

Warstwy miedziowe wypalane w atmosferze azotu

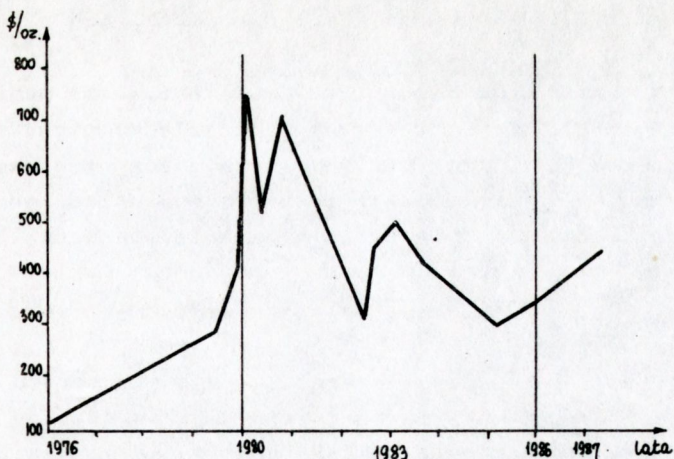
1. WSTĘP

Technologia grubowarstwowa jest szeroko stosowana do wytwarzania wielu podzespołów, np. mikroukładów, drabinek i chipów rezystorowych, trymerów i potencjometrów, kondensatorów, układów mikrofalowych, wyświetlaczy itp. Technologia ta wykorzystuje materiały zwane pastami elektronicznymi. Należą do nich pasty przewodzące, rezystywne, izolacyjne i rzadziej stosowane kondensatorowe, termistorowe itp. Pasty te nakłada się na podłoża sitodrukiem, suszy i wypala w atmosferze powietrza, w celu usunięcia pozostałości organicznej, spieczenia cząstek i spojenia warstwy z ceramiką.

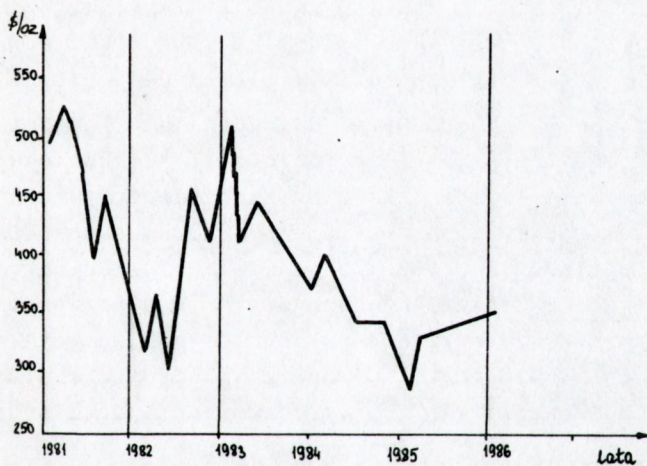
Pasty przewodzące zawierają zwykle metale szlachetne, takie jak złoto, platyna, pallad i srebro. Ponadto w pastach rezystywnych są zawarte najczęściej związki rutenu. Ceny tych metali ulegają stałemu wzrostowi oraz wykazują gwałtowne fluktuacje. Na rys. 1 przedstawiono wzrost cen złota w latach od 1976 do 1987, a na rys. 2 pokazano gwałtowność i częstotliwość zmian tych cen na przestrzeni lat 1981-1986, w ujęciu kwartalnym.

Niedogodność tych zjawisk jest oczywista, szczególnie widoczna w obrocie handlowym. Odczuwalny społecznie stał się również wzrost zapotrzebowania na metale szlachetne wraz z szybkim rozwojem techniki hybrydowej, tym bardziej, że "zamrożenie" użytego surowca jest długie, mierzone dziesiątkami lat.

Taki stan rzeczy spowodował, iż na przełomie lat 70. i 80. rozpoczęto poszukiwania materiałów, które pozwoliłyby wyeliminować metale szlachetne, chociażby częściowo. Jednocześnie przełamywanie nieprzejednanego dotąd poglądu, odczuwanego do dzisiaj, iż metale pospolite nie stwarzają żadnych szans na uzyskanie stabilnych układów grubowarstwowych. Pokusa zastąpienia złota, na przykład miedzią, okazała się tak silna, że przełamała wcześniej nawiązane uprzedzenia.



