

## **Warstwy miedziowe wypalane w atmosferze azotu. Badania aplikacyjne**

### **1. WSTĘP**

Używane do tej pory w technologii grubowarstwowej pasty przewodzące zawierały metale szlachetne, takie jak złoto, platynę, pallad i srebro. Ze względu na wysoką i niestabilną cenę tych materiałów na świecie, w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych podjęto prace nad opracowaniem pasty, w której fazą przewodzącą byłaby miedź. Pasta ta zastąpiłaby pasty złote, palladowe, itp. Problemy związane z opracowaniem tej pasty i zastosowaniem jej do układów grubowarstwowych zostały przedstawione w artykule "Warstwy miedziowe wypalane w atmosferze azotu", Materiały Elektroniczne nr 2, 1988 [1].

Nowo opracowana w IIME pasta miedziana P-801 ma w stosunku do dotychczas stosowanych past bardzo dobre przewodnictwo, lepsze niż pasty złote czy palladowo-srebrne, wysoką odporność na migrację elektrolityczną, ograniczającą powstawanie zwarców w gęsto upakowanych układach. Charakteryzuje się ona dobrą lutownością i odpornością na ługowanie lutowami miękkimi oraz możliwością stosowania montażu ultrakompresyjnego. Stanowi to dużą zaletę przy montażu mikroukładów.

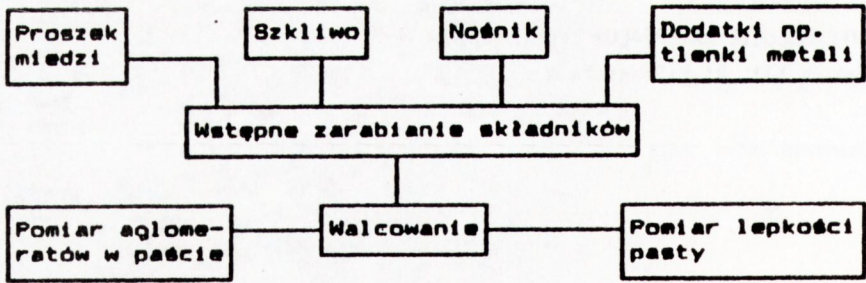
Wadą past miedzianych jest konieczność wypalania ich w atmosferze azotu zawierającą stale kontrolowaną ilość tlenu na poziomie kilku ppm. Otrzymywane warstwy ulegają utlenianiu w warunkach otoczenia. Wskazane jest więc zabezpieczenie ich szklivem ochronnym.

### **2. PRZYGOTOWANIE WARSTW MIEDZIOWYCH**

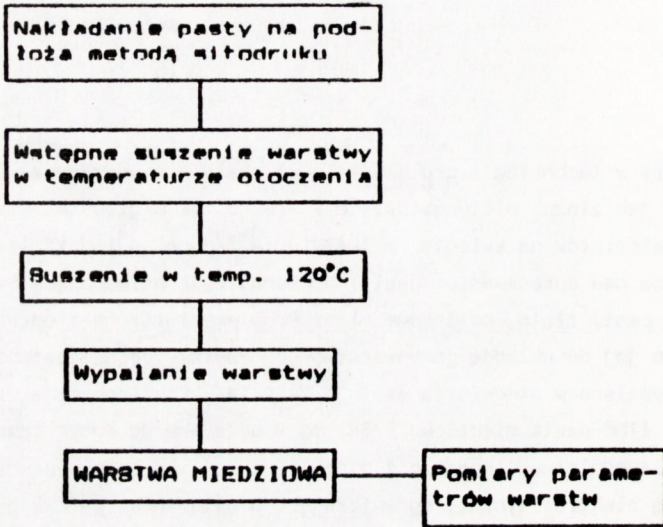
Na rys. 1 i 2 przedstawiono schemat blokowy otrzymywania past i warstw miedzianych.

Składniki pasty zarabiano wstępnie celem ich wymieszania oraz zwilżenia ziaren proszku i szkliva nośnikiem. Pastę walcowano na młynach trójwalcowych do uzyskania aglomeratów poniżej 30  $\mu\text{m}$ .

