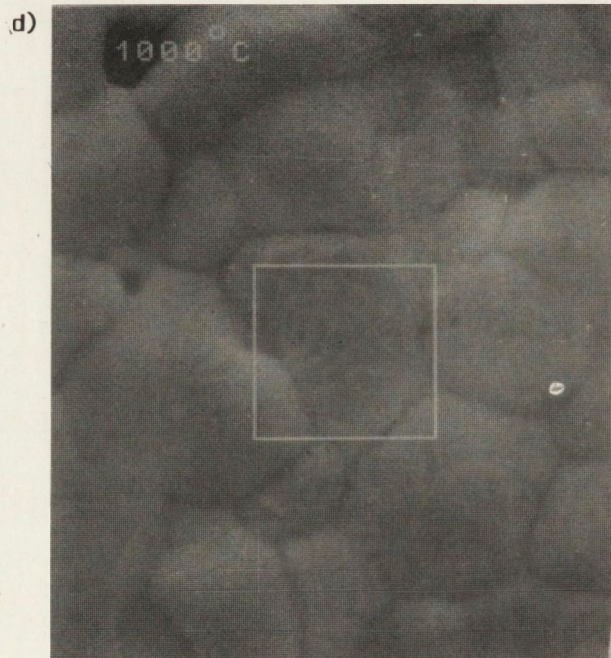


Rys. 20. Proces spiekania warstw z proszku C. Zdjęcia z mikroskopu
scanningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze,
powiększenie 2500 razy:

a) temperatura 300°C, b) temperatura 700°C,



c)



d)

Rys. 20. Proces spiekania warstw z proszku C. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:
c) temperatura 900°C, d) temperatura 1000°C

Powstający tlenek reaguje następnie z tlenkiem glinu, znajdującym się w ceramice, tworząc spinel, dzięki któremu warstwa wiąże się z podłożem [54].

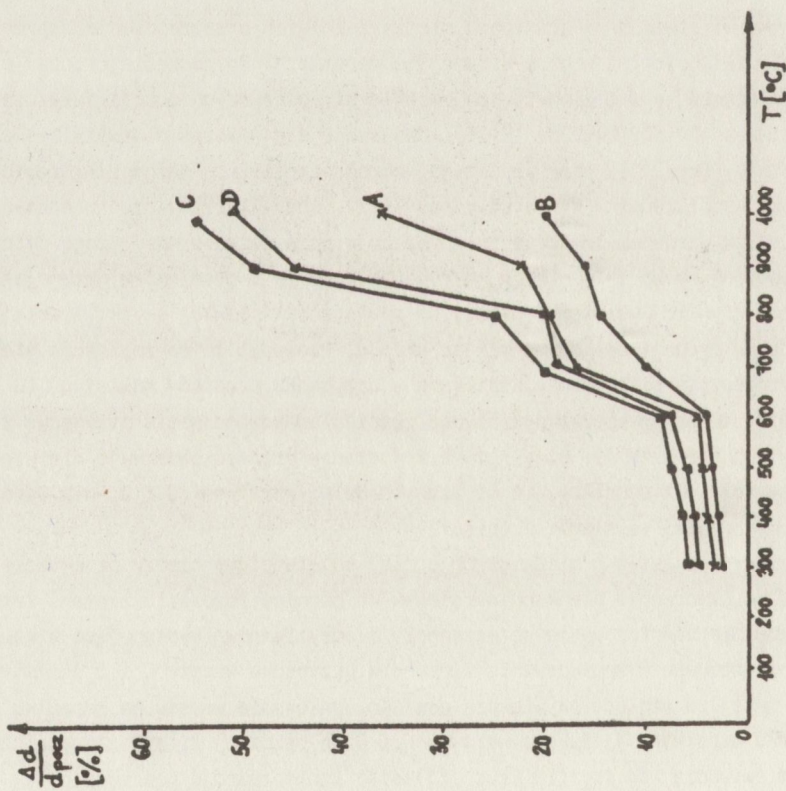
Dla badanych proszków charakteryzujących się różną powierzchnią właściwą należy oczekiwać różnej podatności ich na utlenianie. Właściwość tę zbadano mierząc przyrost masy próbki miedzi utleniającej się w atmosferze powietrza wraz ze wzrostem temperatury metodą termogravimetryczną, a wyniki przedstawiono na rys. 16.

Z powyższych badań wynika, że proszki C i D charakteryzują się znacznie większą podatnością na utlenianie niż proszki A i B. Zwiększona ilość Cu_2O na powierzchni tych proszków nie wpływa w zauważalny sposób na rezystancję powstałej warstwy (rys. 17a), natomiast ma korzystny wpływ na jej adhezję do podłoża (rys. 17c).

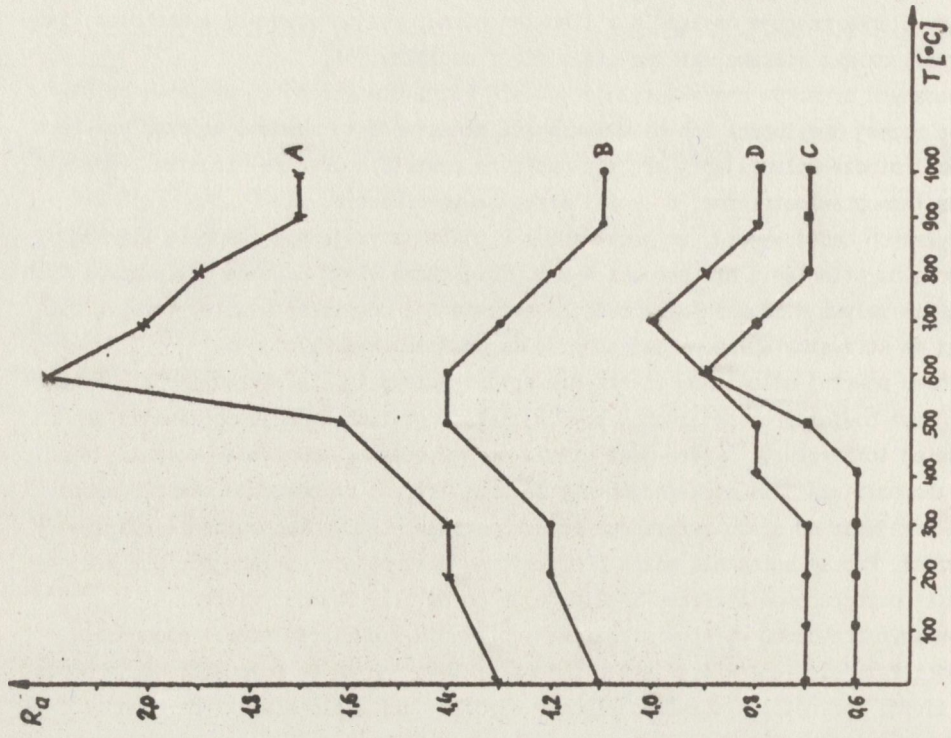
Opisanemu powyżej utlenianiu towarzyszy proces spiekania się ziaren miedzi. Spiekanie [69] jest bowiem procesem zachodzącym w ciałach stałych podczas ogrzewania ich do odpowiedniej temperatury, która jest niższa od temperatury topnienia. W czasie tego procesu zachodzi wiązanie stykających się ze sobą ziaren, co powoduje skurcz całego układu i przejście od słabo związanego proszku w prawie lity, mechanicznie wytrzymały polikryształ. Proces spiekania można podzielić na następujące nakładające się wzajemnie stadia: przegrupowanie ziaren i eliminacja porów oraz rozrost ziaren.

W omawianym przypadku warstwy miedziowej spiekanie się ziaren miedzi zachodzi w obecności fazy ciekłej, którą jest stopione szkliwo zdolne do rozpuszczania w sobie pewnych ilości fazy stałej. Szkliwo mięknie szybciej niż ciało stałe i przechodzi w ciecz na granicach międzyziarnowych, głównie w obszarze "szyjki" utworzonej przez ziarna. Z uwagi na niższą lepkość tych warstewek cieczy, w porównaniu z najmniej uporządkowanymi warstwami, na granicach międzyziarnowych przegrupowanie ziaren zachodzi w obecności fazy ciekłej oraz w niższej temperaturze. Rozpoczęcie procesu przegrupowania ziaren obserwuje się z chwilą pojawienia się pierwszej porcji fazy ciekłej tj. w temperaturze 400-500°C (rys. 18-20). Obserwuje się wówczas pierwszy zauważalny skurcz warstwy (rys. 21) oraz wzrost jej chropowatości, co można stwierdzić na podstawie pomiaru współczynnika R_g warstwy (rys. 22), charakteryzującego gładkość warstwy. Dalej, wraz ze wzrostem temperatury, następuje przenoszenie masy drogą dyfuzji, gdyż atomy przechodzące do fazy ciekłej dyfundują zgodnie z gradientem potencjału chemicznego wzdłuż cienkiej warstewki cieczy do powierzchni ciekłej szyjki i dalej są przenoszone drogą dyfuzji do innych miejsc układu. Prowadzi to do zbliżenia się środków ziaren. Procesy te są znacznie ułatwione w przypadku proszków kulistych (C i D), bowiem warstwy te są od początku znacznie gęściej upakowane niż w przypadku ziaren igiełkowatych (proszek A). Stąd już na tym etapie procesu obserwuje się większy skurcz warstw powstałych z proszków C i D, zwanych dalej warstwami C i D, niż warstw z proszku A, zwanych dalej warstwami A (rys. 21).

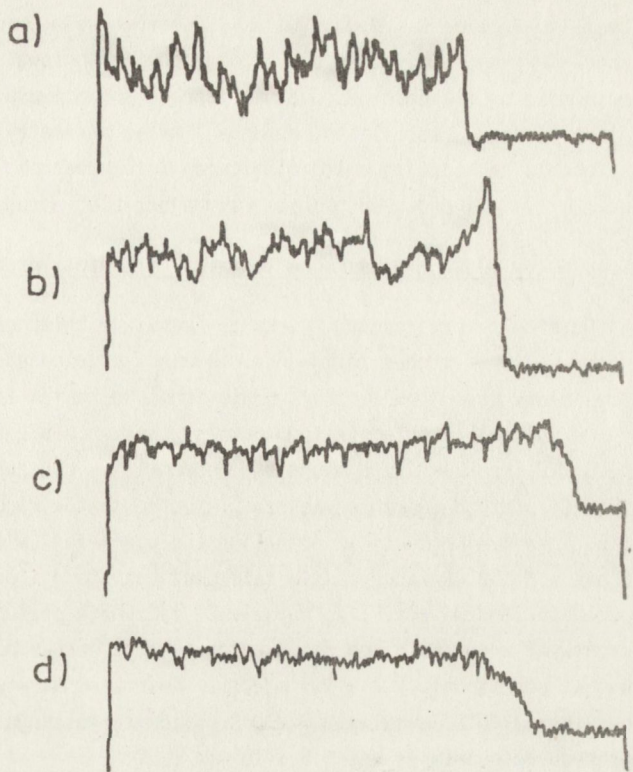
W omawianych warstwach miedziowych udział objętościowy cieczy przekracza ilość potrzebną do utworzenia cienkich warstewek na granicy rozdziału ziaren. Zatem faza ciekła zapełnia również puste przestrzenie międzyziarnowe występujące w warstwie po zakończeniu procesu przegrupowania ziaren. W przypadku warstw C i D jest tych porów znacznie mniej ze względu na większą gęstość upakowania warstw na początku procesu niż w przypadku warstwy A. W efekcie warstwy C i D są bardziej lite i gładkie niż warstwy A, o czym świadczą ich profile (rys. 23) oraz ich przekroje poprzeczne.



Rys. 21. Zależność liniowego skurczu warstw miedziowych wykonanych z proszków A, B, C, D od temperatury wypalania



Rys. 22. Zależność współczynnika giądkości R_a warstw miedziowych wykonanych z proszków A, B, C, D od temperatury wypalania



Rys. 23.

Profile wypalonych warstw wykonanych z różnych proszków miedzi:

- a) warstwa z proszku A,
- b) warstwa z proszku B,
- c) warstwa z proszku C,
- d) warstwa z proszku D

Końcowym stadium procesu spiekania jest rozrastanie się ziaren. Ziarna małe, podobnie jak nierówności i krawędzie dużych ziaren, obecne w polikryształach charakteryzują się większą rozpuszczalnością niż współwystępujące z nimi ziarna duże. Wskutek tego w obecności dużej ilości dobrze zwilżającej reaktywnej cieczy małe ziarna ulegają uprzywilejowanemu rozpuszczeniu. Ponieważ rozpuszczalność dużych ziaren jest mniejsza, to dyfuzja rozpuszczonej masy następuje zgodnie z gradientem stężenia do warstw przy powierzchniowych cieczy wokół dużych ziaren, gdzie wskutek przesylenia następuje ponowne wytrącenie się rozpuszczonego materiału. W wyniku takiego procesu małe ziarna rozpuszczają się, a duże rozrastają się w sposób równomierny. Jest to kolejną przyczyną lepszego spiekania się proszków C i D. Mają one znacznie większy udział drobnej frakcji ziaren niż proszki A i B (rys. 11-14). W związku z tym proces rozpuszczania się drobnych ziaren i rozrost dużych, a tym samym spiekanie, zachodzi łatwiej.

Istnieje jeszcze inna przyczyna powodująca nieco inne zachowanie się proszku B w trakcie spiekania, w porównaniu z proszkami A, C, D, chociaż jest on również kulisty. Mianowicie, wskutek bardzo gładkiej powierzchni ziaren nie jest on w pełni zwilżany przez szkliwo. Obserwuje się wówczas nieciągły rozrost ziaren (rys. 19). Wtrącenia fazy ciekłej tworzą sieć nieciągłych kanalików na ściankach dużych ziaren, wykształconych w toku nieciągłego rozrostu. Obniża to dalszą zdolność rozrostu ciągłego ziarna drogą prostego przemieszczania się granic międzyziarnowych. Powstała warstwa jest nieciągła i porowata (rys. 22 i 23b).

Różnice w procesie spiekania badanych proszków mają znaczny wpływ na parametry powstających warstw. Zależność tych parametrów od rodzaju proszku przedstawiono na

rys. 17. Proszki C i D dają warstwy o porównywalnych parametrach, chociaż warstwy C charakteryzują się niższą rezystancją powierzchniową, lepszą adhezją do podłoża i podatnością na mikromontaż. Jest to zapewne spowodowane większym udziałem drobnej frakcji w proszku (rys. 11-14). Warstwa A ma te parametry znacznie gorsze, gdyż procesy spiekania zachodzą trudniej dla ziaren igiełkowatych. Najgorsze parametry ma warstwa B, gdyż w tym przypadku spiekanie jest najbardziej utrudnione.

5.4. Wpływ rodzaju proszku na tworzenie się sieci przewodzącej

Opisany powyżej proces spiekania warstw w zależności od rodzaju proszku ma zasadniczy wpływ na proces formowania się sieci przewodzącej. Przewodnictwo powstałej warstwy zależy bowiem od liczby i powierzchni kontaktów ziaren miedzi.

Na rys. 24-26 przedstawiono procesy tworzenia się sieci przewodzącej dla proszków A, B i C. Proszek D zachowuje się podobnie jak proszek C. Można zaobserwować, że w warstwie C istnieje znacznie większa liczba kontaktów międzyziarnowych niż w warstwie A i B. Poza tym kontakty te pojawiają się wcześniej (w niższej temperaturze) w warstwach C niż w A i B. Świadczy o tym zależność rezystancji powierzchniowej od temperatury przedstawiona na rys. 17a. Warstwy C zaczynają przewodzić już w temperaturze 500°C, warstwy D w 600°C, a ich rezystancja powierzchniowa po zakończeniu procesu spiekania wynosi odpowiednio 2,1 i 2,5 mΩ/□. Natomiast warstwy A zaczynają przewodzić w temperaturze 700°C, warstwy B w 800°C, a ich rezystancja powierzchniowa po zakończeniu procesu spiekania wynosi 5,5 i 10 mΩ/□.

5.5. Wpływ rodzaju proszku na proces krystalizacji miedzi

Tworzenie warstw miedziowych zachodzi w temperaturze 900-1000°C, a więc blisko temperatury topnienia miedzi. Można więc oczekiwać częściowego topnienia ziaren miedzi, a następnie w czasie ochładzania warstw powtórnej krystalizacji miedzi. W celu zbadania procesu rekrystalizacji miedzi zmierzono metodą rentgenograficzną wielkość kryształitów w zależności od temperatury wypalania warstwy. Zależność tę przedstawia rys. 27. 27.

Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury w warstwach następuje wzrost rozmiarów kryształitów podczas spiekania. Najbardziej rozrastają się kryształy w warstwie C, a nieco mniej w warstwie D. Jest to spowodowane większym udziałem drobnej fazy w tych proszkach, zdolnej do rozpuszczenia się w szklawie i powtórnej krystalizacji. Natomiast dla warstw A i B procesy te zachodzą znacznie wolniej, co w efekcie ma wpływ na liczbę kontaktów fazy przewodzącej, a w konsekwencji na przewodnictwo warstwy (rys. 17a).

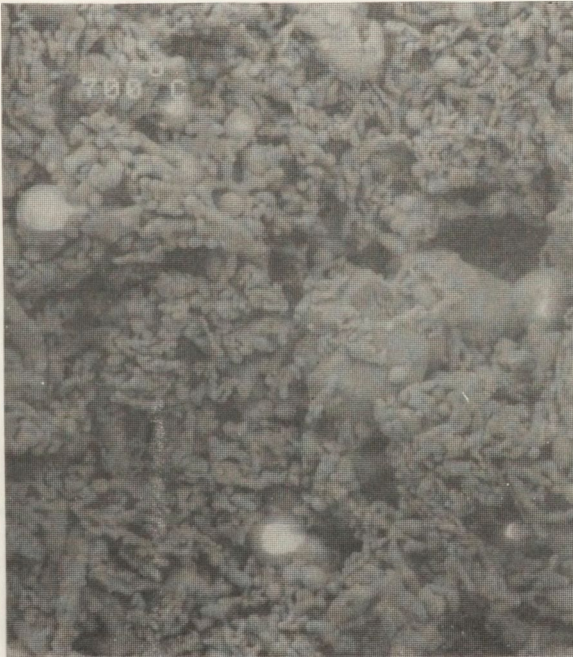
5.6. Wybór najlepszego proszku do warstw miedziowych

Podsumowując przedstawione wyniki można stwierdzić, że najlepszym proszkiem do wytwarzania past miedziowych jest proszek C. Nieco gorszym, ale też przydatnym do tego celu, jest proszek D. Procesy spiekania w tych warstwach przebiegają intensywniej niż w warstwach A i B, co w efekcie daje warstwy o lepszych parametrach (rys. 17), takich jak przewodnictwo, lutowność, adhezja warstwy do podłoża i podatność na mikromontaż. Warstwy z proszków A i B ustępują w sposób wyraźny pod względem parametrów użytkowych warstwom z proszków C i D.

a)

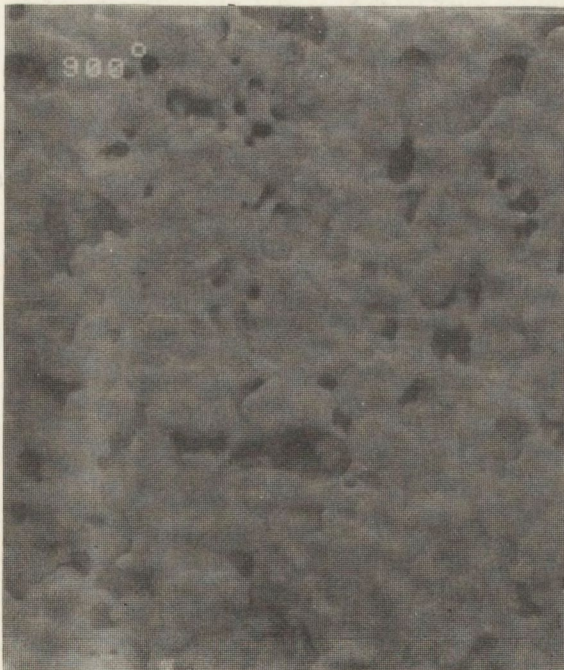


b)



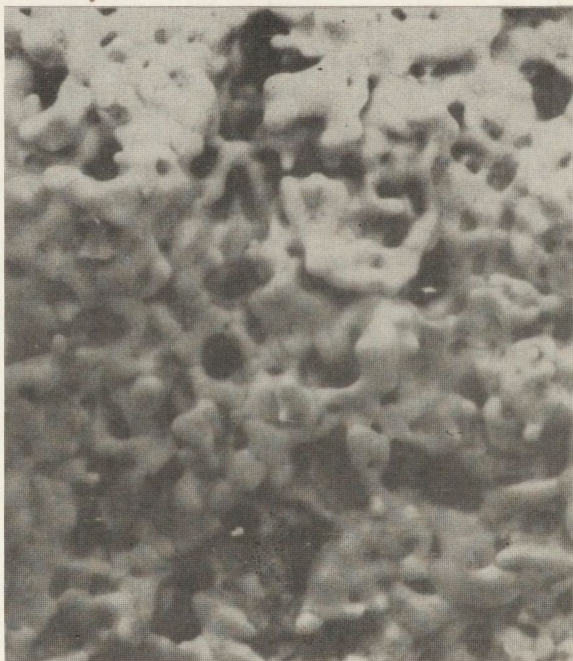
Rys. 24. Proces formowania się sieci przewodzącej warstw z proszku A. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 700 razy:

a) wypalanie w 300°C, b) wypalanie w 700°C,



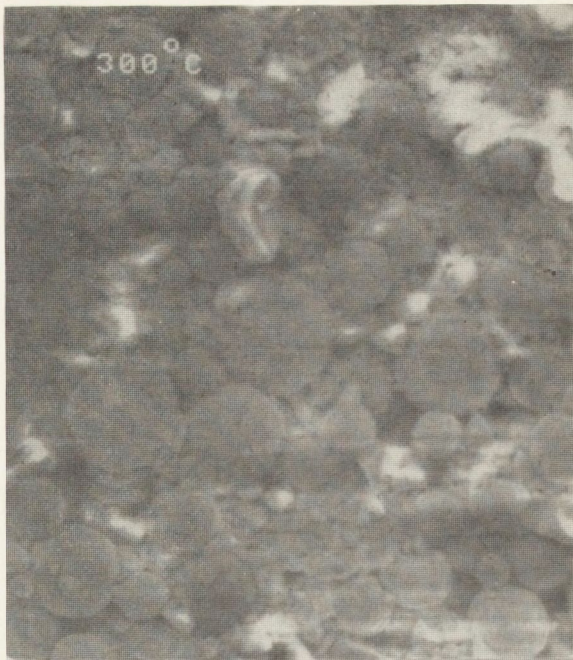
c)

d)

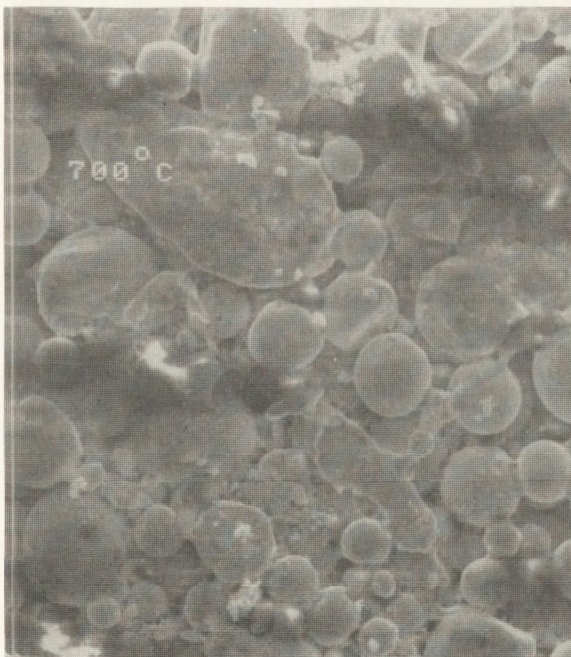


Rys. 24. Proces formowania się sieci przewodzącej warstw z proszku A. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 700 razy:
c) wypalanie w 900°C, d) wypalanie w 1000°C

a)



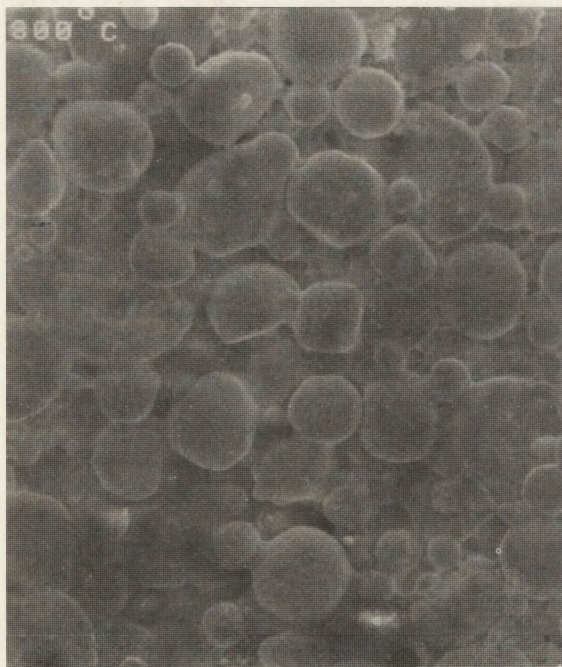
b)



Rrys. 25. Proces formowania się sieci przewodzącej warstw z proszku B. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 700 razy:

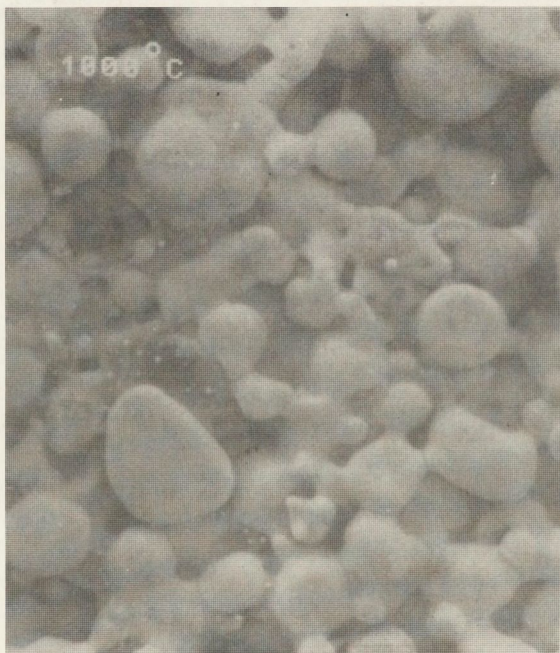
a) wypalanie w 300°C, b) wypalanie w 700°C,

<http://rcin.org.pl>



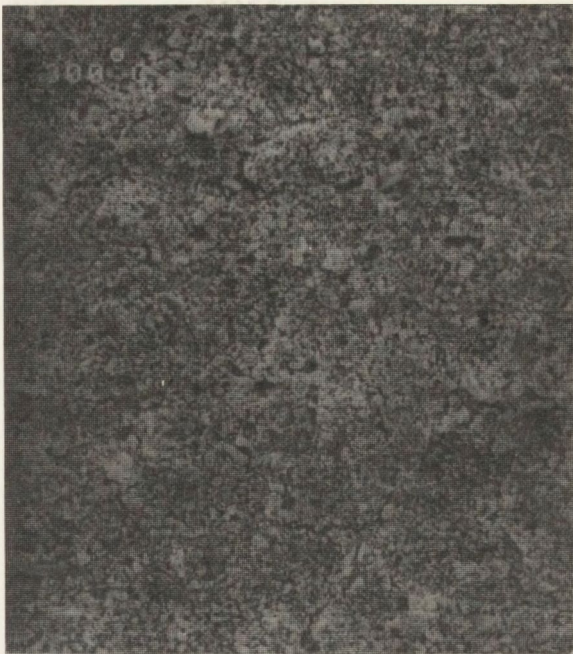
c)

d)

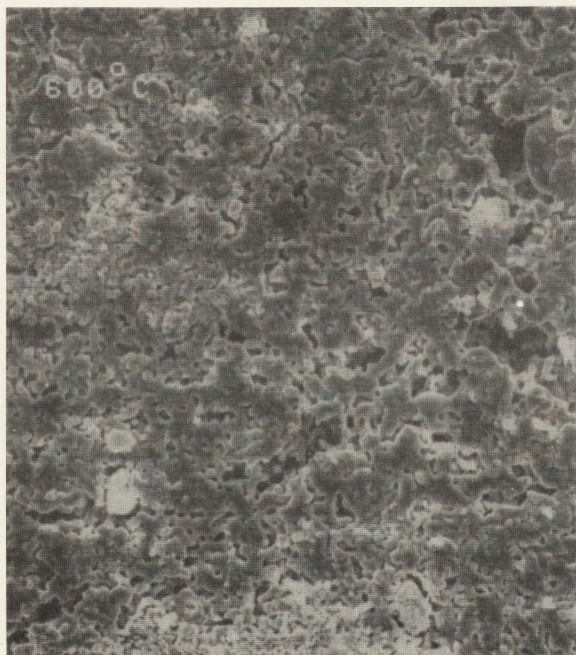


Rys. 25. Proces formowania się sieci przewodzącej warstw z proszku B. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 700 razy:
c) wypalanie w 900°C, d) wypalanie w 1000°C

a)



b)

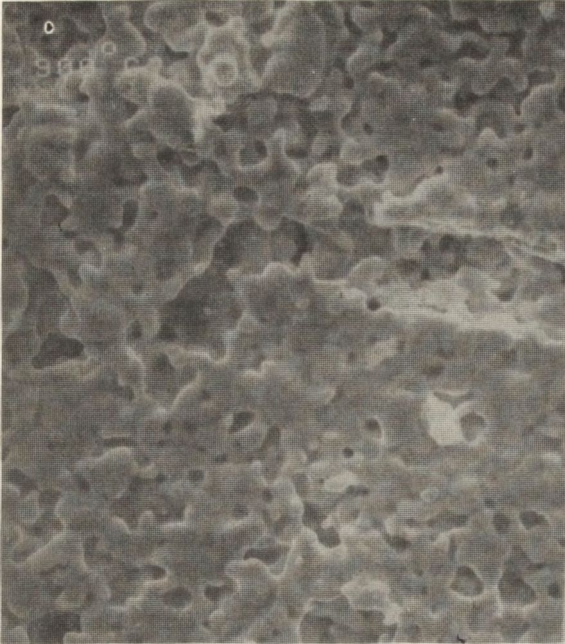


Rys. 26. Proces formowania się sieci przewodzącej warstw z proszku C. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 700 razy:

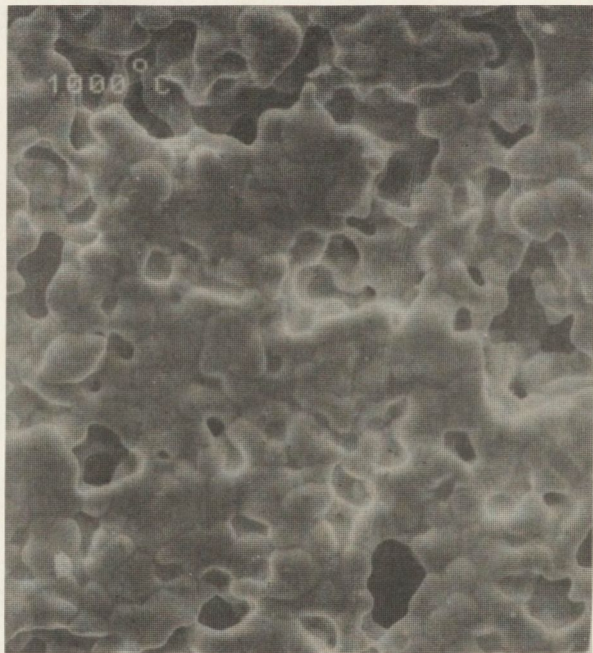
a) wypalanie w 300°C, b) wypalanie w 700°C,

<http://rcin.org.pl>

c)

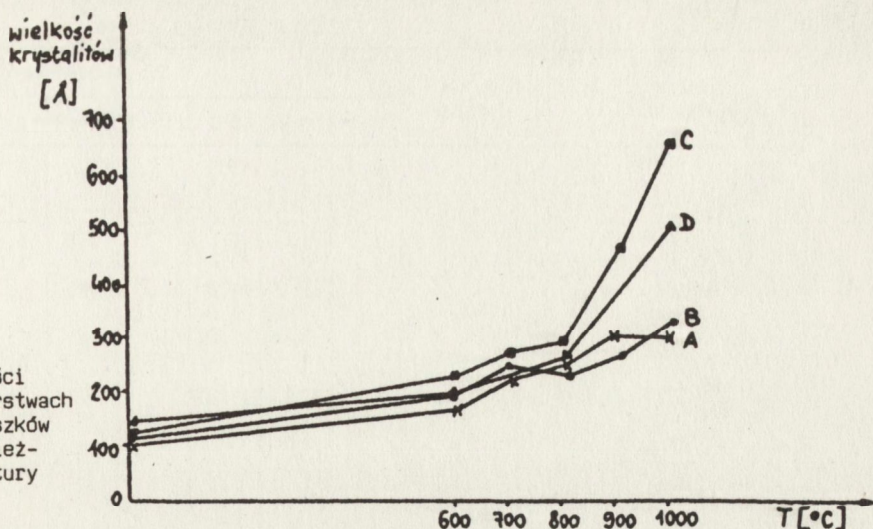


d)



Rys. 26. Proces formowania się sieci przewodzącej warstw z proszku C. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 700 razy:
c) wypalanie w 900°C, d) wypalanie w 1000°C

Rys. 27.
Zależność wielkości krystalitów w warstwach wykonanych z proszków A, B, C i D w zależności od temperatury wypalania



6. SZKLIWA

Ważnym składnikiem pasty jest szklivo, tzw. "permanent binder". Dodaje się je w celu uzyskania chemicznego bądź mechanicznego połączenia warstwy przewodzącej z podłożem, a także ułatwienie spiekania warstwy metalicznej podczas wypalania.