Rys. 1. Wahania cen złota w latach 1976-1987



Rys. 2. Wahania cen złota w latach 1981-1986 w ujęciu kwartalnym

W wyniku prowadzonych prac zaczęła powstawać grupa materiałów określana w literaturze anglosaskiej mianem "copper system", a technologia - "copper technology" [1].

2. PROBLEMY ZWIĄZANE Z TECHNOLOGIĄ MIEDZIOWĄ

Znaczne powinowactwo miedzi z tlenem, jej skłonność do tworzenia się tlenków, szczególnie w wyższych temperaturach, jest powszechnie znana. Oznacza to, iż konieczna do wytwarzania właściwej warstwy obróbka termiczna musi przebiegać w atmosferze beztlenowej. Ze względów ekonomicznych wykorzystuje się do tego celu azot.

Wytworzenie mikroukładu z udziałem pasty miedziowej wymaga stosowania past izolacyjnych i rezystywnych, które z konieczności muszą być wypalane w tych samych warunkach. Przy wypalaniu past według dotychczas stosowanego systemu, na osnowie metali szlachetnych, obecność tlenu spełniała ważną, dobroczynną rolę polegającą na usuwaniu substancji organicznych i chronieniu związków rutenu przed redukcją. Potrzeba stosowania odmiennych warunków wypalania spowodowała szereg nowych problemów.

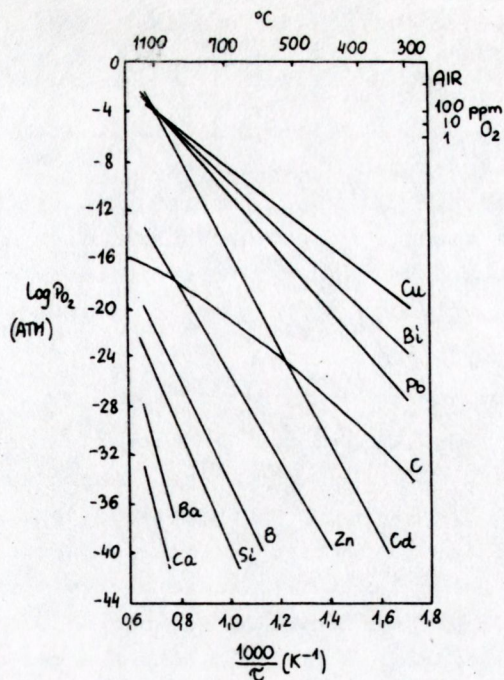
2.1. Pasty przewodzące

Miedziowe ścieżki przewodzące charakteryzują się bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym, dobrze lutują się, są odporne na ługowanie lutowiem, dają możliwość stosowania montażu termo- i ultrakompresyjnego, nie ulegają migracji elektrolitycznej. Ich wadą jest zdolność do utleniania się, szczególnie w podwyższonych temperaturach.

Typowe nośniki stosowane w pastach z metali szlachetnych są oparte na żywicach celulozowych. Dzięki udziałowi powietrza w procesie wypalania są one usuwane z warstwy poprzez utlenienie do tlenku węgla, CO lub dwutlenku węgla, CO₂ i wydmuchiwane z pieca. Wypalenie warstw miedziowych w atmosferze beztlenowej wyklucza taki mechanizm usuwania pozostałości organicznych. Stąd powstała konieczność wprowadzenia nowego rodzaju żywic, które rozłożą się całkowicie, najlepiej przez depolimeryzację, w stosunkowo niskich temperaturach, a łatwo lotne cząstki zostaną wydmuchane z pieca zanim dostaną się do najgorętszych stref w piecu. Zwykle stosuje się tu żywice akrylowe [2].

Innym problemem, z którym borykają się producenci past jest łatwość utleniania się proszku miedzi stosowanego do omawianych kompozycji. Proszek ten powinien być przechowywany w suchej i obojętnej atmosferze. Nadmierne utlenienie się tego proszku pociąga za sobą wzrost rezystancji i spadek adhezji warstwy miedziowej [3].