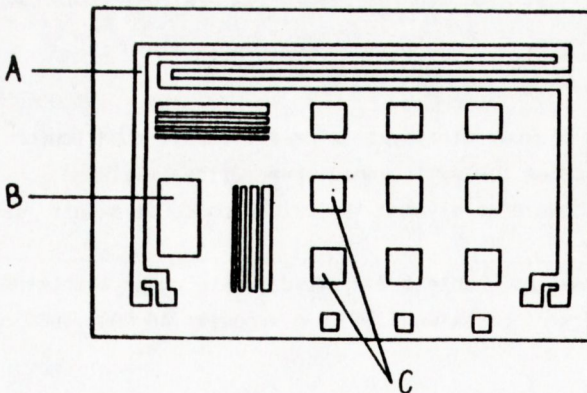
Lepkość pasty mierzono wiskozymetrem typu Rheotest 2 w układzie stożek-płytką (stożek K2), przy szybkości ścinania  $16.67 \text{ s}^{-1}$ . Uzyskiwana lepkość wynosiła  $40\ 000 \pm 5000 \text{ cP}$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .



Rys. 1. Schemat wytwarzania pasty



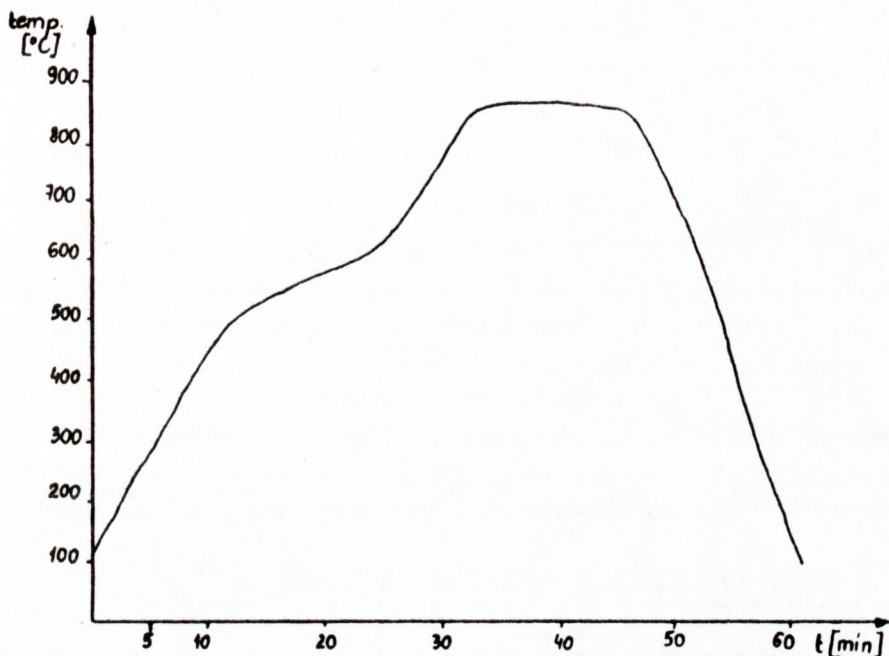
Rys. 2. Schemat wytwarzania warstw miedzianych



Rys. 3. Wzór testowy do badania podstawowych parametrów warstw miedzianych. A - ścieżka do badania rezystancji powierzchniowej, B - pole do badania lutowności, C - pola do badania adhezji warstwy do podłoża

Pasty nakładano metodą sitodruku na podłoże alundowe o zawartości 96%  $Al_2O_3$ . Szybkość przesuwu rakli wynosiła 10 cm/s, zaś odległość siatki od podłoża 0.7 mm. Używano siatek stalowych o gęstości 200 mesh. Stosowany wzór testowy przedstawiono na rys. 3.

Wyrównanie warstwy osiągnęto pozostawiając je przez 10 minut w temperaturze otoczenia. Następnie suszono je w suszarce taśmowej, promiennikowej w temperaturze 120°C. Warstwy wypalano w temperaturze 900°C, w piecu taśmowym, sześciostrefowym BTU QA 41-654, zasilanym azotem i wyposażonym w dozownik powietrza. Stosowany profil temperatury przedstawiono na rys. 4. Zawartość tlenu w atmosferze azotu wynosiła poniżej 5 ppm.



Rys. 4. Profil temperatury podczas wypalania warstw miedzianych

### 3. BADANIA APLIKACYJNE WARSTW MIEDZIANYCH

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi przewodzące warstwy grube są: rezystancja powierzchniowa, zwilżalność lutowiem, adhezja warstwy do podłoża oraz podatność na montaż ultrakompresyjny.