Przy wyborze szkliva jest wskazana dobra znajomość parametrów określających jego współpracę z innymi składnikami warstwy. Takimi parametrami są przede wszystkim:

- zwilżalność podłoża szklivem (kąt zwilżalności),
- zwilżalność proszku metalu szklivem,
- rozpuszczalność w szkliwie tlenków metali stanowiących fazę przewodzącą,
- temperatura mięknięcia, topnienia i rozpięty,
- zależność lepkości szkliva od temperatury,
- wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna szkliva,
- współczynnik rozszerzalności liniowej; powinien on być zbliżony do współczynnika rozszerzalności podłoża, aby uniknąć powstawania szkodliwych naprężeń, powodujących zmiany w kontaktach między ziarnami, a w krańcowym przypadku pęknięcie i złuszczenie się warstwy.

Wymagania stawiane szklivom pod względem wymiarów i kształtu ziaren są podobne do wymagań stawianych proszkom metali szlachetnych. Zaleca się unikanie zbyt drobnych frakcji szkliva, które w wyniku ruchów Browna wypływają na powierzchnię świeżo nadrukowanej warstwy, a po jej wypaleniu tworzą liczne wtrącenia szkodliwe przy lutowaniu i mikromontażu. Ziarna o znacznie większych rozmiarach niż ziarna metalu są również niepożądane ze względu na sedymentację w czasie przechowywania pasty.

W celu opracowania pasty miedziowej użyto osiem szkliv o różnych składach i parametrach. Szkliva te wytopiono z surowców krajowych. Ich składy podano w tabeli II. Szkliva wytapiano w tyglach korundowych w temperaturze odpowiednio od 850 do 1400°C i frytowano przez wylewanie do wody. Otrzymane fryty szklane mielono w młyńcu planetarnym w pojemnikach agatowych wypełnionych kulami agatowymi przez 36 godzin. Temperaturę wypalania oraz podstawowe parametry fizykochemiczne badanych szkliv przedstawiono w tabeli II.

Tablica II. Składy oraz podstawowe parametry fizykochemiczne badanych szklivi

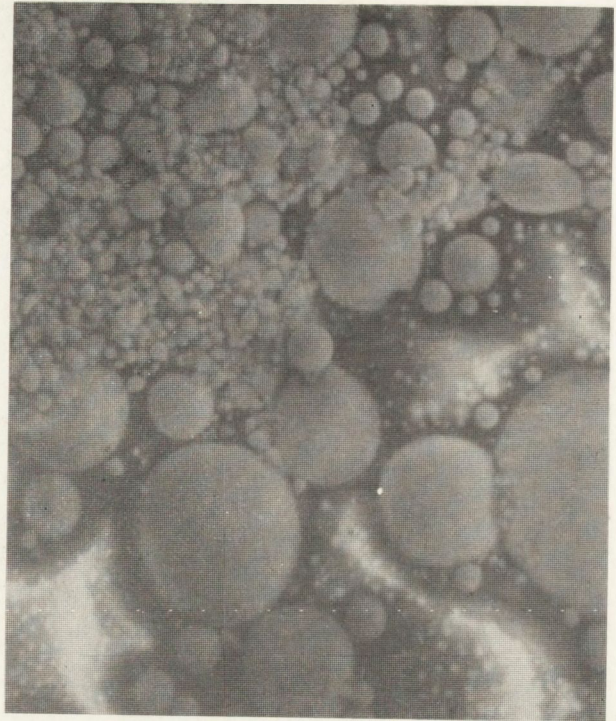
Nazwa parametru	Jednostka miary	Nazwa szkliva							
		Fo-1	Fo-4	Fo-5	Fo-23	Fo-34	Fo-101	Fo-102	Fo-110
PbO ₂	%wag.	78,5		43,0		65,0		51,28	
B ₂ O ₃		10,8	3,0	3,0	4,34		25,4	16,4	35,69
SiO ₂		9,8	6,0	6,0	4,83	32,0	23,5	15,39	31,85
Al ₂ O ₃		1,2				3,0	6,4	1,02	14,71
CaO		0,6					4,0		14,42
Bi ₂ O ₃			87,0	44,0	70,0				
CdO			3,0	3,0	2,41				
Li ₂ O			1,0	1,0	1,75				
Na ₂ O							8,5	2,06	
K ₂ O							4,0		
ZrO ₂							1,0		
BaO							27,2		
ZnO									
TiO ₂								1,54	
CeO ₂								1,03	
PbF ₂								10,25	
CuO					16,67			1,03	
Temperatura wytopu szkliva	°C	900	900	900	1100	1100	1100	1300	1100
Temperatura mięknięcia	°C	440	660	400	640	680	580	580	454
Temperatura topnienia	°C	470	680	420	660	700	650	620	593
Temperatura rozpięty (z krzywej DTA)	°C	510	700	540	680	740	700	660	698
Współczynnik rozszerzalności $\alpha = 20-300^{\circ}\text{C}$	ppm/°C	9,6	10,1	10,4	9,2	6,7	5,9	7,65	9,11
Ciężar właściwy (metoda piknometryczna)	g/cm ³	6,48	6,64	6,67	6,78	5,05	3,0	5,55	5,32
Średnia wielkość ziarna (metoda permeometryczna)	μm	2,0	1,6	1,8	1,7	1,5	2,0	1,9	1,8
% fazy krystalicznej (metoda rentgenograficzna)	%	10	50	70	70	0	80	20	30

6.1. Wpływ rodzaju szkliva na proces wytrącania się faz metalicznych podczas wypalania w azocie oraz zwilżania podłoża i miedzi przez szklivo

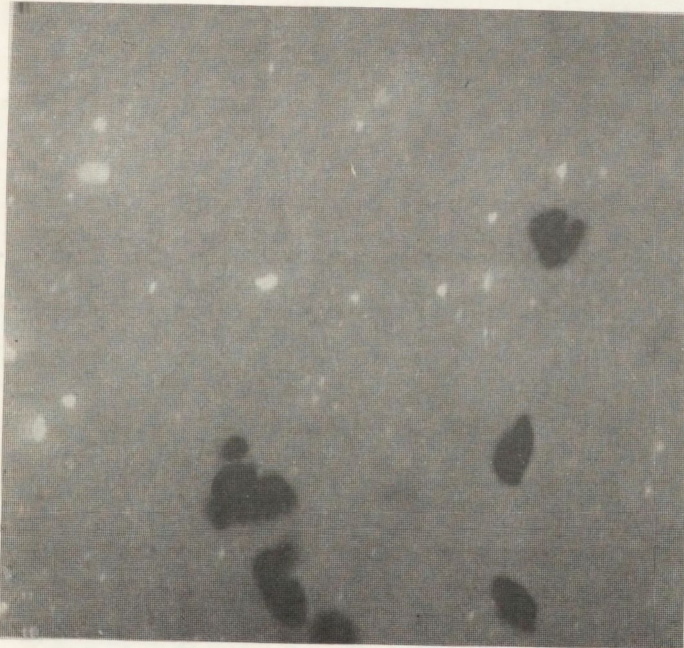
Jak wspomniano we wstępie podstawową trudnością występującą przy opracowywaniu szklivi do past miedziowych jest dobór takich składników, które nie ulegałyby redukcji w warunkach wypalania warstwy, a więc nie dawałyby wtrąceń metalicznych degradujących parametry warstwy.

Badanie odporności na redukcję przedstawionych wyżej szklivi w czasie wypalania w atmosferze azotu przeprowadzono wykonując z nich pasty składające się z 70% wagowych szkliva i 30% wagowych nośnika będącego 25-procentowym roztworem kopolimeru metakryla-

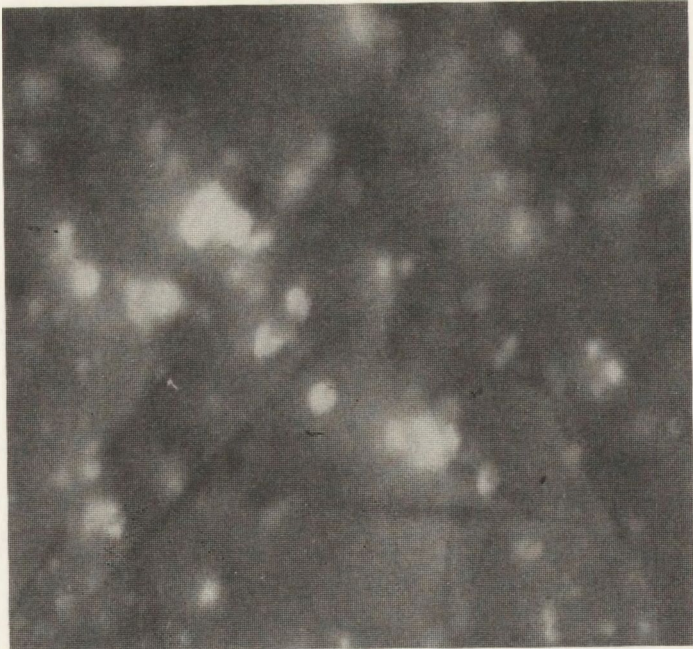
a)



b)



Rys. 28. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw szkliv, powiększenie 1800 razy:
a) Fo-1, b) Fo-34,



c)

d)



Rys. 28. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw szklaw, powiększenie 1800 razy:

c) FO-102, d) Fo-110

nu butylu z kwasem metakrylowym w octanie karbitolu butylowego. Pasty te nadrukowano na ceramikę alundową stosując test o kształcie prostokąta. Warstwy następnie wysuszo-
no w temperaturze 120°C i wypalono w atmosferze azotu stosując profil temperatury
przedstawiony na rys. 7. W zależności od rodzaju szkliwa zaobserwowano różny wygląd
warstw. Opis wyglądu oraz wyniki analizy rentgenograficznej otrzymanych warstw przed-
stawiono w tablicy III, zaś zdjęcia z mikroskopu skaningowego niektórych omawianych
warstw przedstawiono na rysunku 28.

Tablica III. Wygląd oraz wyniki analizy rentgenograficznej warstw badanych szkliw

Nazwa szkliwa	Wygląd warstwy wypalonego szkliwa	Wyniki analizy rentgenograficznej
Fo-1	warstwa niejednorodna, źle roz- pływająca się, widoczne wytrą- cenia	faza niezidentyfiko- wana
Fo-4	warstwa dobrze rozpływa się, widoczne wytrącenia	Bi
Fo-5	warstwa dobrze rozpływa się, widoczne liczne wytrącenia	Bi i związki Pb
Fo-23	warstwa dobrze rozpływa się, widoczne wytrącenia	Bi i Cu
Fo-34	warstwa dobrze rozpływa się, widoczne małe ciemne wytrącenia	nie wykryto faz meta- licznych
Fo-101	warstwa źle rozpływa się, widoczne wytrącenia	Bi
Fo-102	warstwa dobrze rozpływa się	nie wykryto faz meta- licznych
Fo-110	warstwa dobrze rozpływa się	nie wykryto faz meta- licznych

Z otrzymanych wyników można wywnioskować, że szkliwa niżej topliwe (ich temperatu-
ra wytopu jest niższa od 1000°C), których głównym składnikiem jest tlenek ołowiu
 PbO_2 lub tlenek bizmutowy Bi_2O_3 wykazują słabą odporność na degradujący wpływ pozosta-
łości organicznych w warstwie w postaci węgla i jego tlenków. Efektem tego jest wytrą-
canie się metalicznego ołowiu i bizmutu w warstwach w czasie wypalania, co dyskwalifi-
kuje te szkliwa, a więc nie są one przydatne do past miedziowych. Natomiast w szkli-
wach wyżej topliwych nie zaobserwowano wytrącania się fazy metalicznej. Niektóre ze
szkliw zawierają pewien udział fazy krystalicznej. Jest to korzystne w przypadku
warstw miedziowych. Według Vesta [65] szkliwa mocniej skrytalizowane sprzyjają two-
rzeniu mniej szczelnych warstw przewodzących i ułatwiają usuwanie pozostałości orga-
nicznych z wypalanej warstwy.

Dla szkliw nie wykazujących wyraźnych metalicznych wytrąceń po wypaleniu w azocie
zbadano kąt zwilżalności miedzi i alundu przez te szkliwa w zależności od temperatury.

Z wybranych szkliw wykonano pastylki o wymiarach 5x10 mm i ustawiono je na płytce alundowej oraz na płytce z folii miedziovej i wypalano w temperaturze od 450 do 900°C co 50°C, przestrzegając warunków opisanych w rozdziale 4. Następnie wykonano cięcie prostopadłe przez powstałą kroplę i przez podłoże oraz mierzono kąt między styczną do krawędzi kropli a podłożem. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy IV.

Tablica IV. Wyniki pomiarów kąta zwilżania ceramiki alundowej (Al_2O_3) i miedzi przez szkliwa w różnej temperaturze

Rodzaj szkliwa		Kąt zwilżenia dla temperatury						
szkliwa	podłoże	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C
Fo-34	Cu Al_2O_3			115	65	55	30	15
				120	110	45	30	25
Fo-101	Cu Al_2O_3	całkowity brak zwilżalności						
Fo-102	Cu Al_2O_3	120	105	45	40	30	10	5
		120	100	40	10	0	0	0
Fo-110	Cu Al_2O_3			130	65	40	10	10
				120	60	35	5	5

Wszystkie szkliwa z wyjątkiem Fo-101 zwilżają dobrze zarówno podłoże alundowe, jak i miedz. Dla szkliwa Fo-102 proces ten zachodzi już w temperaturze 600°C, a dla pozostałych szkliw rozpoczyna się on w 700°C.

W dalszym ciągu zbadano wpływ omawianych szkliw na parametry warstw miedziowych. Wykonano pasty miedziove o składzie: 70% proszku miedzi A, 10% szkliwa i 20% nośnika. Pasty te nadrukowano i wypalono w sposób przedstawiony w rozdziale 4. Zbadano podstawowe własności tych warstw: Średnie wartości z 20 pomiarów rezystancji powierzchniowej, 5 pomiarów lutowności, 45 pomiarów adhezji warstwy do podłoża i 10 pomiarów podatności na montaż ultrakompresyjny oraz odchylenia standardowe tych parametrów przedstawiono w tablicy V.