Niski poziom tlenu w czasie wypalania warstwy miedziowej powoduje, iż pojawia się problem doboru odpowiednich szkliv. W pastach z metali szlachetnych bardzo dogodnie jest szklivo ołowiu-borowo-krzemowe. Ważnym modyfikatorem szkliva, poprawiającym lutowność warstw jest trójtlenek bizmutu, Bi₂O₃. Z wykresu stabilności faz wynika, że w warunkach koniecznych do wypalania warstwy miedziowej tlenek ołowiu, PbO, który jest głównym składnikiem dotychczas stosowanych szkliv i trójtlenek bizmutu powinny być trwałe (rys. 3). Jednak w praktyce obserwuje się tworzenie w warstwie metalicznego ołowiu i bizmutu. Spowodowane jest to reakcją tych tlenków z węglem i tlenkiem węgla obecnym w warstwie. Przy bardzo niskim cząstkowym ciśnieniu tlenu szybkość utleniania ołowiu i bizmutu jest mała, dlatego też metale te nie wracają do postaci tlenku w warunkach prowadzenia procesu. Powstałe w warstwie wtrącenia metali takich jak Pb, Bi przyczyniają się



Rys. 3. Diagram stabilności faz

do pogorszenia jej spiekalności oraz parametrów elektrycznych i przy-
czepności do podłoża. Uzyskanie szkliwa, które w warunkach wypalania
byłoby trwałe, stanowi ważny krok w rozwiązywaniu problemów past miedziowych.

2.2. Pasty izolacyjne

Głównym przeznaczeniem past izolacyjnych w układach grubowarstwowych jest rozdzielenie krzyżujących się ścieżek przewodzących. Ponadto mogą one stanowić zabezpieczenie warstwy przewodzącej, barierę lutowaniczą itp. Przy opracowywaniu tych materiałów istnieją dwa zasadnicze problemy [1].

Pierwszy wynika ze specyfiki rozkładu substancji organicznych w atmosferze azotu. Istnieje znaczne prawdopodobieństwo pozostania w warstwie miedzianej niewielkich ich ilości, które przy powtórny wypalaniu spowodują wytwarzanie gazów. Wydzielający się gaz może utworzyć pęcherze w warstwie izolacyjnej i mieć ujemny wpływ na adhezję warstwy miedzianej do podłoża. Żeby temu zapobiec odwołano się do wybiegu polegającego na wytworzeniu niezbyt szczelnej, nieco porowatej warstwy izolacyjnej. Pociąga to za sobą niebezpieczeństwo występowania zwarców na skrzyżowaniach ścieżek przewodzących. Poprawa niezawodności układów produkowanych przy wykorzystaniu technologii miedzianej wymaga dysponowania pastami izolacyjnymi dającymi warstwy o wysokiej szczel-

ności. Usiłowania uzyskania takich warstw polegają na poszukiwaniu żywic o dogodniejszych charakterystykach termicznych, bądź doskonaleniu procesu wypalania [2].

Drugi problem, również związany z procesem wypalania w atmosferze beztlenowej, charakteryzującej się zdolnością do redukcji, to znalezienie materiału izolacyjnego, który nie ulega rozkładowi i reakcjom z miedzią w tych warunkach. Warstwy izolacyjne pozbawione tych cech powodują degradację parametrów elektrycznych warstw miedziowych i wpływają ujemnie na ich przyczepność do podłoża.