Rezystancję powierzchniową badanych warstw określono mierząc rezystancję ścieżki A (rys. 3), a następnie dzieląc przez ilość kwadratów.

Zwilżalność lutowiem badano zanurzając testowane płytki na 3 s w lutowiu LC64S1 o temperaturze 225°C i mierząc stopień pokrycia pola B. Stosowanym topnikiem był 30-procentowy roztwór kalafonii w alkoholu etylowym.

Adhezję warstwy do podłoża określano mierząc siłę potrzebną do oderwania pod kątem 90° uprzednio przylutowanej końcówki [6]. Pole powierzchni obszarów C, do których przylutowano końcówki, wynosiło 4 mm<sup>2</sup>.

Podatność na mikromontaż mierzono wykonując połączenia warstwy z drutem aluminiowym (1% Si) o średnicy 25 μm, następnie mierząc wytrzymałość tych złączy na zrywanie.

Wartości opisanych wyżej parametrów przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Średnie wartości podstawowych parametrów warstw miedziowych

Nazwa parametru	Liczba pomiarów	Wartość średnia parametru	Odchylenie standardowe
Rezystancja powierzchniowa [ $m\Omega/\square$ ]	100	2.48	0.133
Lutowność [%]	30	95	3.75
Adhezja [ $N/4\text{ mm}^2$ ]	100	18.51	1.51
Podatność na mikromontaż [mN]	100	70	3.9

Pełniejsza ocena przydatności opracowanej pasty miedziowej wymagała rozszerzenia zakresu badań ich właściwości. Wybrano najistotniejsze parametry decydujące o przydatności tych past do wytwarzania mikroukładów hybrydowych.

Występowanie migracji jonów danego metalu pod wpływem działania wilgoci i stałego pola elektrycznego, stanowi poważną wadę wytwarzanych warstw przewodzących. Zjawisko to jest szczególnie dolegliwe w przypadku warstw zawierających srebro. Określając migrację jonową ścieżek wykonanych z pasty miedziowej, przeprowadzono porównanie z warstwami srebrowymi.

Badano czas zwarcia elektrod odległych od siebie o 0.5 mm.

Między elektrodami umieszczono kroplę wody destylowanej i przyłożono do nich napięcie stałe. Elektrody te wykonano z pasty miedziowej, srebrowej i palladowo-srebrowej. Czas wystąpienia zwarcia ścieżek miedziowych jest co najmniej o rząd wielkości większy w porównaniu ze ścieżkami srebrowymi lub palladowo-srebrowymi, co świadczy o dużo większej odporności warstwy miedziowej na migrację pod wpływem działania wilgoci i pola elektrycznego. Jest to zapewne spowodowane zdolnością do pasywacji ziaren miedzi. Odporność na migrację warstw miedziowych stanowi istotną zaletę umożliwiającą szersze ich zastosowanie w układach wielowarstwowych o dużej gęstości upakowania.

Zaletą warstw miedziowych jest ponadto ich dobra zwilżalność lutowiami cynowo-ołowiowymi i odporność na rozpuszczanie w lutowiu (tzw. ługowanie lutowiem). Obie te cechy stanowią o dobrej lutowności warstw miedziowych. Płytki z nałożonymi warstwami miedziowymi zanurzano na przeciąg 5 s w lutowiu LC6451 ogrzanym do temperatury 225°C. Przed każdym zanurzeniem warstwę pokrywano topnikiem, a po wyjęciu z lutowia myto w acetonie i oceniano pod mikroskopem pokrycie warstwy lutowiem. Nawet po 6 zanurzeniach warstwy miedziowe nie wykazywały objawów rozpuszczania się w lutowiu. Świadczy to o ich dobrej odporności na ługowanie lutowiem, co w połączeniu z dobrą zwilżalnością lutowiem predestynuje je do montażu lutowiami miękkimi.

Warstwy miedziowe są również podatne na montaż termokompresyjny. Zastosowano tu łatwy do zaadoptowania do połączeń tasiemkowych proces zgrzewania mikroszczelinowego.