Tablica V. Wpływ rodzaju szkliwa na podstawowe parametry warstw miedziowych

Rodzaj szkliwa w warstwie	Rezystancja powierzchniowa [m Ω / \square]	Lutowność [%]	Adhezja warstwy do podłoża [N/4 mm 2]	Podatność na mikromontaż [mN]
Fo-1	7,0	70	5,8	0
Fo-4	13,6	80	4,1	0
Fo-5	8,0	90	1,7	0
Fo-23	7,1	50	2,4	0
Fo-34	4,4	80	13,0	49
Fo-101	6,9	0	0	0
Fo-102	3,8	60	9,9	35
Fo-110	3,5	90	15,1	52

Z przedstawionych wyników widać, iż warstwy zawierające szkliwa Fo-34, Fo-102 i Fo-110 charakteryzują się zdecydowanie lepszymi parametrami, co jest spowodowane tym, że zwilżają one dobrze podłoże alundowe i miedź oraz nie ulegają degradacji w atmosferze beztlenowej w temperaturze wypalania warstwy. Stąd można uznać, że jedynie szkliwa Fo-34, Fo-102 i Fo-110 mogą być przydatne do wytwarzania warstw miedziowych i w dalszej części pracy skoncentrowano się na badaniu tych trzech szkliv.

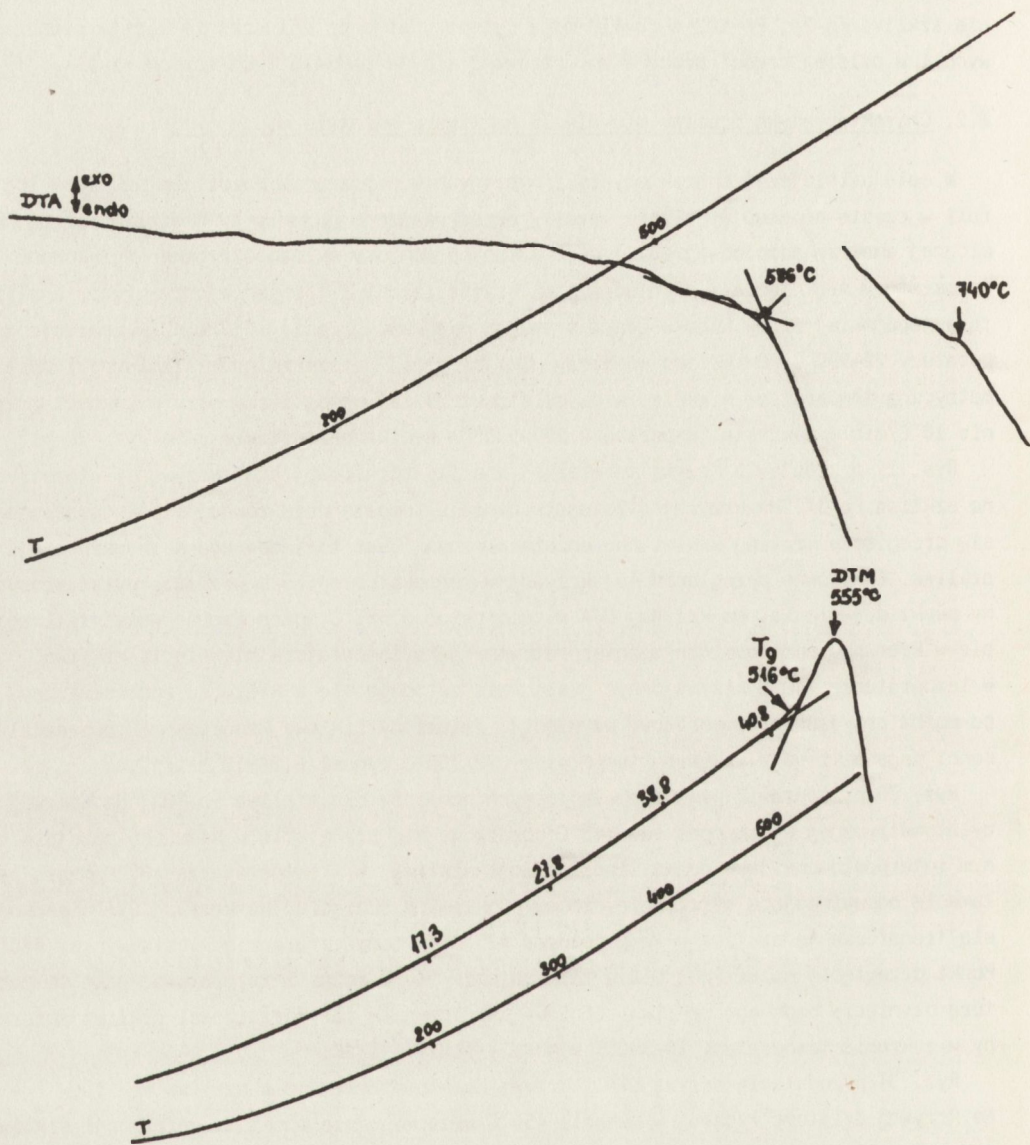
6.2. Charakterystyka procesu mięknięcia szkliwa w warstwie miedziowej

W celu pełniejszej charakterystyki wybranych w poprzednim rozdziale szkliv i ich roli w czasie procesu wypalania warstwy przeprowadzono badanie tych szkliv metodą termicznej analizy różnicowej (DTA) oraz wykonano pomiary dylatometryczne. Wyznaczono temperatury mięknięcia i płynięcia oraz krystalizacji i topnienia przy użyciu analizatora japońskiej firmy Rigaku-Denki stosując prędkość grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, w zakresie temperatury $20-900^{\circ}\text{C}$. Określono współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej i dylatometryczną temperaturę mięknięcia na dylatometrze tej samej firmy przy prędkości grzania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w zakresie temperatury $200-500^{\circ}\text{C}$. Wyniki przedstawiono na rys. 29-31.

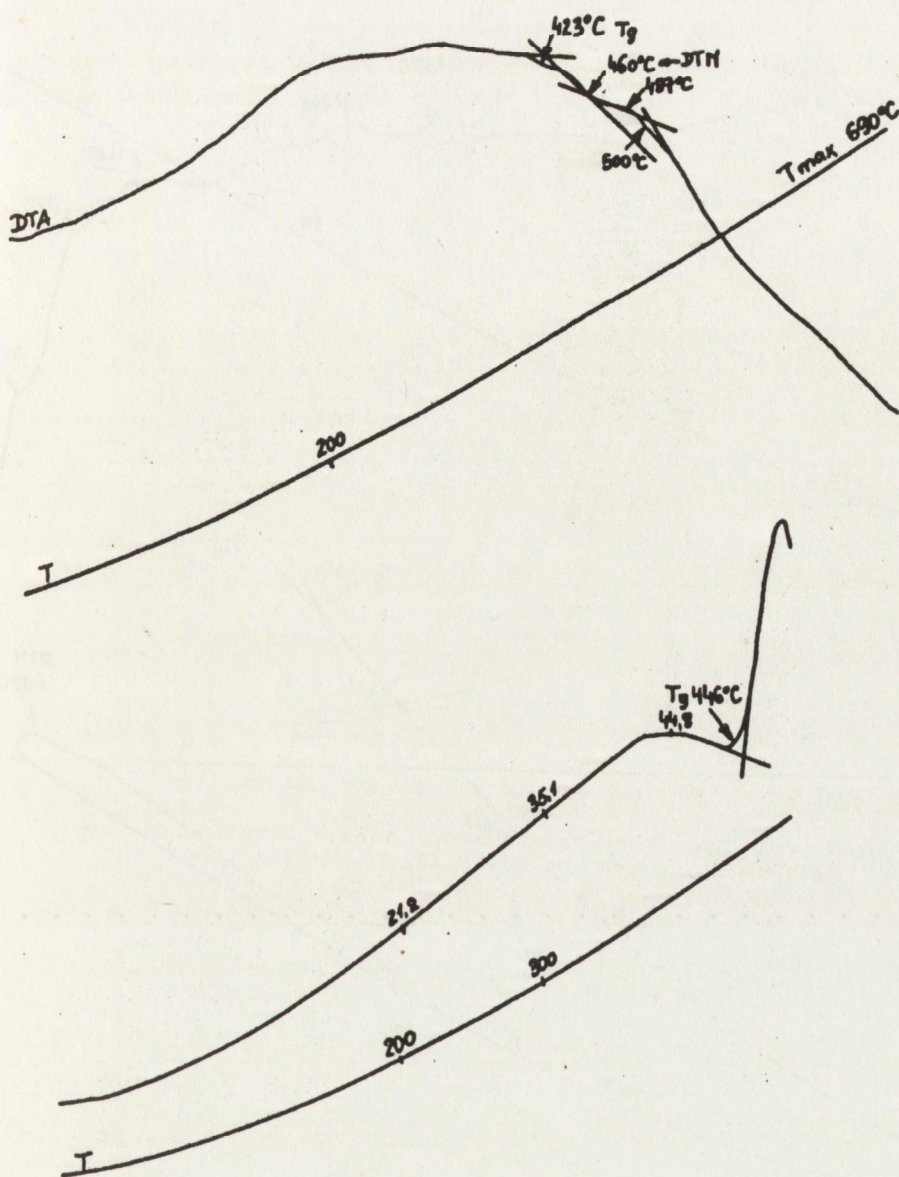
Rys. 29 przedstawia krzywą termicznej analizy różnicowej oraz krzywą dylatometryczną szkliwa Fo-34. Na krzywej dylatometrycznej w temperaturze równej 516°C obserwuje się przegięcie krzywej w kierunku egzotermicznym. Jest to temperatura transformacji szkliwa. Gwałtowne przegięcie tej krzywej w temperaturze 555°C wyznacza dylatometryczny punkt mięknięcia. Na krzywej DTA w temperaturze 586°C można zaobserwować załamanie się w kierunku endotermicznym interpretowane jako temperatura mięknięcia szkliwa. W temperaturze 740°C krzywa dosyć gwałtownie załamuje się w kierunku endotermicznym, co można przyjąć za temperaturę płynięcia. Zmierzony liniowy współczynnik rozszerzalności tego szkliwa w zakresie temperatury $22-300^{\circ}\text{C}$ wynosi $6,26 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$.

Rys. 30 przedstawia wyniki analogicznych pomiarów dla szkliwa Fo-102. Na krzywej dylatometrycznej w temperaturze 448°C obserwuje się przegięcie w kierunku egzotermicznym interpretowane jako punkt transformacji szkliwa, a w temperaturze 488°C nagłe załamanie odpowiadające dylatometrycznemu punktowi mięknięcia. Na krzywej DTA obserwuje się transformację szkliwa w temperaturze 423°C , a temperatura mięknięcia wynosi 460°C . Punkt przegięcia na krzywej DTA w temperaturze 560°C można interpretować jako temperaturę płynięcia badanego szkliwa. Liniowy współczynnik rozszerzalności szkliwa zmierzony w zakresie temperatury $20-300^{\circ}\text{C}$ wynosi $7,11 \times 10^{-6} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$.

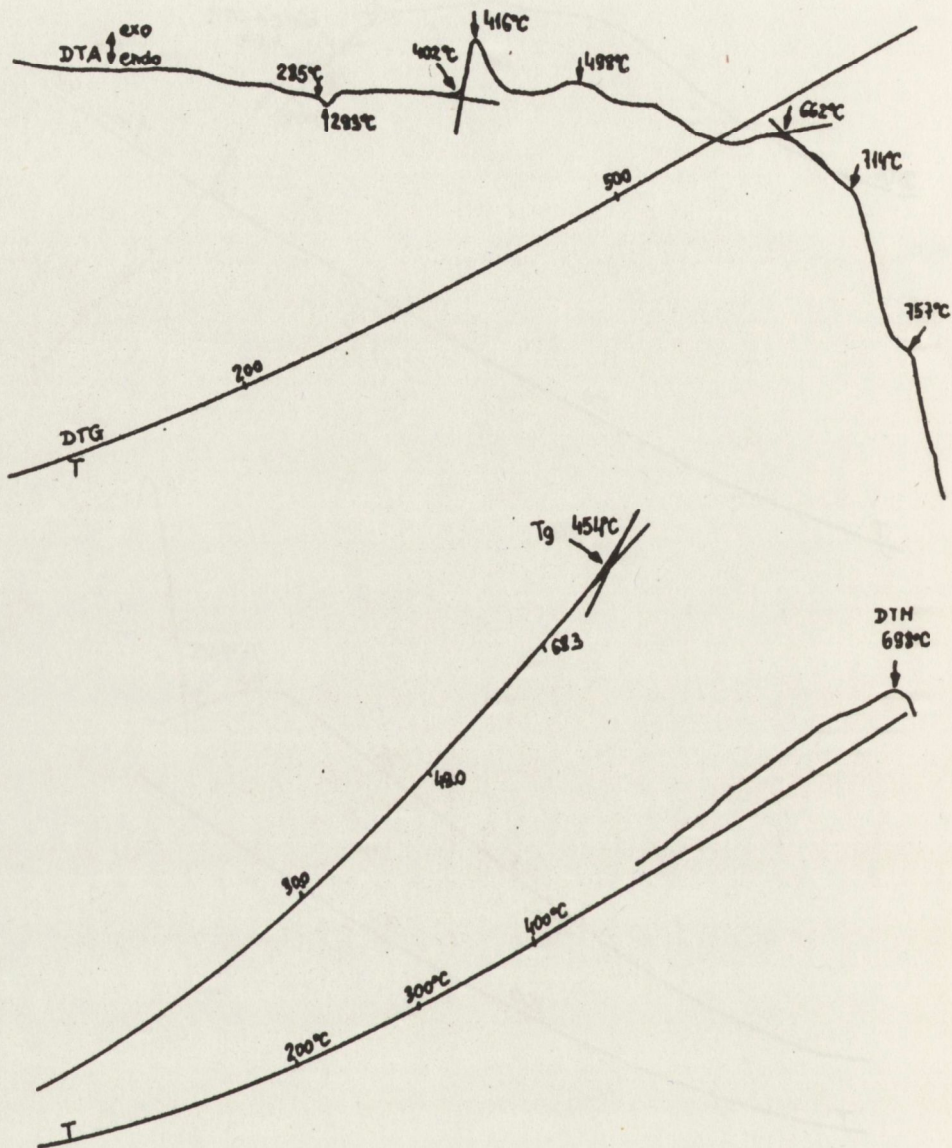
Rys. 31 przedstawia krzywą DTA i krzywą dylatometryczną dla szkliwa Fo-110. Na krzywej dylatometrycznej w punkcie 454°C obserwuje się punkt transformacji szkliwa, a dylatometryczny punkt mięknięcia - w 698°C . Na krzywej DTA endotermiczny pik w temperaturze 285°C można przypisać prawdopodobnie nukleizacji szkliwa przed jego krystalizacją. Krystalizacja natomiast zapoczątkowana w temperaturze 402°C zachodzi w zakresie temperatury $402-416^{\circ}\text{C}$. Dalsze niewielkie wzniesienie egzotermiczne z maksimum w 498°C można interpretować jako temperaturę transformacji. Odpowiednikiem jej na krzywej dylatometrycznej jest temperatura 454°C . Załamanie na krzywej DTA w temperaturze 714°C w kierunku endotermicznym odzwierciedla temperaturę mięknięcia. Ostatnie przegięcie w temperaturze 757°C można interpretować jako temperaturę płynięcia tego



Rys. 29. Wyniki termicznej analizy różnicowej i dylatometrycznej szkliva Fo-34



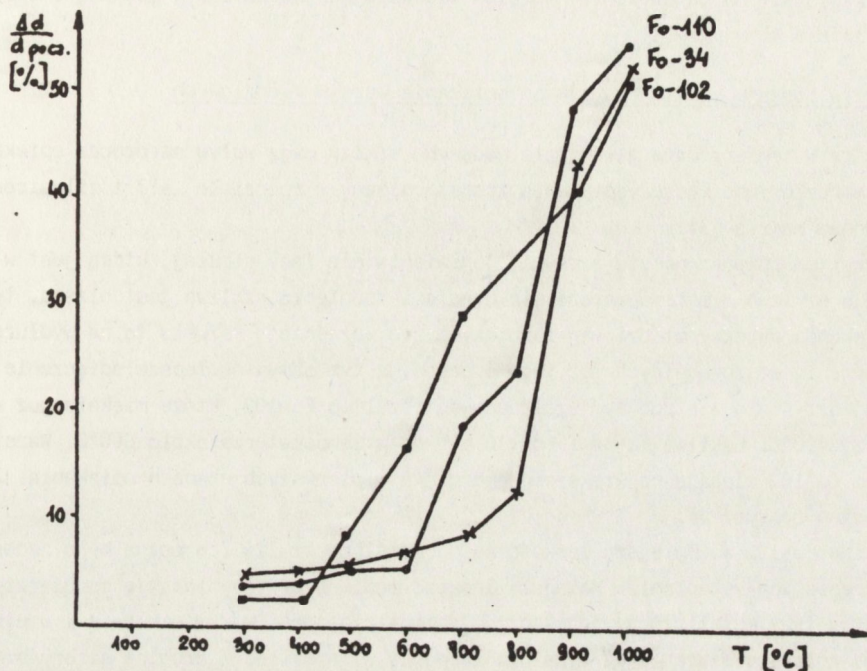
Rys. 30. Wyniki termicznej analizy różnicowej i dylatometrycznej szkliva Fo-102



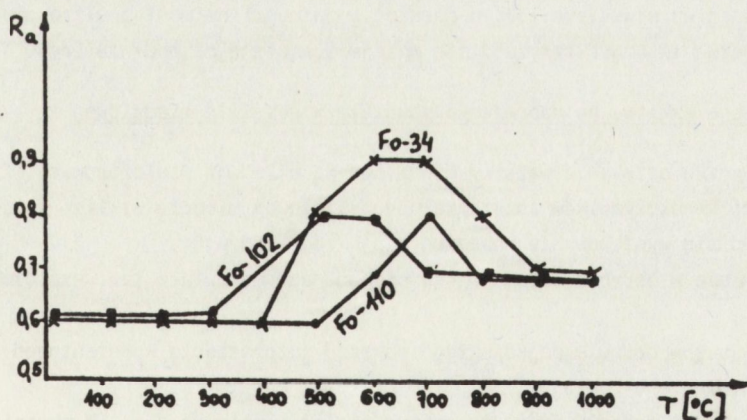
Rys. 31. Wyniki termicznej analizy różnicowej i dylatometrycznej szkliwa Fo-110

szkliwa. Zmierzony w zakresie temperatury 22-300°C liniowy współczynnik rozszerzalności szkliwa wynosi $9,11 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

Jak wynika z przeprowadzonych badań proces mięknienia każdego z omawianych szkliw przebiega w innej temperaturze. Szkliwo Fo-102 zaczyna mięknąć już w temperaturze 460°C, zapoczątkowując tym samym proces spiekania warstwy miedziovej. Proces ten trwa w tym przypadku najdłużej, co potwierdza krzywa skurczu liniowego warstwy (rys. 32) oraz pomiary współczynnika gładkości R_a (rys. 33).