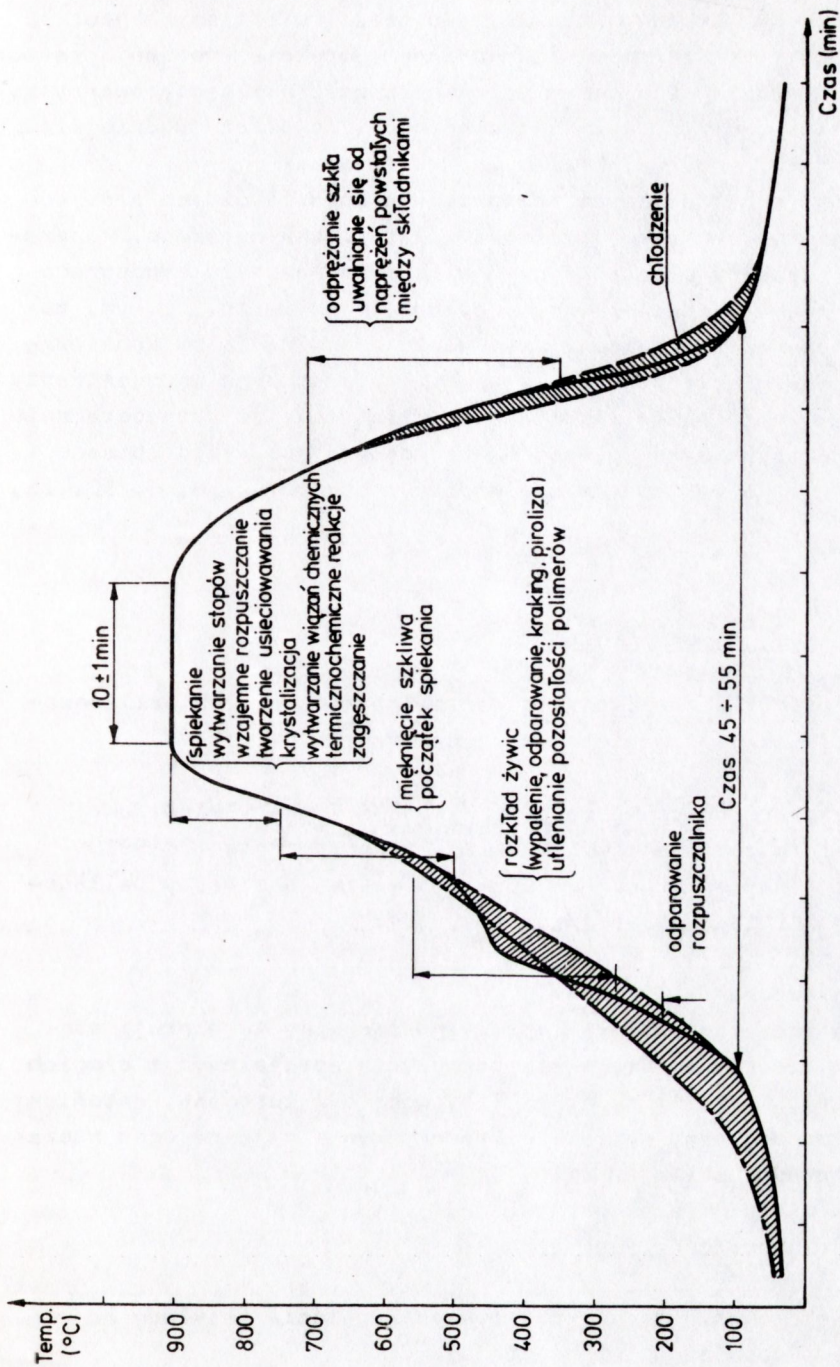
2.3. Pasty rezystywne

Najsłabiej jest zaawansowany rozwój past rezystywnych. Wprawdzie czołowe firmy produkują je wykorzystując sześcioborek lantanu LaB_6 i tlenek cyny, domieszkowany jonami talu [4, 5], jednak nie reprezentują one poziomu past rezystywnych wypalanych w atmosferze powietrza. Według Cox'a [1] istnieją trzy przyczyny takiego stanu rzeczy. Po pierwsze, nie opracowano dotychczas materiału pozwalającego uzyskać pasty o szerokim zakresie rezystancji. Stosowanie odrębnych substancji dla uzyskania niskich (LaB_6) i wysokich (SnO_2) rezystancji stwarza wiele niedogodności i uważane jest przez wielu za półśrodek. Po drugie, istnieją trudności z opracowaniem szkliv, które pozwoliłyby na otrzymanie stabilnych warstw rezystywnych, jednocześnie spełniających warunek odporności na wypalanie w atmosferze beztlenowej. Po trzecie, wybór modyfikatorów temperaturowego współczynnika rezystancji jest znacznie bardziej ograniczony w porównaniu z pastami na osnowie związków rutenu.

2.4. Obróbka termiczna past miedziowych

Bardzo ważnym i trudnym zagadnieniem przy zastosowaniu past miedziowych w technologii grubowarstwowej jest wypalanie warstw. Wspomniana podatność miedzi na utlenianie stwarza konieczność stosowania atmosfery beztlenowej podczas wypalania warstw miedziowych. Stosowanemu do tego celu azotowi stawia się wymaganie wysokiej czystości. Literatura poświęca temu wiele miejsca.