Jest on stosowany w układach mikrofalowych z uwagi na minimalizację ich indukcyjności. Przy wykonywaniu połączeń stosowano taśmę złotą o szerokości 200  $\mu\text{m}$  i grubości 50  $\mu\text{m}$ . Na miedziowych warstwach wykonano połączenia testowe do oceny podatności pasty miedziowej na ten rodzaj montażu. Połączenia takie poddano próbie wytrzymałości na odrywanie i wyniki zamieszczono w tabelicy 2. Wytrzymałość połączenia badano metodą odrywania, a miarą jego wytrzymałości była siła odrywająca. Dla porównania zamieszczono analogiczne wyniki badań warstw złotych otrzymanych z pasty P-301 produkcji ITME. Połączenia warstw miedziowych charakteryzowały się dobrą wytrzymałością, ponieważ większość uszkodzeń w próbie odrywania spowodowana była zerwaniem taśmy, a nie samego połączenia.

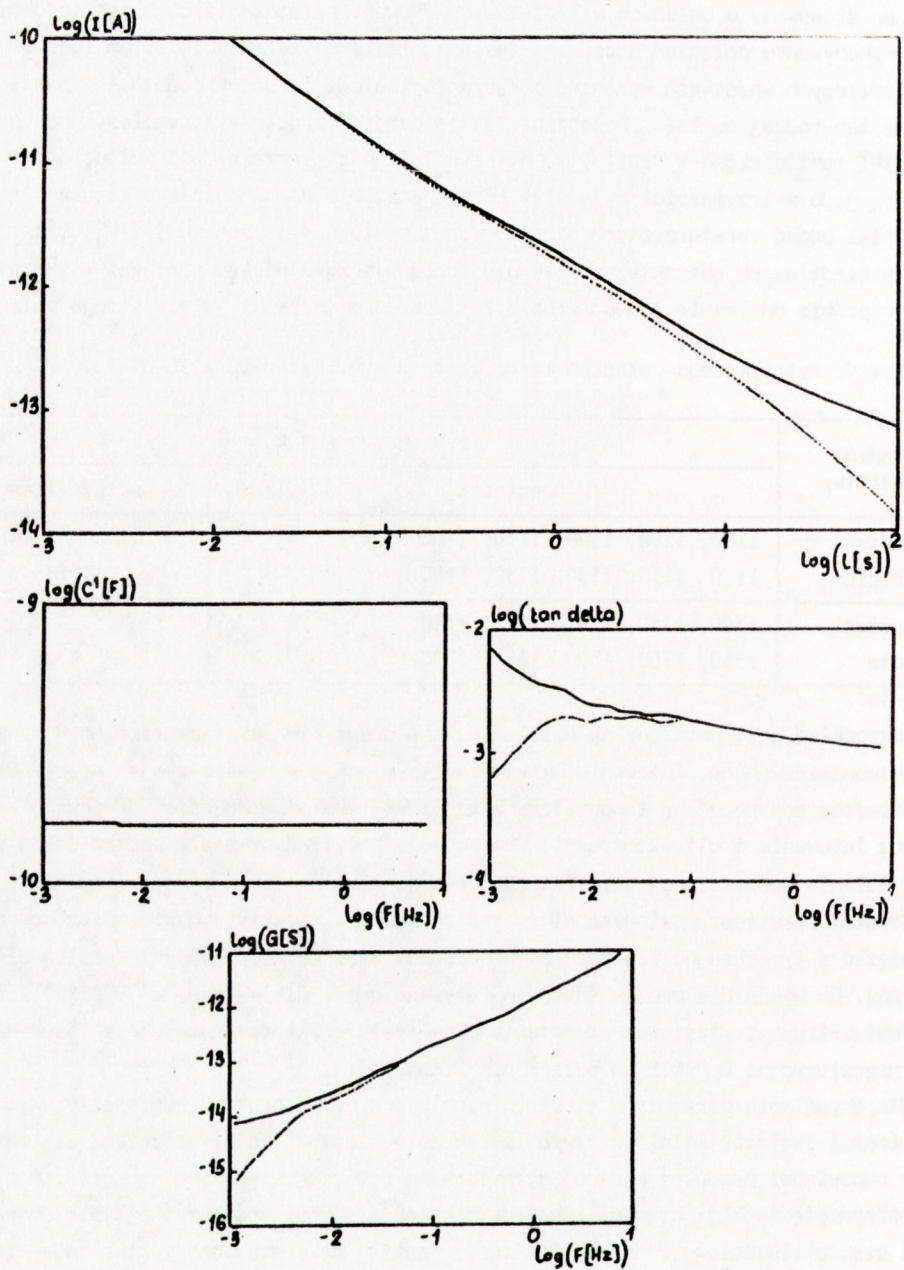
Tabela 2. Wytrzymałość połączeń taśmą złotą o wymiarach 200 x 50  $\mu\text{m}$