Rys. 32. Zależność skurczu liniowego warstw miedziovej zawierających szkliwa Fo-34, Fo-102, Fo-110 od temperatury wypalania



Rys. 33. Zależność współczynnika gładkości R_a od temperatury wypalania warstw miedziovej zawierających szkliwa Fo-34, Fo-102, Fo-110

Pozostałe dwa szkliwa miękną w wyższej temperaturze, mianowicie w temperaturze 555°C (Fo-34) i 698°C (Fo-110). Proces spiekania w tych przypadkach jest krótszy, co jest zjawiskiem niekorzystnym przy tworzeniu się warstwy. Należy jednak zwrócić uwagę, że w szkliwie Fo-110 jest duży procent fazy krystalicznej, co jak wspomniano w poprzednich rozdziałach jest zjawiskiem korzystnym przy tworzeniu się warstwy miedziowej. Faza krystaliczna rozszczelnia bowiem powstającą warstwę ułatwiając usuwanie z niej pozostałości organicznych. Współczynniki rozszerzalności omawianych szklów mają wpływ przede wszystkim na generowanie naprężeń w powstającej warstwie i zostaną omówione w rozdziale 6.4.

6.3. Wpływ rodzaju szkliwa na proces spiekania warstw miedziowych

Różnice w temperaturze mięknięcia badanych szklów mają wpływ na proces spiekania warstw miedziowych. Proces spiekania został opisany w rozdziale 6.3 i zilustrowany przykładowo na rys. 34.

Proces ten rozpoczyna się z chwilą pojawienia się fazy ciekłej, którą jest w tym przypadku szkliwo. Im temperatura mięknięcia i topnienia szkliwa jest niższa, tym proces spiekania warstwy miedziowej rozpoczyna się wcześniej. Pozwala to na wydłużenie czasu trwania poszczególnych faz tego procesu, a tym samym na lepsze spieczenie warstwy. Najkorzystniejsze pod tym względem jest szkliwo Fo-102, które mięknie już w temperaturze 400°C. Szkliwa Fo-34 i Fo-110 miękną w temperaturze około 600°C. Warstwy ze szkliwem Fo-102 ulegają największemu skurczowi w pierwszych etapach spiekania. Jest to widoczne na rys. 34.

Szkliwo Fo-102 ma mniejszą lepkość od pozostałych szklów, co można było zaobserwować w czasie ich wytapiania. Mniejsza lepkość powinna przyczynić się do ułatwionego transportu fazy metalicznej, jej lepszej rozpuszczalności w tym szkliwie i w efekcie lepszego rozrostu ziaren oraz wypełniania porów w warstwie. Z drugiej strony szkliwo to lepiej zwilża podłoże niż miedź (tablica IV). Bardzo dobra zwilżalność podłoża powoduje wnikanie szkliwa w jego głąb i pozostawienie niewypełnionych szczelin w warstwie (rys. 33), co nie sprzyja prawidłowemu spiekaniu ziaren miedzi. Powoduje to powstawanie nierównej warstwy (rys. 33) o gorszej podatności na montaż ultrakompresyjny (rys. 35d). Warstwa ta charakteryzuje się mniejszą adhezją do podłoża (rys. 35c).

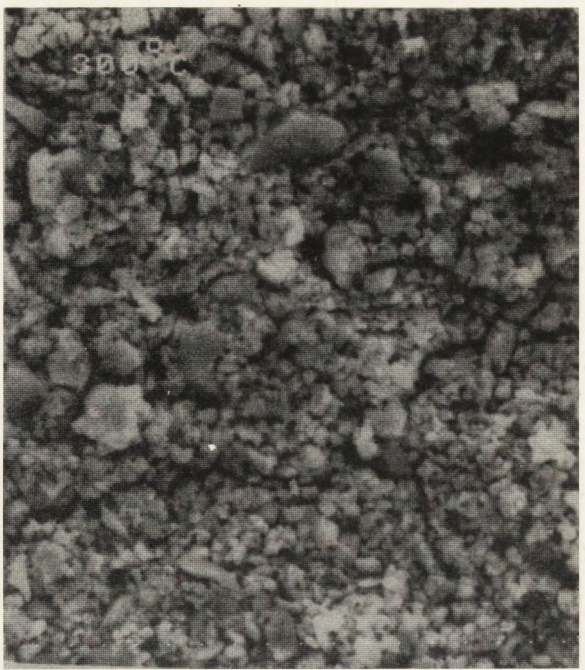
6.4. Wpływ rodzaju szkliwa na naprężenia powstałe w warstwie miedziowej

Powstałe w wyniku spiekania warstwy miedziowe są układami wielofazowymi. Z powodu różnic wielkości współczynników rozszerzalności liniowej miedzi, szkliwa i podłoża można spodziewać się występowania naprężeń dwojakiego rodzaju:

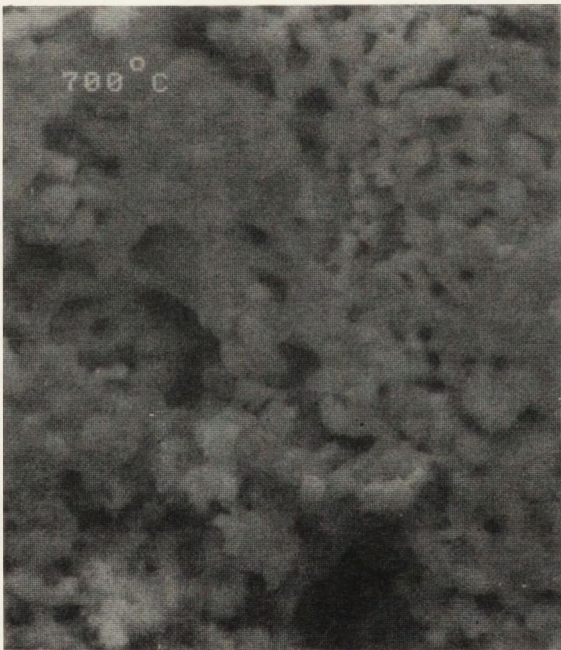
- relaksujących się w obrębie całej objętości badanego materiału tzw. naprężeń pierwszego rodzaju,
- relaksujących się w obrębie pojedynczego obszaru rozpraszania koherentnego (ziarna) tzw. naprężeń drugiego rodzaju.

Naprężenia pierwszego rodzaju powodują zmianę stałej sieciowej d_{hkl} . W obrazie dyfrakcyjnym objawia się to zmianą położenia maksimum intensywności refleksu (hkl). W celu

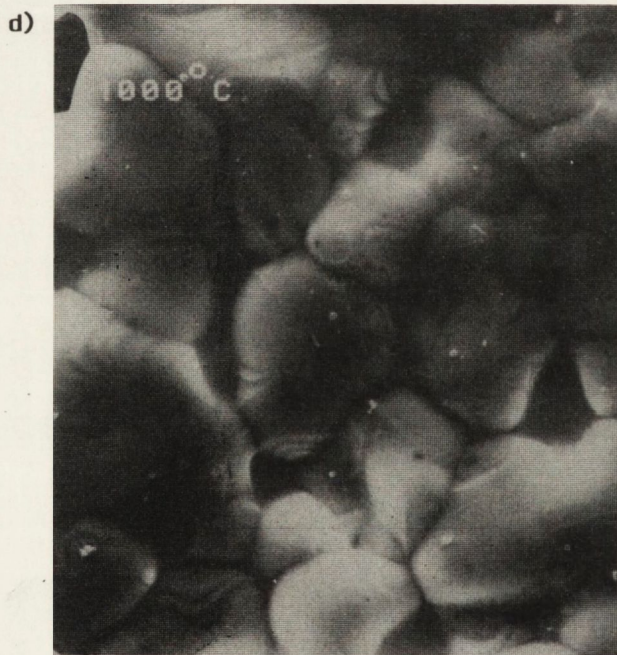
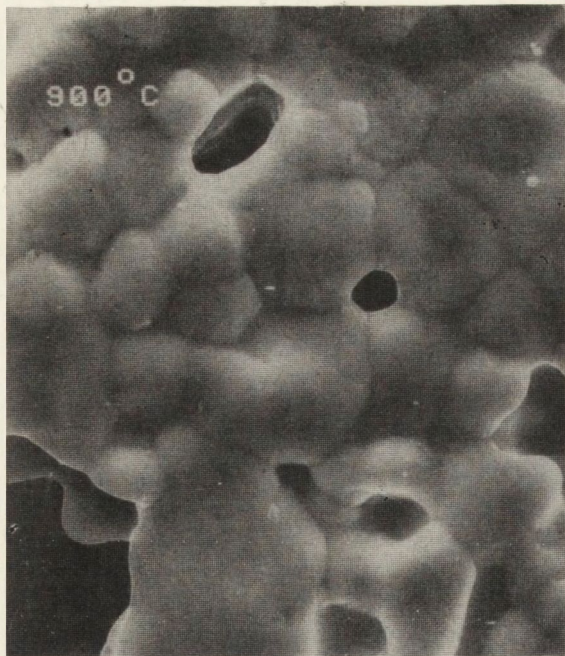
a)



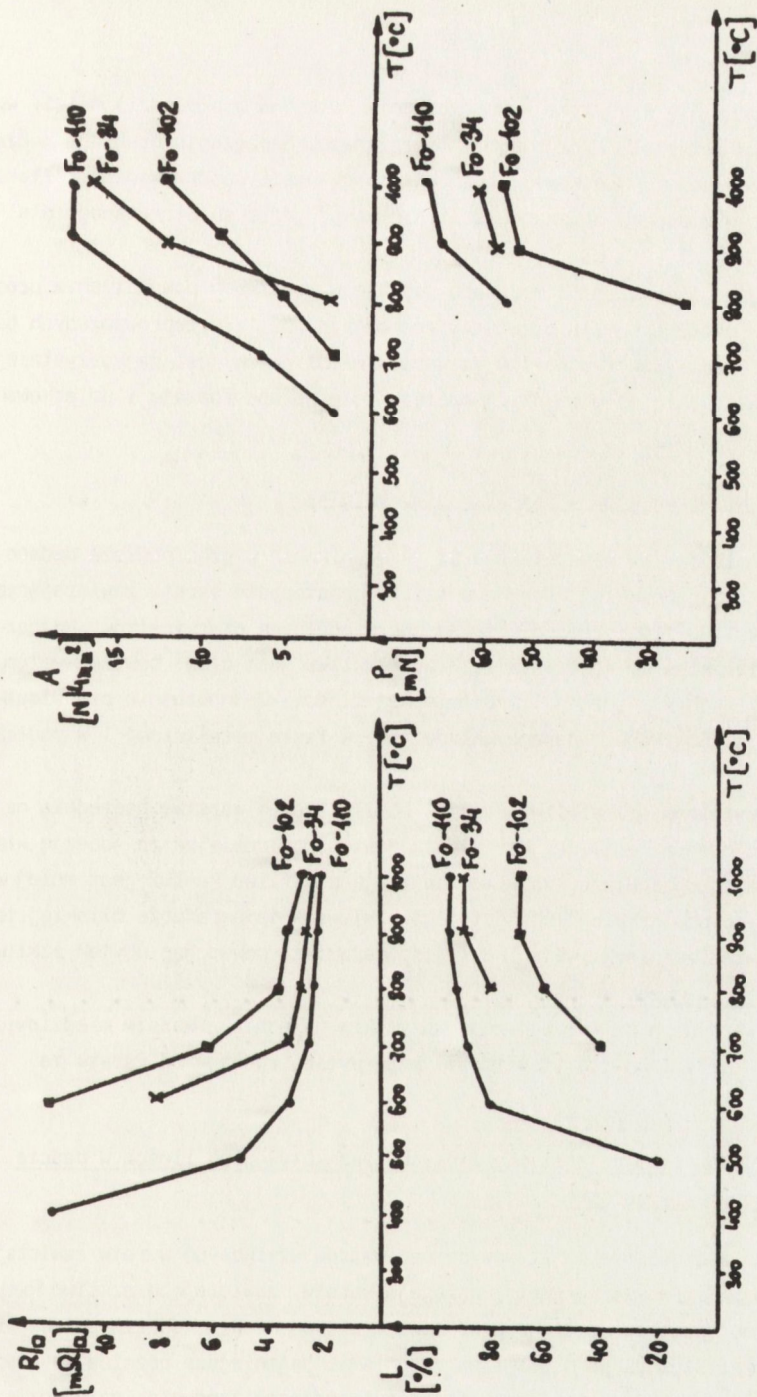
b)



Rys. 34. Proces spiekania warstwy zawierającej szkliwo Fo-110. Zdjęcia z mikroskopu scaningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:
a) w temperaturze 300°C, b) w temperaturze 700°C,



Rys. 34. Proces spiekania warstwy zawierającej szklivo Fo-110. Zdjęcia z mikroskopu scanningowego warstw wypalanych w różnej temperaturze, powiększenie 2500 razy:
c) w temperaturze 900°C, d) w temperaturze 1000°C



Rys. 35. Zależność podstawowych parametrów warstw miedziowych zawierających szklivią Fo-34, Fo-102, Fo-110 od temperatury wypalania.

R/ \square - rezystancja powierzchniowa, L - podatność na lutowanie, A - adhezja warstwy do podłoża, P - podatność na mikromontaż

znalezienia naprężeń pierwszego rodzaju opisywanych równaniem:

$$\sigma = \frac{E \cdot d_{hkl}}{r \cdot d_{hkl}}$$

(gdzie: E - moduł Younga dla miedzi, r - współczynnik Poissona dla miedzi) należy wyznaczyć stałe sieciowe materiału wzorcowego i naprężonego. Naprężenia drugiego rodzaju powodują zmianę szerokości połówkowej profilu intensywności obserwowanego refleksu materiału naprężonego w stosunku do szerokości połówkowej refleksu otrzymanego dla materiału wzorcowego.

Wyniki badań naprężeń pierwszego i drugiego rodzaju w warstwach powstałych z proszku C i szklivi Fo-34, Fo-102 i Fo-110 przedstawiono na rys. 36. Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie szklivi Fo-110 do warstw miedziowych jest najkorzystniejsze. Powoduje ono powstawanie najmniejszych naprężeń pierwszego rodzaju i umiarkowane naprężenia drugiego rodzaju.