Hajduk i Taschler [6], Kiss [7], Fisher [3] stwierdzili bardzo silny wpływ poziomu tlenu w azocie w czasie wypalania na parametry uzyskanych warstw miedziowych. Za optymalną zawartość tlenu uznają oni 2+20 ppm. Większa ilość niż 10 ppm powoduje utratę lutowności warstwy. Natomiast spadek zawartości tlenu poniżej 1 ppm powoduje degradację adhezji warstwy do podłoża oraz wzrost jej rezystancji wskutek pozostawiania w warstwie zwęglonych resztek nośnika. Konieczność tak ścisłego przestrzegania składu atmosfery w piecu zobowiązuje do stałej kontroli poziomu tlenu w azocie.



Rys. 4. Typowy profil wypału warstw miedziowych

Ci sami autorzy podkreślają również ważkość innego parametru wypalania warstw, a mianowicie odpowiedniego i powtarzalnego profilu temperatury w piecu. Typowy profil wypału warstw miedziowych jest przedstawiony na rys. 4. Procesy zachodzące w trakcie wypalania warstw miedziowych są bardziej złożone w porównaniu ze zjawiskami towarzyszącymi powstawaniu warstw z metali szlachetnych. Stąd też trudniejsze jest uzyskanie ich powtarzalności.

Należy przestrzegać stałości temperatur w poszczególnych strefach pieca, stałego przesuwu taśmy, równomiernego przepływu azotu. Wskazaniem jest, aby piece do wypalania warstw miedziowych były wyposażone w analizatory tlenu, związków węgla, chloru, siarki itp., z tym, że śledzenie poziomu tlenu w azocie jest konieczne. Specjalne konstrukcje pieców powodują taką cyrkulację gazu, która sprzyja wydmuchiowaniu produktów rozkładu związków organicznych, zapobiegając przedostawaniu się ich do gorętszych stref pieca. Piece spełniające wyżej opisane wymagania oferuje kilku znanych na świecie producentów [8, 9, 10, 11, 12, 13].

ZALETY I WADY TECHNOLOGII MIEDZIOWEJ

Warstwy miedziowe w porównaniu z warstwami złotymi lub palladowo-srebrowymi mają zarówno wiele zalet jak i wad.

Do zalet należą:

- bardzo dobre przewodnictwo (warstwy wykonane z pasty miedziowej DP 9153 wykazują rezystancję $1,2 \text{ m}\Omega/\square$, z pasty złotej DP 9910 - $3 \text{ m}\Omega/\square$, z pasty srebrowej DP 6160 $1,5 \text{ m}\Omega/\square$, a z pasty palladowo-srebrowej DP 6134 - $18 \text{ m}\Omega/\square$, [4]),
- dobra lutowność,
- odporność na ługowanie lutowaniem,
- podatność na połączenia ultrakompresyjne (warstwy Au montują się mikrodrutami, lecz nie lutują się bez użycia specjalnych i drogich lutowi; warstwy AuPt, AgPd, AgPt, itp. mogą być lutowane, natomiast stwarzają trudność przy montażu mikrodrutowym i mają na ogół niezadawalające przewodnictwo),
- odporność na migrację elektrolityczną,
- stałe i umiarkowane ceny.

Wadami są:

- konieczność stosowania dosyć kosztownego wypalania (nakłady na azot i piece o specjalnym wyposażeniu),
- podatność warstw miedziowych na utlenianie,
- niedostateczna szczelność warstw dielektrycznych współpracujących z warstwami miedziowymi (powoduje to dyfuzję miedzi w warstwę dielektryczną i obniża niezawodność układów),

- brak szerszego wyboru past rezystywnych współpracujących z pastami miedziowymi, takiego jaki został stworzony dla past z metali szlachetnych.

Akiyama [14] porównał układy wykonane przy użyciu past miedziowych, złotych i palladowo-srebranych oraz odpowiednich past dielektrycznych. Układy te poddano próbom klimatycznym i starzeniowym. Z porównania tego autor wyciągnął następujące wnioski:

- ujemnie oceniono układy z past palladowo-srebranych ze względu na niestabilność i znaczną migrację srebra w głąb warstwy dielektrycznej,
- układy z past złotych charakteryzowały się największą niezawodnością,
- układy z past miedziowych charakteryzowały się gorszą od układów złotych niezawodnością, ale wystarczająco dobrą dla wielu zastosowań; znamiennej cechą tych układów było to, że koszt ich wytwarzania stanowił jedną trzecią kosztu układów angażujących pasty złote.