Rodzaj warstwy	Siła odrywająca w [mN]	
	wartości	wartość średnia
warstwa miedziowa	1150, 1100, 1100, 1150, 1100	1115
	1100, 1150, 1150, 1150, 1100	
warstwa złota	1300, 1350, 1350, 1250, 1300,	1315
	1350, 1300, 1300, 1350, 1300	

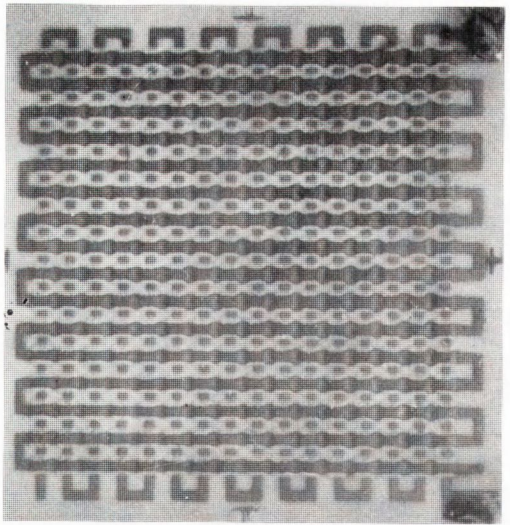
Mikroukład jest narażony na działanie podwyższonej temperatury zarówno w czasie procesów montażowych np. lutowania, klejenia itp., jak i w czasie swojej pracy. Dlatego też zbadano odporność na temperaturę oraz szoki termiczne połączeń drutowych wykonanych metodą lutowania i ultrakompresji. Oba rodzaje połączeń wykazały bardzo dobrą odporność na działanie podwyższonej temperatury i szoków termicznych.

Warstwy miedziowe powinny znaleźć zastosowanie w strukturach wielowarstwowych. W związku z tym zbadano zdolność do współpracy warstwy miedziowej z warstwą dielektryczną. Do wykonania próbek testowych używano pasty dielektrycznej DP 9949 firmy Du Pont. Struktury testowe przedstawiono na rys. 5. Składały się one z 256 kondensatorów o powierzchni 0.8x0.8 mm połączonych równolegle.

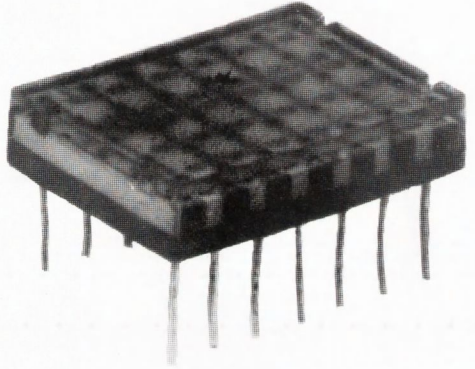
Dla określenia parametrów elektrycznych wykonanych struktur kondensatorowych typu MIM (met-1-izolator-metal) w szerokim zakresie częstotliwości posłużono się metodą analizy odpowiedzi prądowej badanej struktury na pobudzenie skokiem napięcia. Poprzez transformację funkcji częstotliwości (transformata Fouriera) uzyskuje się charakterystyki częstotliwościowe badanej struktury. Poniżej przedstawiono wyniki badań testów kondensatorowych wykonanych na analizatorze odpowiedzi prądowej opracowanym w Zakładzie Elektroniki Ciała Stałego Politechniki Wrocławskiej [7]. Pojemność (C) i tangens kąta strat ( $\text{tg } \delta$ ) zmierzono przy częstotliwości 1 kHz. Zmierzono również rezystancję izolacji  $R_{12}$  równą  $U/(I_c - I_d)$ , gdzie  $I_c$ ,  $I_d$  oznaczają odpowiednio prąd ładowania i rozładowania kondensatora, a U napięcie skoku. Po transformacji charakterystyki  $I(t)$  w dziedzinie częstotliwości otrzymuje się zespoloną pojemność:  $C^*(\omega) = C(\omega) - jC(\omega)$ , gdzie  $C(\omega) = G(\omega)/\omega$ , a  $\text{tg } \delta = G(\omega)/\omega^* C(\omega)$ . Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelicy 3. oraz na rys. 6.