6.5. Wpływ rodzaju szklivi na jego wnikanie w głąb warstwy

Sposób rozmieszczenia szklivi w warstwie oraz jego wnikanie w głąb podłoża badano za pomocą mikrosondy rentgenowskiej. Wykonano szlify prostopadłe warstw zawierających szklivi Fo-34, Fo-102 i Fo-110 i badano rozkład poszczególnych pierwiastków. Najbardziej dogodnym pierwiastkiem do śledzenia rozkładu szklivi jest ołów, bowiem występuje on we wszystkich szklivach w znacznej i współmiernej ilości. Jednocześnie pierwiastka tego nie ma w innych składnikach badanego układu tzn. w fazie metalicznej i w podłożu ceramicznym.

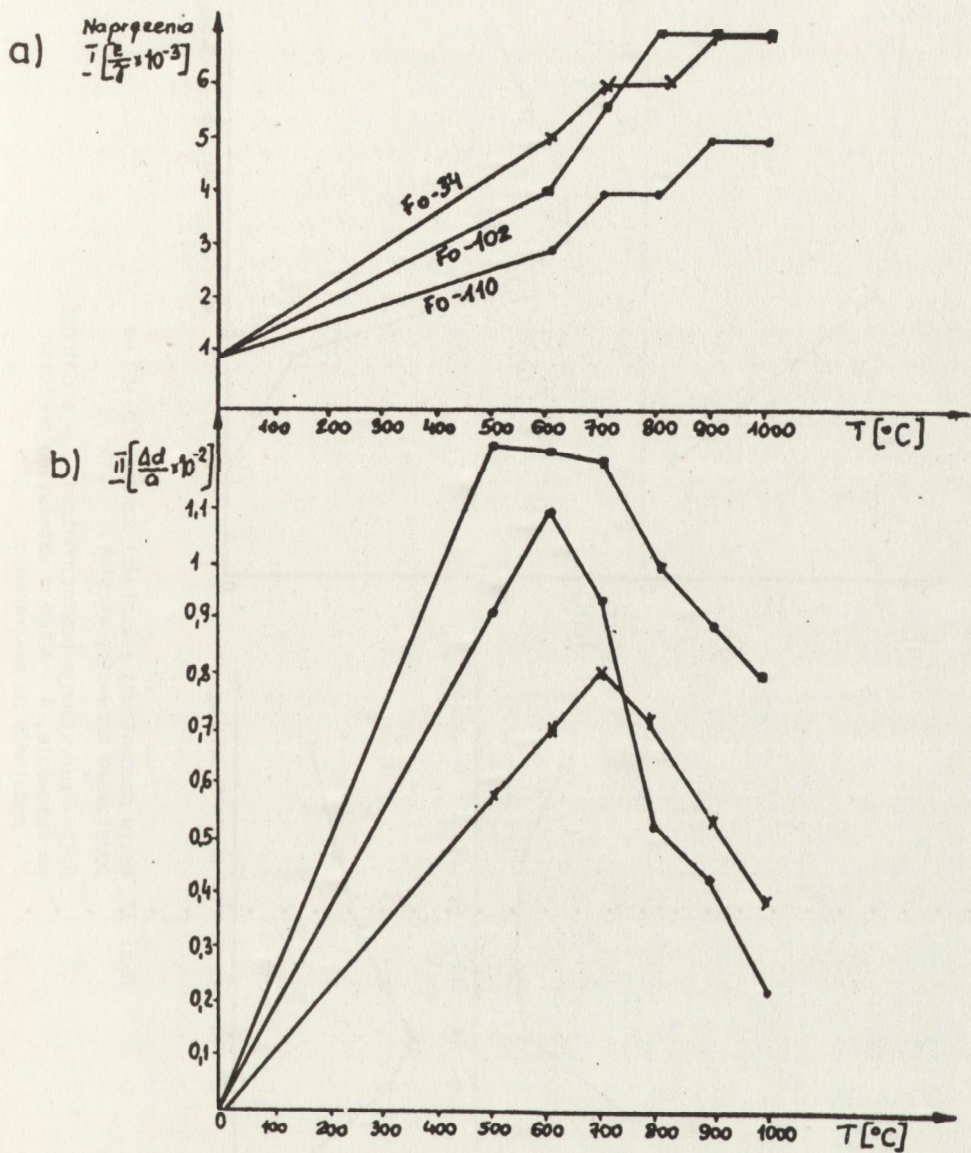
W wyniku badania ustalono, iż szklivi Fo-34 i Fo-110 tworzą warstwę pośrednią na granicy warstwy miedziowej z ceramiką. Warstwa ta jest odpowiedzialna za adhezję właściwej warstwy miedziowej do podłoża. Warstwa zawierająca szklivo Fo-102 jest mniej wyrazna i nieciągła. Z powodu niskiej lepkości tego szklivi w temperaturze bliskiej temperaturze wypalania większość szklivi wnika w głąb ceramiki, powodując ubytek szklivi z warstwy i zwiększając jej porowatość.

Rozkład szklivi w warstwach ma wpływ przede wszystkim na adhezję warstw miedziowych. Warstwy ze szklivami Fo-34 i Fo-110 (tablica V) mają wyższą adhezję od warstw ze szklivem Fo-102.

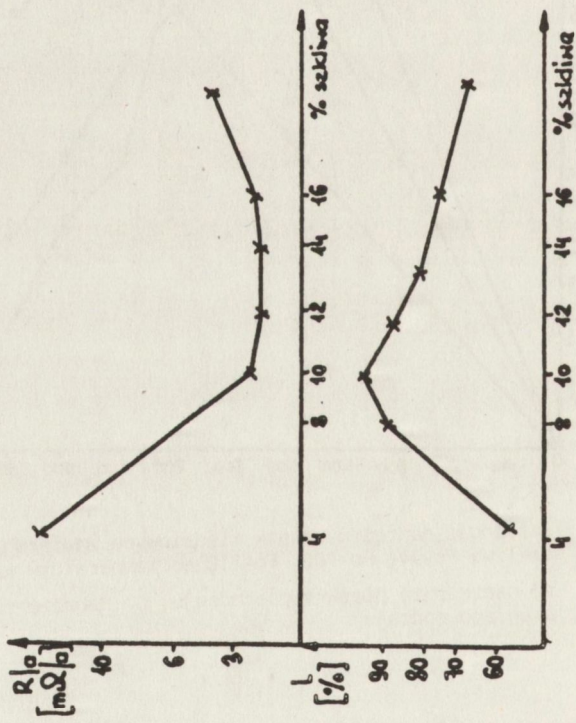
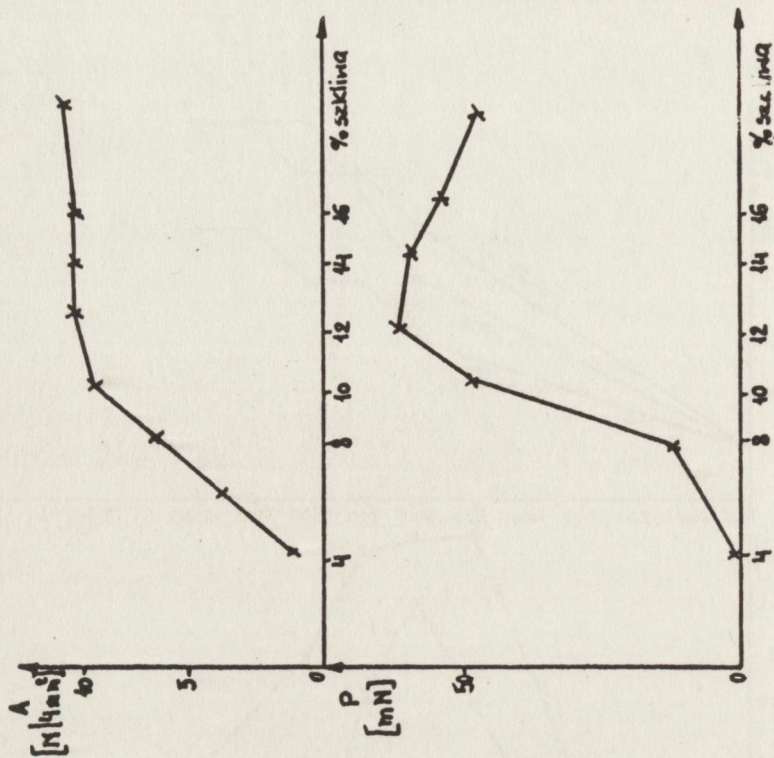
6.6. Wybór najlepszego szklivi do past miedziowych oraz wpływ jego ilości w paście na podstawowe parametry warstwy

W tablicy V podano zestawienie podstawowych parametrów użytkowych warstw zawierających omawiane szklivi. Najlepsze parametry osiągają warstwy zawierające szklivo Fo-110. Charakteryzują się one dodatkowo dużym zagęszczeniem ziaren miedzi, dobrym połączeniem warstwy z podłożem oraz stosunkowo niskimi naprężeniami. Najmniejsza różnica we współczynnikach rozszerzalności między szklivem, miedzią i podłożem zapewnia najbardziej korzystną strukturę warstwy.

Ilość szklivi w warstwie ma duży wpływ na jej parametry. Na rys. 37 przedstawiono zależność rezystancji powierzchniowej, lutowności, adhezji warstwy od podłoża oraz



Rys. 36. Zależność naprężeń warstw miedzianych zawierających szkliwa Fo-34, Fo-102, Fo-110 od temperatury wypalania:
 a) naprężenia pierwszego rodzaju, b) naprężenia drugiego rodzaju



Rys. 37. Wpływ procentowej zawartości szklanej Fo-110 na podstawowe parametry warstwy.
 R/□ - rezystancja powierzchniowa, L - podatność na lutowanie, A - adhezja warstwy do podłoża, P - podatność na mikromontaż

podatności na montaż ultrakompresyjny od zawartości szkliwa Fo-110 w warstwie. Z rysunku wynika, że optymalne parametry mają warstwy zawierające około 12% wagowych szkliwa w paście. Zbyt mała ilość szkliwa jest przyczyną niedostatecznej spiekalności warstwy, a zatem przyczyną wzrostu rezystancji powierzchniowej oraz zbyt słabej więzi warstwy z podłożem. Natomiast zbyt duża ilość szkliwa powoduje, iż pokrywa ono warstwę miedzi. Ma to wpływ na zmniejszenie lutowalności oraz podatności na montaż ultrakompresyjny warstwy miedziowej.

7. NOŚNIKI

Pastę o odpowiedniej konsystencji i reologii do techniki sitodruku otrzymuje się zawieszając mieszaninę nieorganicznych cząstek w nośniku organicznym, będącym rozwiązaniem spolimeryzowanej żywicy w rozpuszczalnikach organicznych. Składniki nośnika nie powinny wchodzić w reakcję chemiczną z pozostałymi komponentami pasty. Własności reologiczne pasty zależą bardzo silnie od doboru organicznego nośnika. W dużym stopniu determinują rozdzielczość druku, grubość warstw, wierność odwzorowania itp.

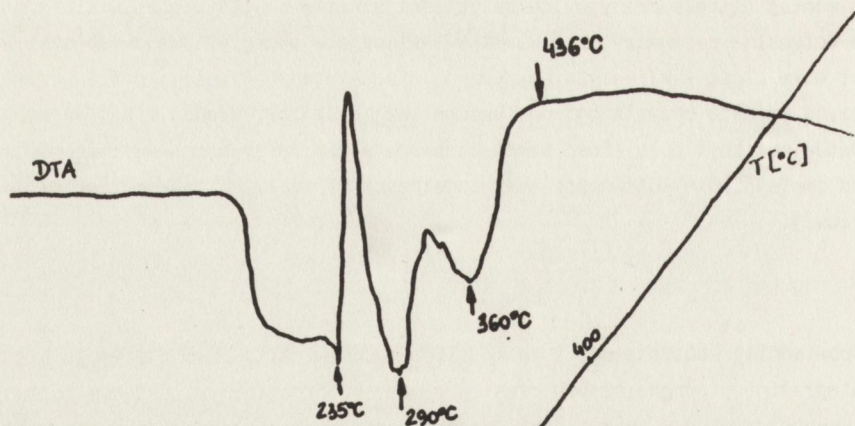
Pasta do sitodruku powinna charakteryzować się małą lepkością przy dużych szybkościach ścinania, wytwarzanych przez rakiel przechodzący z szybkością 5-7 cm/s, aby nadrukowana pasta przedostała się do podłoża przez sito o otworach 40-80 μm . Lepkość pasty powinna pozostawać mała przez krótki czas po przejściu rakla i oderwaniu się siatki od podłoża, aby umożliwić wypełnianie nierówności pozostałych w warstwie po docisku siatki. Po tym czasie lepkość powinna wzrosnąć gwałtownie, aby przeciwdziałać rozlewaniu się nadrukowanej warstwy.

7.1. Wpływ rodzaju żywicy na proces jej rozkładu i odparowania z warstwy

Najczęściej używaną żywicą przy konstruowaniu nośników organicznych do past jest etyloceluloza. Pasty zawierające tę żywicę charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami reologicznymi. Usuwanie tej żywicy z wyschniętej warstwy odbywa się zwykle w wyniku jej spalania w podwyższonej temperaturze i wydmuchiwania lotnych gazów z pieca.

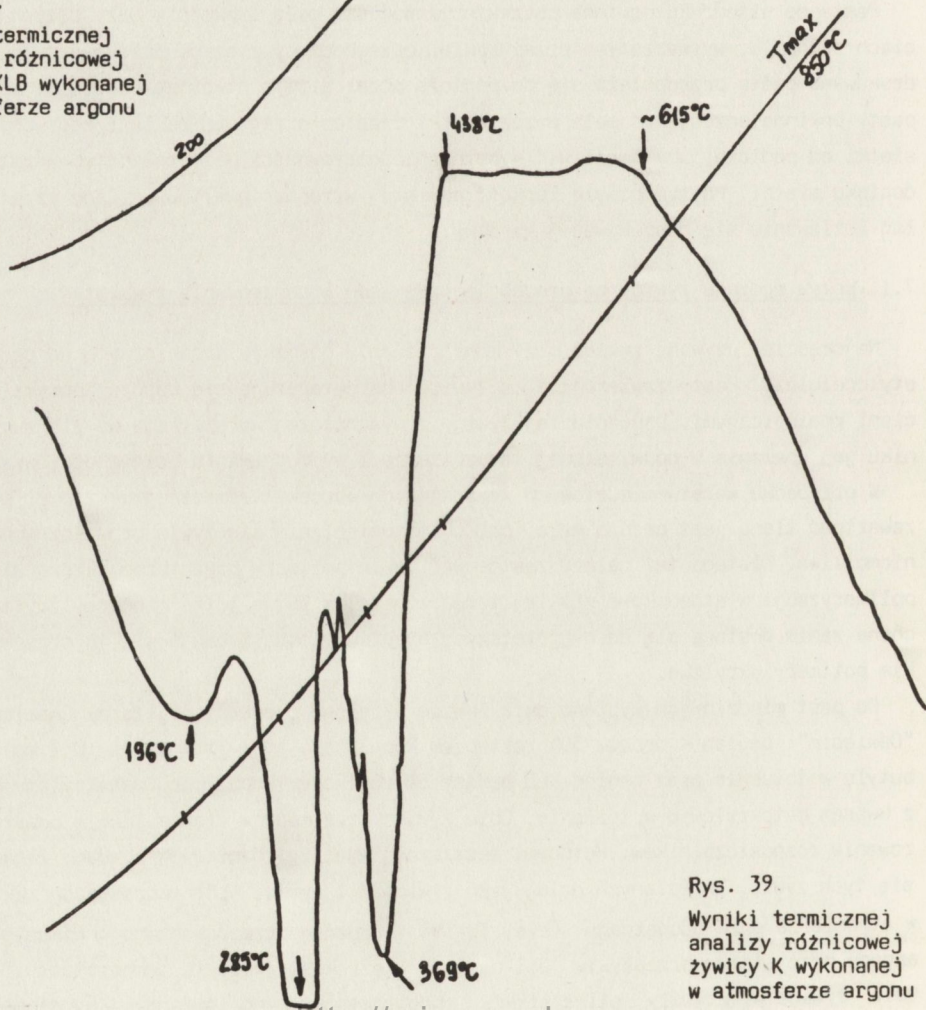
W przypadku warstw miedziowych wymagających obróbki termicznej w azocie, w którym zawartość tlenu jest bardzo mała, całkowite utlenienie się żywic organicznych jest niemożliwe. Dlatego też należy zastosować takie polimery organiczne, które ulegną depolimeryzacji w stosunkowo niskiej temperaturze, a łatwo lotne monomery zostaną wydmuchane zanim dostaną się do najgorętszych stref w piecu. Stosuje się tu przede wszystkim polimery akrylowe.