Powyższe omówienie obrazuje miejsce technologii miedziowej w technice grubowarstwowej. Z pewnością pasty miedziowe nie wyeliminują całkowicie past złotych, ale z biegiem czasu zyskują one na znaczeniu.

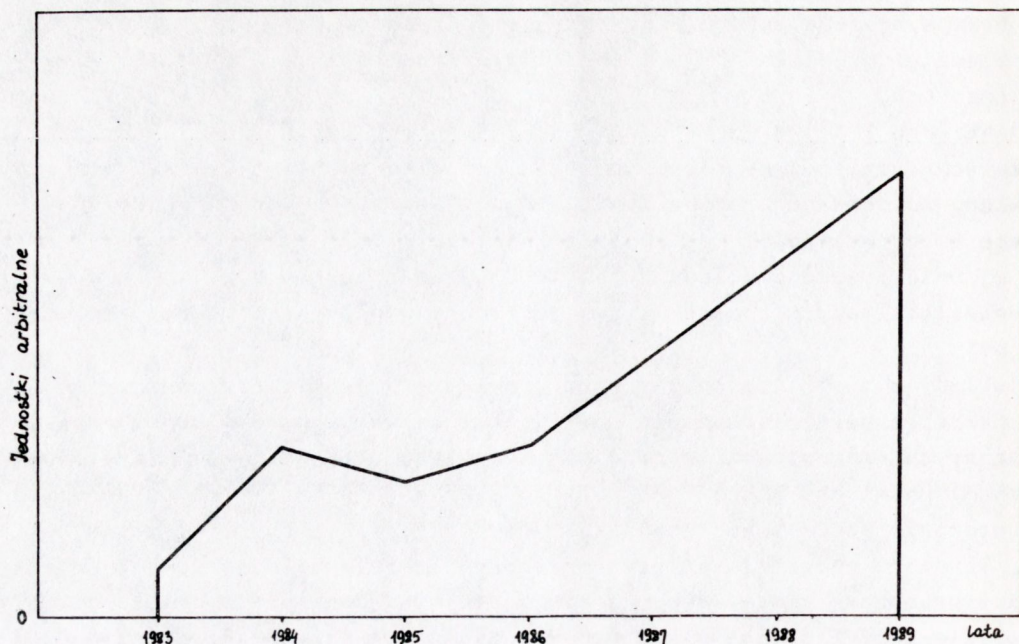
PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII MIEDZIOWEJ

Od początku lat 80. technologia miedziowa znajduje coraz szersze zastosowanie. Oto kilka cytowanych w literaturze przykładów.

Vermeirsch [15], Delen [16] zastosowali pasty do układów wielowarstwowych o podwyższonej gęstości upakowania. Björklund i Olofsson [17] użyli past miedziowych do układów o dużej powierzchni. Pistre [18] wykorzystał je do układów mikrofalowych, a Simpson [13] do wytwarzania podzespołów mocy.

Firma Du Pont podaje [4], że główne zastosowanie warstw miedziowych obserwuje się w systemach mikrofalowych, w MLI i w podzespołach mocy.

W kwietniu 1985 roku Hybrid Circuit Technology [19] opublikował treść dyskusji przedstawicieli czołowych firm produkujących pasty elektroniczne i układy grubowarstwowe. Uczestnicy tej dyskusji wyrazili pogląd, że technologia miedziowa będzie coraz bardziej wypierała stosowaną dotychczas technologię opartą na metalach szlachetnych. Po pokonaniu początkowych trudności materiałowych i związanych z wyposażeniem przemysłu w odpowiednią aparaturę do obróbki termicznej warstw miedziowych, przewidywania te zaczęły się spełniać. Ilustracją rozwoju technologii miedziowej jest prognoza firmy Du Pont [4] przedstawiona na rys. 5.



Rys. 5. Zużycie systemu miedziowego w latach 1983-1989 wg Du Pont'a

PERSPEKTYWY ROZWOJU PAST MIEDZIOWYCH W KRAJU

W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych prace nad pastami miedziowymi trwają od 1984 roku. Badania rozpoczęto od past wypalanych w powietrzu. Rezultatem było opracowanie kompozycji miedziowej, która wypalana w 600°C daje warstwy o rezystancji 15 mΩ/■ [20, 21].