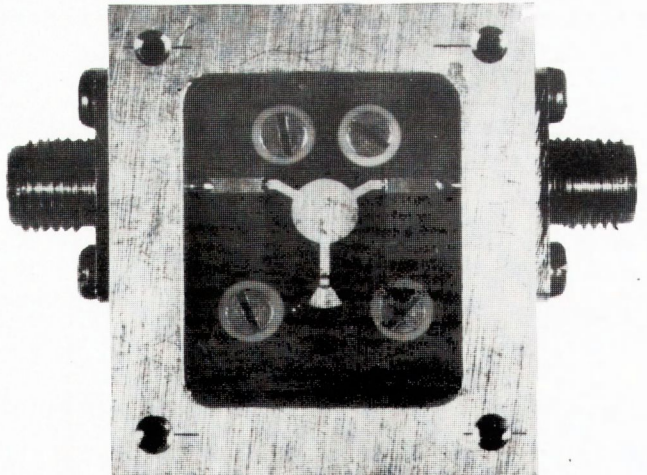
Rys. 6. Zależność natężenia prądu odpowiedzi jako funkcji czasu oraz zależność parametrów struktury kondensatorowej jako funkcji częstotliwości



Rys. 5. Badana struktura  
miedź-dielektryk-miedź



Rys. 7. Wygląd matrycy diod świecących  
po hermetyzacji



Rys. 8. Struktura izolatora  
mikropaskowego na pasmo X  
w obudowie





Tablica 3. Wyniki pomiarów struktur miedź-izolator-miedź

Nr próbki	1	2	3	4	5
C [pF]	156.4	159.6	151.6	153.9	157.6
$\text{tg } \delta \cdot 10^{-4}$	24	21	23	24	22
$R_{iz} \cdot 10^{12} [\Omega]$	0.5	1.5	2.0	2.8	1.8

Zależność natężenia prądu odpowiedzi (I) w funkcji czasu, a także zależność pojemności, tangensa kąta strat oraz konduktancji (G) w funkcji częstotliwości przedstawia rys. 6. Otrzymane wyniki świadczą o dobrej współpracy pasty miedziowej z dielektryczną. Są one porównywalne z wynikami otrzymanymi dla analogicznych układów, w których zastosowano pastę miedziową DP 9922 firmy Du Pont [7].

Procesy starzeniowe w elementach pojemnościowych powodują najczęściej pogarszanie się ich parametrów elektrycznych. W przypadku kondensatorów objawia się to zmianami pojemności w stosunku do wartości początkowej, wzrostem tangensa kąta strat i zmniejszaniem napięcia przebicia, a także często spadkiem oporności izolacji. Rozwijający się z upływem czasu proces starzenia może doprowadzić do zwarcia kondensatora. Czynniki podstawowymi wpływającymi na te zmiany są temperatura i wilgotność otoczenia oraz wartość stałego pola elektrycznego działającego przez dłuższy czas w dielektryku.

Zbadano degradację struktur pojemnościowych w trakcie 2500 godzin starzenia. Zaobserwowano wysoką stabilność wyżej wymienionych parametrów badanych struktur.

Biorąc pod uwagę możliwość stosowania warstw miedziowych w układach mikrofalowych zbadano współpracę past miedziowych różnymi podłożami stosowanymi w mikrofalowych układach scalonych (MUS). Pasty miedziowe nakładano na podłoża ferrytowe G-42 z granatu itrowo-aluminiowego (podłoża te są stosowane do pracy w paśmie 0.2-2 GHz) oraz na podłoża ferrytowe HFM-300 z ferrytu magnezowo-manganowego (stosowane na pasmo X). Badane pasty miedziowe bardzo dobrze współpracują z tymi podłożami.

#### 4. PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA PASTY MIEDZIOWEJ

Opracowana pasta miedziowa jest głównie przeznaczona do wytwarzania struktur wielowarstwowych i mikrofalowych układów scalonych.

W Przemysłowym Instytucie Telekomunikacji produkowana jest matryca hybrydowa diod świecących GQX-1035N, w której układ połączeń przewodzących stanowi struktura grubowarstwowa wykonywana za pomocą past: palladowo-srebrowej (końcówki lutownicze), złotej (ścieżki przewodzące i obszary dla montażu ultrakompresyjnego) oraz izolacyjnej (izolacja dwóch poziomów ścieżek przewodzących). Układ ten jest przeznaczony do wyświetlania liter, cyfr i innych znaków. W ramach niniejszej pracy wykonano serię modelową (10 sztuk) takich matryc, w której obie pasty przewodzące oparte na metalach szlachetnych zastąpiono opracowaną pastą miedziową. Układ ten (rys. 7.) ma wymiary 17.6x12.5x9 mm i zawiera 35 punktów świecących na czerwono. Jako elementy świecące zastosowano diody CSDP 10 o światłości 50  $\mu\text{cd}$  każda i prądzie przewodzenia wynosząc 5 mA.