Do past miedziowych wybrano dwie żywice akrylowe produkcji Zakładów Chemicznych "Oświecim": osolan K będący 50% rozwiązaniem kopolimeru metakrylanu metylu i metakrylanu butylu w toluenie oraz osolan KLB będący 8% rozwiązaniem kopolimeru metakrylanu butylu z kwasem metakrylowym w toluenie. Obie żywice otrzymano w stanie suchym poprzez odparowanie rozpuszczalników. Metodami termicznej analizy różnicowej zbadano zachowanie się tych żywic, określanych dalej jako żywica K i żywica KLB, w czasie ogrzewania ich w atmosferze gazu obojętnego (rys. 38-39). Badania przeprowadzono w atmosferze argonu przy stałym przepływie 0,1 dm³/min i szybkości wzrostu temperatury 20°C/min. Obie żywice wykazywały silne efekty endotermiczne, co świadczy o stopniowej



Rys. 38.

Wyniki termicznej
analizy różnicowej
żywicy KLB wykonanej
w atmosferze argonu



Rys. 39.

Wyniki termicznej
analizy różnicowej
żywicy K wykonanej
w atmosferze argonu

ich depolimeryzacji. Żywica K wykazuje silne efekty endotermiczne w 235°C, 290°C i w 360°C. Zanik rozpadu następuje w 436°C. Natomiast żywica KLB wykazuje słaby efekt endotermiczny w 196°C, silne w 285°C i 369°C. Zanik rozpadu następuje w 438°C.

Z żywic tych przygotowano nośniki, zwane dalej odpowiednio nośnikami K i KLB, będące ich 25% roztworami w octanie karbitolu butylowego. Wstępne badania wykazały, że lepsze cechy reologiczne ma nośnik K. Nośnik KLB był podobny w swoim zachowaniu do osolanu KLB, tzn. wykazywał skłonności do klejenia i silny efekt nitki klejowej.

Zbadano następnie jaka jest procentowa ilość pozostałości po wypaleniu tych żywic w azocie. W tym celu na wstępnie przepalane w 900°C w azocie płytki alundowe (96% Al_2O_3) naniesiono określoną ilość 12% roztworów badanych żywic w odpowiednim rozpuszczalniku. Suszono je na powietrzu przez 10 minut w 120°C, a następnie wypalono w warunkach takich samych, jak wypala się pasty miedziowe. Metodą wagową określono procentową ilość pozostałości na płytce. Wyniki przedstawiono w tabelicy VI. Dla porównania przeprowadzono analogiczny eksperyment z 12% roztworem etylocelulozy N-22 w octanie karbitolu butylowego.

Tabela VI. Wyniki pomiarów pozostałości organicznych nośników po wypaleniu w temperaturze 900°C w atmosferze azotu

Rodzaj żywicy	Średni % pozostałości
Osolan K w octanie karbitolu butylowego	0,05
Osolan KLB w octanie karbitolu butylowego	0,73
Etyloceluloza N-22 w terpineolu	1,08

Zbadano wpływ rodzaju żywic na podstawowe parametry warstwy miedziowej. W tym celu wykonano trzy pasty o składzie: 70% proszku miedzi, 10% szkliva Fo-110, 20% badanego nośnika. Otrzymane średnie wartości oraz odchylenia standardowe parametrów tych warstw przedstawiono w tabelicy VII.

Tabela VII. Wpływ rodzaju żywicy na podstawowe parametry warstw miedziowych

Rodzaj żywicy w warstwie	Rezystancja powierzchniowa [$m\Omega/\square$]		Lutowność [%]		Adhezja warstwy do podłoża [$N/4\text{ mm}^2$]		Podatność na mikromontaż [mN]	
	wartość śr.	σ	wartość śr.	σ	wartość śr.	σ	wartość śr.	σ
Żywica K	3,5	0,2	90	4,8	15,1	2,4	52	5,0
Żywica KLB	12,0	1,2	80	5,4	7,5	1,8	28	4,0
Etyloceluloza N-22	28,3	2,3	70	6,7	0	-	0	-

Wyniki pomiarów potwierdzają, że pozostałości organiczne w warstwie mają degradujący wpływ na parametry warstwy. Najlepszą do past miedziowych jest żywica K. Jej 25% roztwór w octanie karbitolu butylowego miał lepkość 4000-5000 cP, uznawaną za dogodną przy sporządzaniu past.

7.2. Badanie właściwości wybranego nośnika do past miedziowych

Opierając się na przedstawionych wynikach do past miedziowych wybrano nośnik K. Na rys. 40 przedstawiono wyniki badań termicznej analizy różnicowej i analizy termogravimetrycznej tego nośnika. Nośnik ten wykazuje analogiczne efekty endotermiczne jak zawarta w nim żywica, tylko że odparowanie rozpuszczalnika następuje przed osiągnięciem temperatury 120°C. Zanik rozpadu nośnika następuje w 436°C.

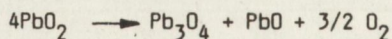
Lepkość nośnika zmierzono na wiskozymetrze Brookfield HATD, w układzie Small Sample Adapter w temperaturze 20 ±1°C. Wynosiła ona 4480 mPas.

Dążenie do minimalizowania ilości substancji organicznych pozostających w warstwie miedziowej po jej wysuszeniu jest spowodowane ograniczoną ilością tlenu w atmosferze pieca, uniemożliwiająca spalanie wszystkich pozostałości organicznych, które nie zostały wcześniej usunięte z warstwy. Jednak pewna ilość żywicy organicznej jest potrzebna w celu utworzenia "czasowej" więzi warstwy z podłożem, tak aby warstwa ta nie uległa uszkodzeniu przed wypaleniem, a także w celu nadania paście odpowiednich cech reologicznych. Chcąc określić minimalną zawartość nośnika konieczną do osiągnięcia przez pastę odpowiednich lepkości pasty zmierzono ten parametr w kompozycjach o zawartości nośnika 0, 5, 10, 15, 20, 25 i 30% wagowych w paście. Porównywalną lepkość past uzyskano dodając odpowiednie ilości terpineolu. Stwierdzono, iż minimalna ilość nośnika konieczna do uzyskania zadawalających warstw wynosi 15%. Warstwa otrzymana z pasty o mniejszej zawartości nośnika jest znacznie bardziej porowata. Jest to spowodowane brakiem zdolności do rozplływania się warstwy bezpośrednio po nadrukowaniu. Generalnie jakość nośnika, jak i jego zawartość, determinuje własności reologiczne pasty. Pozostałe jej składniki mają mniejszy wpływ na tę cechę. Na rys. 41 przedstawiono zależność lepkości pasty od szybkości ścinania dla zawartości nośnika 15% wagowych w paście. Badanie wykonano na wiskozymetrze Rheotest 2 w układzie stożek płytki.

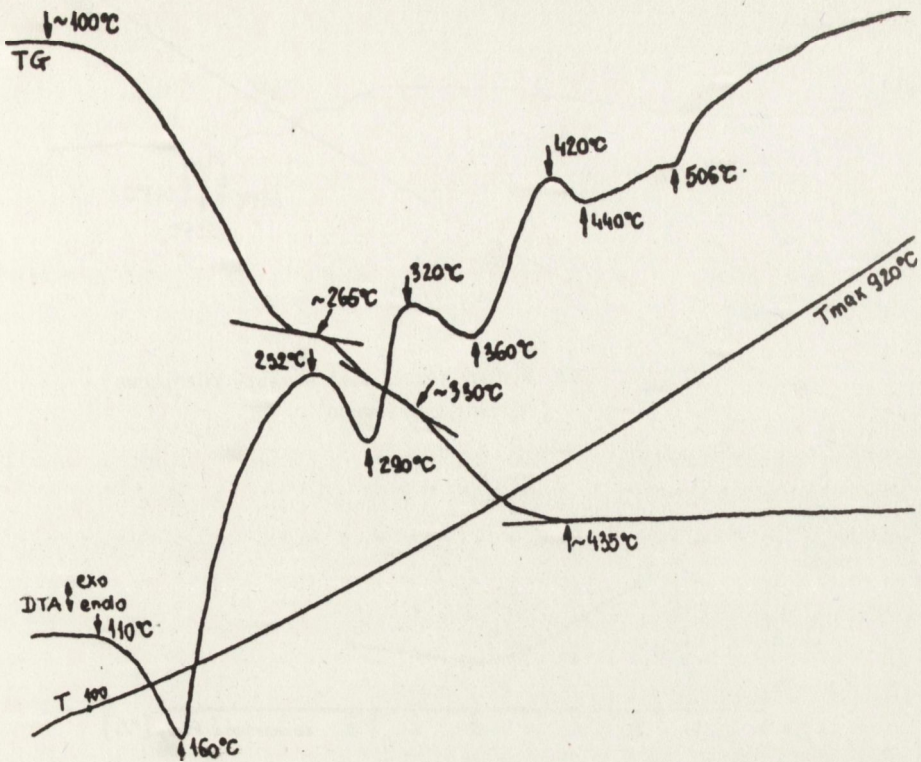
Wybrana pasta wykazuje małą lepkość przy dużych szybkościach ścinania, a dużą - przy małych szybkościach ścinania. Spełnia więc wymagania stawiane paście nakładanej metodą sitodruku.

8. WPŁYW DODATKU TLENKU OŁOWIOWEGO NA PARAMETRY WARSTWY MIEDZIOWEJ

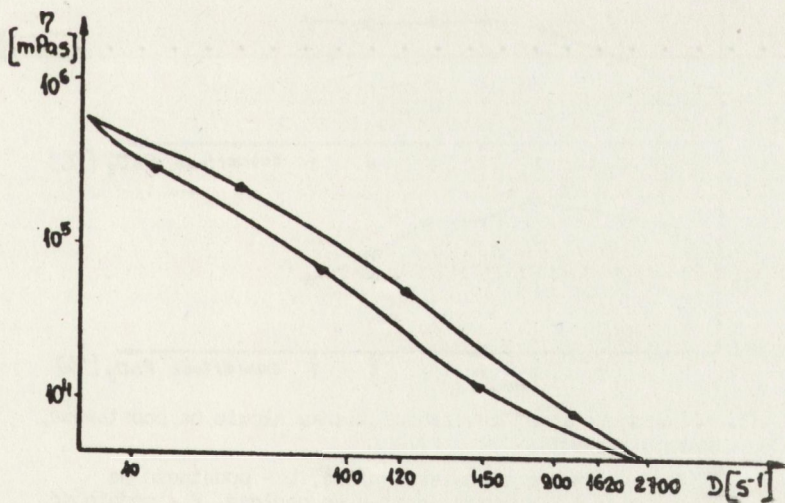
Ze względu na opisane w poprzednim rozdziale trudności związane z usunięciem części organicznych z warstwy podczas wypalania zastosowano dodatek w postaci tlenku ołowiwego PbO₂. Tlenek ten podczas wypalania rozkłada się uwalniając tlen:



Uwolniony w tej reakcji tlen ułatwia spalanie pozostałości organicznych. Przeprowadzono termiczną analizę różnicową tlenku ołowiwego. Wyniki przedstawiono na rys. 42.

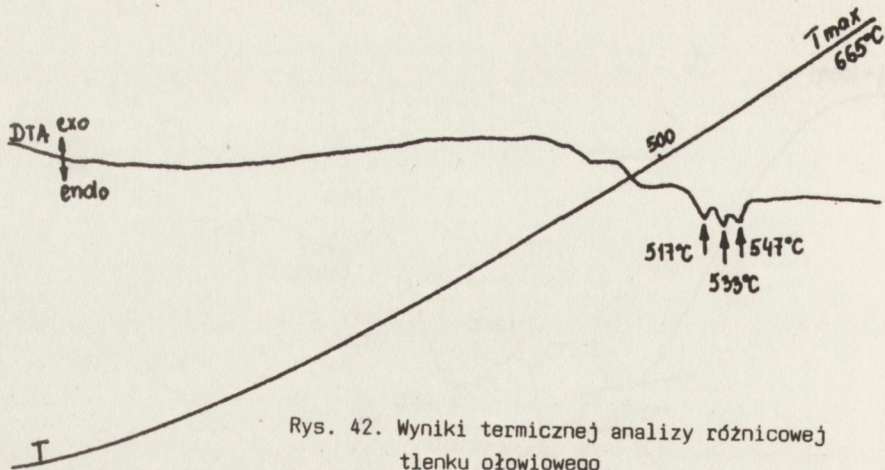


Rys. 40. Wyniki termicznej analizy różnicowej i analizy termograwimetrycznej nośnika K wykonanej w atmosferze argonu

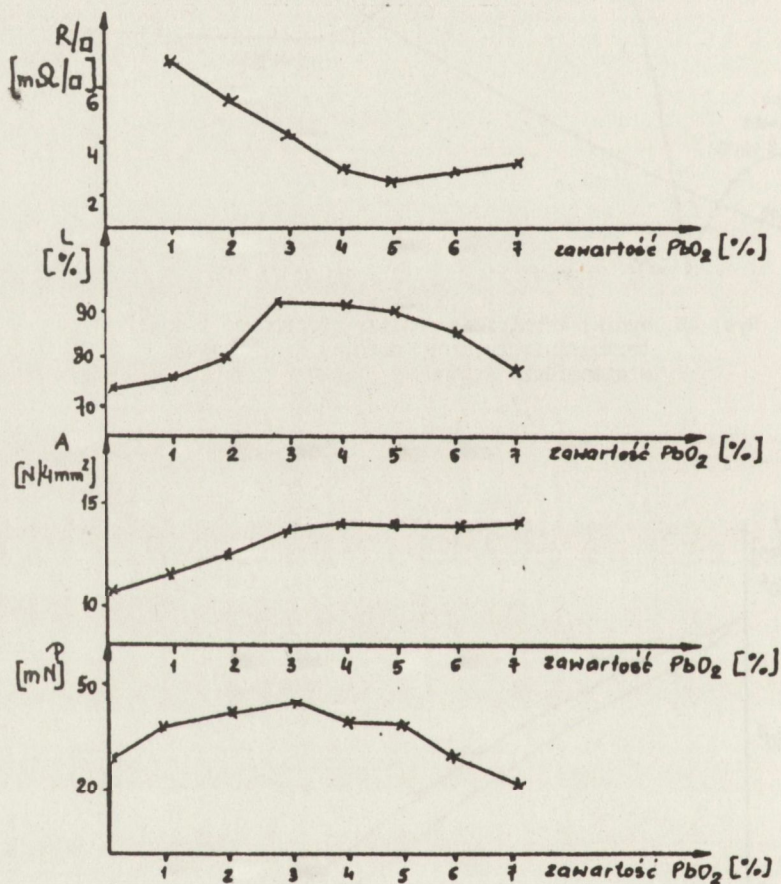


Rys. 41. Badanie wpływu szybkości ścinania na lepkość pasty

<http://rcin.org.pl>



Rys. 42. Wyniki termicznej analizy różnicowej tlenku ołowiu



Rys. 43. Wpływ procentowej zawartości tlenku ołowiu na podstawowe parametry warstwy.

R/□ - rezystancja powierzchniowa, L - podatność na lutowanie, A - adhezja warstwy do podłoża, P - podatność na montaż ultrakompresyjny

Rozkład tego tlenku zachodzi w temperaturze 360-610°C.

Wpływ zawartości tlenku ołowiu PbO_2 na parametry warstwy miedziowej przedstawia rys. 43. Obecność tego tlenku na poziomie do 5% w paście poprawia przewodnictwo warstwy, jej lutowność, adhezję do podłoża oraz podatność na montaż ultrakompresyjny. Natomiast przy większej ilości obserwuje się degradację parametrów warstwy, w szczególności adhezji i lutowności, co jest spowodowane zwiększoną zawartością fazy nieprzewodzącej w warstwie.