Kontynuując tę tematykę podjęto prace nad pastą miedziową wypalaną w atmosferze azotu. Opracowano metodę przygotowywania proszków miedzi, skład i sposób otrzymywania szkliv, które nie wprowadzają wtrąceń metalicznych do warstwy, a także dobrano odpowiednie nośniki z materiałów produkcji krajowej. Warstwy wykonane z tej pasty, wypalane na podłożach alundowych w temperaturze 900°C w atmosferze azotu o zawartości tlenu 5 ppm, charakteryzują się niską rezystancją (3 mΩ/■), dobrą lutownością lutowiami SnPb, zadowalającą adhezję i podatnością na montaż ultrakompresyjny [22]. Obecnie są prowadzone prace zmierzające do optymalizacji parametrów eksploatacyjnych tych warstw. Wykorzystuje się w tym celu piec firmy BTU, typ QA-41-654, wyposażony w analizator tlenu i mikser, pozwalający na kontrolowane domieszkowanie tlenu do azotu.

LITERATURA

1. Cox J. J. Jr., Copper Thick Film Materials, A perspective, Solid State Technology, October 1980, str. 150-152
2. Vest R. W., Materials Science of Thick Film Technology, Ceramic Bulletin, vol. 85, no 4 (1980), str. 631-637
3. Fisher C., Copper Technology, A Decade of Development Hybrid Circuit Technology, September 1986, str. 37-40
4. Du Pont, Copper Materials System, 1987
5. Donhue P. C., et al., Nitrogen Fireable Resistors Emerging Technology for Thick Film Hybrids - Part 1, *ibid.*, February 1988, str. 11-14
6. Hajduk E. A., Jr., Taschler D. R., Atmosphere Control and the Copper Thick Film Firing Process, *ibid.*, January 1986, str. 31-34
7. Kiss A. E., The Effect of Oxygen Content in the Nitrogen Firing Atmosphere on the Properties of Copper Thick Film Conductors, IMC Proceedings, Tokyo, 24-26 May 1982, str. 56-57
8. Hybrid Circuits Technology, May 1986, str. 33
9. *ibid.*, September 1986, str. 1
10. *ibid.*, June 1986, str. 52
11. *ibid.*, February 1986, str. 51
12. *ibid.*, March 1985, str. 73
13. Simpson J. R., Non-Noble Thick Film Materials in Power Application, *ibid.*, January 1983, str. 27-30
14. Akiyama H., et al., Copper, Silver and Bismuth Diffusing Phenomena into Cross-over Glass Thick Films, IMC 1984 Proceeding Tokyo, 21-23 May 1984, str. 65-68
15. Vermeirsch W., et al., Comparative Study of Thick Film Cu-systems for Multilayer Hybrids, Proceedings of 4-th European Hybrid Electronic Conference, Copenhagen, 18-20 May 1983, str. 219-230.
16. Delen J. H., et al., Practical Evaluation of Cu Thick Film Multilayer System and Wire Bonding on Cu Conductors, *ibid.*, str. 19-25
17. Bjorklund G., Olofsson L. A., Thick Film Hybrid Modules in Copper Technology, *ibid.*, str. 259-266
18. Pistre J. D., et al., The Use of Screen Printed Copper for S and X-bond Circuits, Stressa Italy, 22-24 May 1985, str. 162-163
19. The Risk, the Reliability of Copper Thick Film Techn., Hybrid Circuit Technology, April 1985, str. 19-23
20. Achmatowicz S., Jakubowska M., Szczytko B., Study on thick-film copper and aluminium conductors fired in the air atmosphere, Proceedings of the 7-th and 8-th Conferences of ISHM - Poland Chapter, Wrocław 1986, str. 107-111
21. Achmatowicz S., Jakubowska M., Application tests of conductive pastes based on copper and aluminium fired in the air atmosphere, Proceedings of the 9-th and 10-th Conferences of the ISHM - Poland Chapter, Wrocław 1987
22. Jakubowska M. i inni, Opracowanie pasty miedziowej wypalanej w atmosferze azotu, Sprawozdanie ITME, 1987

(Tekst dostarczono 1988.05.31)