Cały układ pracuje impulsowo. Napięcie przewodzenia  $U$  nie powinno przekraczać 1.95 V przy prądzie przewodzenia  $I = 20$  mA. Układ ten zalicza się do wielowarstwowych układów grubowarstwowych o średniej skali trudności wykonania. Przez zastąpienie pasty palladowo-srebrnej pastą miedziową uzyskano wyraźne zmniejszenie rezystancji ścieżek przewodzących, dzięki czemu możliwe było zwiększenie światłości i równomierności świecenia poszczególnych diod. Nie utracono przy tym możliwości tworzenia połączeń metodą lutowania. Równoczesna zdolność warstwy miedziowej do montażu ultrakompresyjnego pozwoliła na bardzo atrakcyjnie ekonomicznie wyeliminowanie pasty złotej.

Badając użyteczność pasty miedziowej w technice mikrofalowej wykonano z niej w Zakładach Materiałów Magnetycznych "Polfer" dwie struktury mikrofalowe: izolator mikropaskowy na paśmo X oraz dzielnik mocy, uprzednio realizowane na bazie pasty złotej. Uzyskane wyniki są porównywalne z wynikami dla analogicznych struktur wykonanych z past złotych.

W ITME pastę miedziową zastosowano do metalizowania płytek do montażu termoelektrycznego modułów chłodzących (baterii Peltiera typu IMC 29). Zastąpienie stosowanej dotychczas metalizacji molibdenowej wyeliminowało uciążliwy wypał w wysokiej temperaturze (1100°C), w atmosferze wodoru. Moduły te charakteryzowały się bardzo dobrymi parametrami, np.  $\Delta T_{\max} = 61-62$  K.

## 5. WNIOSKI

Powstała kompozycja jest pierwszą w kraju pastą przewodzącą przeznaczoną do wytwarzania układów grubowarstwowych opartą o metale pospolite, wypalaną w atmosferze azotu. Nowa pasta powinna znaleźć szerokie zastosowanie szczególnie przy wytwarzaniu wielowarstwowych mikroukładów hybrydowych i mikrofalowych. Zebrane doświadczenia pozwalają sądzić, że mikroukłady zawierające pasty miedziowe powinny być w porównaniu z dotychczas stosowanymi pastami opartymi o metale szlachetne łatwiejsze w montażu (możliwość zastosowania lutowania i montażu ultra- i termokompresyjnego), 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 tzw. copper system. Aby znalazła ona pełne zastosowanie przy wytwarzaniu mikroukładów hybrydowych konieczne jest 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.

## BIBLIOGRAFIA

1. Jakubowska M.: Warstwy miedziowe wypalane w atmosferze azotu, *Materiały Elektroniczne*, 1988, 2(62), s. 46-55
2. Pikanten D., Cummings J., Speerschneider C.: Status of Copper Thick Film Hybrids, *Solid State Technology*, October 1980, s. 141-146
3. The Risk, the Reliability of Copper Thick Film Technology, *Hybrid Circuit Technology*, September 1986, s. 92
4. Jakubowska M., Achmatowicz S.: Study on thick film copper conductors fired in nitrogen atmosphere, *International Conference on Ceramics for Electronics, Pardubice CSR, 6-8 September 1988, Proceedings*, s. 11-14
5. Jakubowska M., Szczepański Z.: Study on Home-made copper paste for microwave integrated circuits 13-th Conference of the International Society for Hybrid Microelectronics Poland Chapter, *Szklarska Poreba 9-12 October 1989, Proceedings* s. 51-54
6. Szymański D., Szczytko B.: Metody pomiaru parametrów aplikacyjnych past i warstw grubych, *Prace ITME 1982, zeszyt 4, cz. I*, s. 20-26
7. Bober Z., i in.: Teoria przewodnictwa i wybrane problemy technologii warstw grubych. Badanie własności struktur grubowarstwowych, Warszawa, Raporty IIE, 1985