9. PODSTAWOWE PARAMETRY OPRACOWANEJ WARSTWY

W rozdziałach poprzednich pokazano wpływ rodzaju proszku miedzi, szkliwa i nośnika na procesy fizykochemiczne zachodzące podczas powstawania warstwy. Badania te pozwoliły na wybranie najlepszych składników do opracowywanej pasty miedziowej. W dalszych pracach określono za pomocą analizy wariancji dla podwójnej klasyfikacji krzyżowej z interakcją wpływ tych składników na podstawowe parametry użytkowe warstw: rezystancję powierzchniową, lutowność, adhezję warstwy do podłoża oraz podatność na montaż ultrakompresyjny.

Następnie, posługując się prostą metodą Monte Carlo, zoptymalizowano warunki wypalania warstwy miedziowej ze względu na szczytową temperaturę wypalania, całkowity czas wypalania oraz skład atmosfery, a przede wszystkim zawartość tlenu w azocie. Dalej, posługując się planem doświadczenia czynnikowego typu 2^3 , znaleziono optymalny skład pasty.

Powyższe badania doprowadziły do opracowania sprawnej technologii produkcji pasty miedziowej. Z pasty tej po nadrukowaniu jej na podłoża aluminowe i wypaleniu jej w warunkach uznanych za optymalne otrzymuje się warstwy przewodzące o zadawalających parametrach. W tabelicy VIII przedstawiono średnie wartości parametrów badanych warstw, odchylenia standardowe oraz przedziały ufności dla średnich.

Tablica VIII. Średnie wartości podstawowych parametrów warstw miedziowych

Nazwa parametru	Liczba pomiarów	Wartość średnia parametru	Odchylenie standardowe	Przedział ufności
Rezystancja powierzchniowa [m Ω /□]	100	2,48	0,133	2,41 2,55
Lutowność [%]	30	95	3,75	92,1 97,9
Adhezja [N/4 mm ²]	100	18,51	1,51	18,27 18,75
Podatność na mikromontaż [mN]	100	70	3,9	66,1 73,2
Wartość funkcji Y	-	496330	-	-

Podstawowym celem niniejszej pracy było opracowanie technologii pasty miedziowej zawierającej dostępne w kraju surowce. Zadanie to zrealizowano z powodzeniem. Powstała w ten sposób kompozycja jest pierwszą w kraju pastą przewodzącą, zawierającą metale pospolite, przeznaczoną do wytwarzania układów grubowarstwowych, wypalaną w atmosferze azotu. Jej parametry niewiele ustępują parametrom innych past tej klasy produkowanych na świecie (tablica IX).

Tablica IX. Porównanie opracowanej pasty miedziowej z pastami czołowych producentów światowych

Symbol pasty	Rezystancja powierzchniowa [mΩ/□]	Lutowność [%]	Adhezja warstwy do podłoża [N/4 mm ²]	Podatność na mikromontaż [mN]
Opracowana pasta	2,4	dobra	18,0	70
Pasta Du Pont DP9922	1,5	dobra	> 20	> 100
Pasta Du Pont DP9924	2,0	dobra	> 20	> 70
Pasta Remex 5811	2,0	dobra	20	> 70

Nowa pasta powinna znaleźć szerokie zastosowanie szczególnie przy wytwarzaniu wielowarstwowych mikroukładów hybrydowych i mikrofalowych układów scalonych. Zebrane przeze mnie doświadczenia pozwalają sądzić, że mikroukłady zawierające pasty miedziowe powinny być w porównaniu z dotychczas stosowanymi pastami z metalami szlachetnymi łatwiejsze w montażu, powinny charakteryzować się większym upakowaniem ścieżek o mniejszej rezystancji. Ponadto koszty wytwarzania tych mikroukładów powinny być mniejsze niż analogicznych, wykonanych z past zawierających metale szlachetne.

Opracowana pasta miedziowa jest pierwszym i najważniejszym członem wspomnianego na początku tzw. "copper system". Aby znalazła ona pełne zastosowanie przy wytwarzaniu mikroukładów hybrydowych jest konieczne opracowanie współpracujących z nią dalszych członów tego systemu, a mianowicie pasty dielektrycznej oraz rodziny past rezystywnych wypalanych w atmosferze azotu. I w tym kierunku powinny zmierzać dalsze badania.

Innym kierunkiem dalszych prac jest dążenie do zmodyfikowania pasty miedziowej, aby można ją było wypalać w 600°C. Wtedy mogłaby się ona stać członem tzw. systemu mieszanego, mianowicie ścieżki przewodzące byłyby miedziowe, wypalane w atmosferze azotu, natomiast rezystory i dielektryki po odpowiednim zabezpieczeniu ścieżek miedziowych byłyby wypalane w atmosferze powietrza.

BIBLIOGRAFIA

1. Hammer D.W., Briggers J.V.: Technologia układów scalonych grubowarstwowych, Warszawa: PWN 1976, s. 25-29
2. Jakubowska M.: Przewodzące warstwy miedziowe wypalane w atmosferze azotu, Materiały Elektroniczne, 1988, 62, s. 46-54
3. Norma MIL-STD-1313A z 8 XII 1976, s. 25-29
4. Du Pont, Copper Materials System, 1986
5. The risk, the reliability of copper thick-film technology, Hybrid Circuit Technology, April 1985, s. 19-23
6. Katalog firmy Du Pont de Nemours, 1988
7. Hybrid Circuit Technology, April 1985, s. 23
8. Proceedings of the European Hybrid Microelectronic Conference, Copenhagen, 18-20.05.1985, s. 221
9. Hybrid Circuit Technology, 1986, 9, s. 92
10. Patent USA 4.521.329
11. Patent USA 4.514.321
12. Patent USA 4.251.397
13. Achmatowicz S., Jakubowska M., Szczytko B.: Study on thick -film copper and aluminium conductors fired in the air atmosphere, Proceedings of the 7th and 8th Conferences of the International Society for Hybrid Microelectronics - Poland Chapter, Prace Naukowe ITE Politechniki Wrocławskiej, nr 34, s. 107-111
14. Achmatowicz S., Jakubowska M.: Application tests of conductive pastes based on copper and aluminium fired in the air atmosphere, Proceedings of the 9th and 10th Conference of the International Society for Hybrid Microelectronics - Poland Chapter, Prace Naukowe ITE Politechniki Wrocławskiej, nr 35, s. 98-103
15. Vermeirsch W. et al.: Comparative Study of Thick Film Cu-systems for Multilayer Hybrids, Proceedings of the 4th European Hybrid Microelectronic Conference, Copenhagen, Denmark. 18-20.05.1983, s. 219-230
16. Monnreya F. et al.: The Adhesion of Thick Film Copper Conductors, Proceedings of the 5th European Hybrid Microelectronic Conference, Stressa, Italy, 22-24.05.1985, s. 240-249
17. Liebfried W.: Wetting, Leaching and Adhesion of Copper Thick Film Multilayer Glasses, ibid. s. 413-422
18. Delen E. et al.: Practical Evaluation of a Cu Thick Film Multilayer System and Wire Bonding, on Cu Conductors, ibid, s. 19-25
19. Saile M., Vlaeminck R.: Copper Multilayer Structures. An Electrical and Analytical Evaluation, Hybrid Circuit Technology, 1986, 4, s. 37-41
20. Ihekata M. et al.: Multi-Chip Module Using Copper Thick Film, IMC 1984 Proceedings, Tokyo, 21-23.05.1984, s. 215-219
21. Needs C.: Base Metal Thick Film Materials. A Review of Their Technology and Applications, ibid, s. 94-101
22. Pikanten D., Cummings J., Speersshneider C.: Status of Copper Thick Film Hybrids, Solid State Technology, 1980, 10, s. 141-146
23. McIver Ch.: Flip TAB, Copper Thick Film Create the Micropackage, Electronics, 1982, 11, 3, s. 96-99
24. Koichi N. et al.: Multilayer Ceramic Circuit Board with a Copper Conductor, Advanced Ceramic Materials, 1987, 2(4), s. 832-835
25. Needs C.: The Accelerated Life Testing of Copper Thick Film Multilayer Material, The International Journal for Microelectronics, 1987, vol. 10, 2, s. 27-35

26. Val C., Pribat D., Cotto D.: Copper Dielectric Interactions: A Comprehensive Study, Proceedings of the 1980 Int. Microelectronics Symp., New York, s. 37-48
27. Baudry H., Monnraye M.: A Copper Compatible Low K Dielectric for Multilayer Application, *ibid*, s. 66-71
28. Patterson F.: A Copper Metallization and Low K Dielectric System for Thick Film Multilayers. Proceedings of the 1976 Int. Microel. Symp., Vancouver, s. 292-296
29. Kurzweil K., Franconville F.: Copper: A Superior Solution for Thick Film Multilayers?, Proceedings of the Int. Microel. Symp., October 1975, New York, s. 246-251
30. Hankey D., Goldman J., Patrick J.: Structure, Property, Relationships in Experimental Thick-Film Interfaces, Solid State Technology, September 1984, s. 268-273
31. Kubik E. et al.: An Evaluation of Gold and Aluminium Ultrasonic Wire Bonds to Copper Thick Film Conductors, International Journal for Hybrid Microelectronics, vol. 4, no 2, Oct. 1981, s. 299-302
32. Mitchel J. et al.: Copper Materials System for Microcircuitry: A Status Report, Electro-component Science and Technology, 1981, vol. 8, s. 145-150
33. Grier J.: A Copper Thick Film Metallization Paste, Proceedings of the 1976 Int. Microel. Symp., Vancouver, s. 249-256
34. Wood J.: Base Metal Conductor Pastes. A New Challenge for Precious Systems, *ibid*, s. 257-266
35. Schelhorn R.: Low Cost Manufacturing Techniques for Thick Film Microwave Circuits, Electronic Packaging and Production, January 1981, s. 83-95
36. Simpson J.: Non-Noble Thick Film Materials in Power Applications, Hybrid Circuit Technology, 1985, 1, s. 27-30
37. Grier J.: A Case for Copper Thick Film Paste, Electronic Packaging and Production, 1977, 6, s. 58-61
38. Patuelli E., Cote R.: Base Metal Thick Films for Large Area Hybrids, Circuits Manufacturing, 1983, 10, s. 36-42
39. Kubik E., Li T.: Thermal Shock and Temperature Cycling Effects on Solder Joints of Hermetic Chip Carriers Mounted on Copper Thick Films, International Journal for Hybrid Microelectronics, 1982, vol. 5, 2, s. 314-321
40. Inokuma T.: Several Options are Available in Productions Thick Film Conductors, J.E.E., 1983, 4, s. 53-56
41. Akiyama H. et al.: Copper, Silver and Bismuth Diffusing Phenomena into Cross-over Glass Thick Films, IMC 1984, Proceedings, Tokyo, 21-23.05.1984, s. 65-68
42. Hajduk E., Taschler D.: Atmosphere Control and Copper Thick Film Firing Process, Hybrid Circuit Technology, January 1986, s. 31-34
43. Kiss A.: The Effect of Oxygen Content in the Nitrogen Firing Atmosphere on the Properties of Copper Thick Film Conductors, IMC Proceedings, Tokyo, 24-26.05.1985
44. Ford D.: Copper Thick Films, Circuits Manufacturing, 1984, no 12, s. 36-44
45. Depre J. et al.: Processing of Thick Film Copper Materials in High Volume Production, International Journal for Hybrid Microelectronics, 1981, vol. 4, no 2, s. 79-83
46. Graves J.: Thick Film Conductor Materials - Production Qualification Requirements and Test Procedures, Proceedings of the 1977 Int. Microel. Symp., Baltimore, s. 155-161
47. Val Ch.: Thick Film Copper Multilayer Systems, Proceedings of the 1978 Int. Microel. Symp., Minneapolis 1978, s. 34-43
48. Hagerty L., Guzzo G.: Measurements of Furnace Atmospheres for Copper Thick Film Firing, The International Journal for Hybrid Microelectronics, 1978, vol. 10, no 1, s. 5-10
49. Hayduk E.: Nitrogen - Nitrous Oxide: A Reactive Atmosphere for Copper Thick Film Processing, *ibid*, 1987, vol. 10, no 4, s. 14-19

50. Chambre J. et al.: Soliderability Improvements on Large Copper Multilayer Substrates, Hybrid Circuit Technology, September 1986, s. 59-63
51. Ibid, vol. 3, no 5, 1986, s. 33
52. Ibid, vol. 3, no 9, 1986, s. 1
53. Ibid, vol. 3, no 6, 1986, s. 52
- 53a. Ibid, vol. 2, no 4, 1985, s. 38
54. Ibid, vol. 3, no 2, 1986, s. 51
55. Ibid, vol. 2, no 3, 1985, s. 73
56. Ibid, vol. 2, no 1, 1985, s. 27-30
57. BTU, Thick Film Firing Furnaces, Hybrid Seminar, Kraków, 1988, s. 3-24
58. Watkins-Johnson Company, Copper N₂ or Air Thick Film Firing, Hybrid Circuit Technology, 1988, vol. 4, no 13, s. 6-7
59. Corbett J.: Furnace Design and Atmosphere Conditions for Nitrogen-Fireable Thick Film Materials, Hybrid Circuit Technology, January 1989, s. 21-24
60. Patent USA 4.070.518
61. Kudo Y.: Intensity of Copper to Processing Conditions, IMC 1984 Proceedings, Tokyo, 21-23.05.1984, s. 69-71
62. Kuo Ch.: Adhesion of Thick Copper Conductors, The International Journal for Hybrid Microelectronics, 1981, vol. 4, no 4, s. 70-78
63. Vest R.: Materials Science of Thick Film Technology, Ceramic Bulletin, 1980, vol. 65, no 4, s. 631-636
64. Patent USA 4.251.397
65. Vest R.: Conduction Mechanism in Thick Film Microcircuits, Final Technical Report, December 1975
66. Licznarski B.: Conduction Mechanisms Identification in Thick Film Resistors, Proceedings of the 5th European Hybrid Microelectronic Conference, Stressa, Italy, 22-24.05.1985, s. 389-398
67. Licznarski B.: Percolation in Cermets, Materials Science, 1987, vol. III, no 3-4, s. 179-192
68. Hółodnik B.: Wytwarzanie i badanie własności termorezystywnych warstw grubych na bazie Ni-P. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska, 1982
69. Szymański D., Szczytko B.: Metody pomiaru parametrów aplikacyjnych past i warstw grubych, Prace ITME, 1982, zeszyt 4, cz. I., s. 20-26

1. Wstęp	4
2. Przegląd literatury	6
3. Charakterystyka procesów fizykochemicznych zachodzących podczas wytwarzania warstwy miedziovej	11
4. Warstwy testowe	13
5. Proszki miedzi	15
5.1. Preparatyka proszków miedzi	15
5.1.1. Otrzymywanie proszku A	16
5.1.2. Otrzymywanie proszku B	16
5.1.3. Otrzymywanie proszku C	16
5.1.4. Otrzymywanie proszku D	17
5.2. Podstawowe parametry badanych proszków miedzi	17
5.3. Wpływ rodzaju proszku na proces spiekania ziaren miedzi	18
5.4. Wpływ rodzaju proszku na tworzenie sieci przewodzącej	26
5.5. Wpływ rodzaju proszku na proces krystalizacji miedzi	26
5.6. Wybór najlepszego proszku do warstw miedziowych	26
6. Szkliva	27
6.1. Wpływ rodzaju szkliva na proces wytrącania się faz metalicznych podczas wypalania w azocie oraz zwilżania podłoża i miedzi przez szklivo	28
6.2. Charakterystyka procesu mięknięcia szkliva w warstwie miedziovej	31
6.3. Wpływ rodzaju szkliva na proces spiekania warstw miedziowych	36
6.4. Wpływ rodzaju szkliva na naprężenia powstałe w warstwie	36
6.5. Wpływ rodzaju szkliva na jego wnikanie w głąb warstwy	38
6.6. Wybór najlepszego szkliva do past miedziowych oraz wpływ jego ilości w paście na podstawowe parametry warstwy	38
7. Nośniki	41
7.1. Wpływ rodzaju żywicy na proces jej rozkładu i odparowania z warstwy	41
7.2. Badanie właściwości wybranego nośnika do past miedziowych	44
8. Wpływ dodatku tlenku ołowiovej na parametry warstwy miedziovej	44
9. Podstawowe parametry opracowanej warstwy	47
10. Podsumowanie	48
Bibliografia	49



<http://rcin.org.pl>