

KOMPATYBILNOŚĆ MATERIAŁÓW W BEZOŁOWIOWYM SYSTEMIE REZYSTYWNYM

Konrad Kielbasiński^{1,2}

W wyniku wydanych przez Unię Europejską dyrektyw RoHS i WEEE zaistniała konieczność kompleksowej przebudowy materiałowej składników systemu rezystywnego. Po 1 lipca 2006 tlenki kadmu i ołowiu, które były obecne w tradycyjnym systemie rezystywnym, nie mogą być stosowane. Dyrektywy te zabraniają również stosowania stopu lutowicznego SnPb, wykorzystywanego dotychczas do montażu elementów dyskretnych i dołączania wyprowadzeń. Rezystory grubowarstwowe dotychczas do bazowały na rutenianie bizmutu, który zawdzięczał swoją stabilność obecności ołowiu. Po wprowadzeniu dyrektyw unijnych ołów i kadm musiały zostać wyeliminowane z warstw grubych, natomiast stop lutowiczny SnPb należało zastąpić lutowiami bezołowiowymi. Pojawiły się problemy kompatybilnościowe pomiędzy warstwami palladowo-srebrowymi i nowymi lutami bezołowiowymi. Zmiany te wymusiły znaczącą zmianę składu warstw grubych. Warstwy palladowo-srebrowe zastąpiono srebrowymi, co pociągnęło za sobą nasilenie zjawisk migracji jonowej oraz elektromigracji. Pojawiły się nowe problemy ze stabilnością warstw rezystywnych oraz współpracy warstw przewodzących z rezystywnymi.

Słowa kluczowe: rezystor grubowarstwowy bezołowiowy, system rezystywny

Keywords: lead-free thick film resistor, resistive system

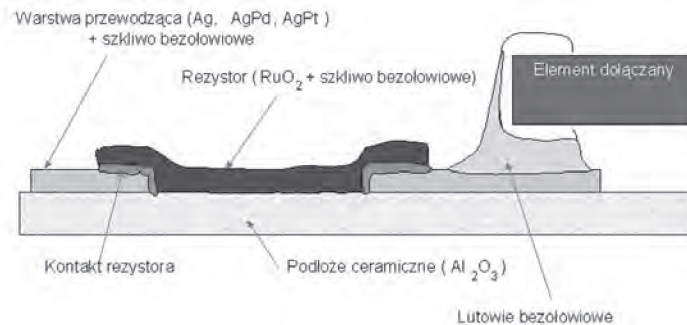
1. OPIS SYSTEMU REZYSTYWNEGO

W skład grubowarstwowego systemu rezystywnego wchodzi warstwa rezystywna oraz jej otoczenie. Najistotniejszym elementem tego systemu wykonanego

¹ Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej, ul. Koszykowa 75 00-662 Warszawa,

² Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa e-mail K.Kielbasinski@elka.pw.edu.pl

w technologii grubowarstwowej jest warstwa rezystywna. Warstwa ta powstaje z pasty rezystywnej w skład której wchodzi: faza przewodząca oparta na związkach rutenu, szklivo oraz nośnik organiczny. Warstwa jest nadrukowana sitodrukiem na podłoże ceramiczne, a następnie poddana wypalaniu w temperaturze 850°C. W wyniku tej operacji nośnik organiczny ulega spaleni, a cząstki fazy funkcjonalnej i szkliva spiekają się ze sobą tworząc warstwę rezystywną. Rys. 1 przedstawia schemat systemu rezystywnego zgodnego z obecnymi normami środowiskowymi, składającego się z podłoża ceramicznego wraz z usytuowanymi na nim warstwami: rezystywną, przewodzącą i elementami dołączonymi. Warstwa rezystywna współpracuje z warstwą przewodzącą, która zasila zakończenia rezystora, definiuje jego długość oraz tworzy sieć połączeń elektrycznych. Warstwa przewodząca umożliwia domontowanie elementów dyskretnych: diod, kondensatorów, układów scalonych oraz przewodów doprowadzających sygnały z zewnątrz. Montaż elementów dyskretnych wykonuje się lutując miękkim stopem lutowniczym lub stosując montaż mikrodrutowy drutem aluminiowym lub złotym. Właściwości i niezawodność działania całego systemu rezystywnego jest zależna od cech każdego komponentu systemu oraz ich wzajemnej współpracy.



Rys. 1. Przekrój rezystywnego systemu materiałowego.

Fig. 1. Cross section of resistive system.

Systemy rezystywne znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, medycynie i sprzęcie powszechnego użytku. Technologia tą wytwarzane są piezorezystory w czujnikach siły i ciśnienia, zabezpieczenia nadprądowe oraz niektóre grzejniki. Przeważająca większość rezystorów do montażu powierzchniowego (SMD) w każdym współczesnym urządzeniu elektronicznym jest przykładem systemu rezystywnego.

2. WŁAŚCIWOŚCI SYSTEMU REZYSTYWNEGO POPRZEDNIEJ GENERACJI

Tradycyjny system rezystywny bazował na warstwach rezystywnych, w których głównym składnikiem szkliwa (60%) był tlenek ołowiu, natomiast tlenek kadmu, którego zawartość mogła wynosić do 4% stanowił istotny składnik modyfikujący. Fazę funkcjonalną stanowił rutenian bizmutu. Materiał ten doskonale współpracował z tlenkiem ołowiu, z tego powodu możliwe było uzyskanie sześciodekadowego zakresu rezystancji od $10 \Omega/\square$ do $1 \text{ M}\Omega/\square$ przy temperaturowych współczynnikach rezystancji niewykraczających poza zakres $\pm 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$.

Warstwę przewodzącą stanowiła najczęściej kompozycja srebra i palladu z 5% dodatkiem szkliwa zawierającego ołów. Pallad w trakcie obróbki termicznej ulega częściowemu utlenieniu (PdO) skutkującemu wytworzeniem bariery [1] dla migracji znajdującego się wewnątrz warstwy przewodzącej srebra. Bariera PdO ogranicza również rozpuszczanie się srebra w lutowiu cynowo-ołowiowym. Miarą rozpuszczalności warstwy przewodzącej w lutowiu (ługowanie) jest odporność na cykle lutowania. Najwyższą odporność na ługowanie wykazują warstwy srebrowo-palladowe. Największym zagrożeniem warstw przewodzących zawierających srebro są procesy migracji, które prowadzą do zwarć w obecności wody, w warstwach zasilonych napięciem elektrycznym.

W badania przeprowadzonych w [1] wykazano, że zawartość palladu w stosunku do srebra na poziomie 30% skutecznie zapobiega procesom migracji jonowej badanej testem kropli wody destylowanej umieszczonej pomiędzy dwoma elektrodami pod napięciem elektrycznym.

Począwszy od lat 70-tych XX wieku aż do roku 2005 r. wytwarzane systemy rezystywne oparte były o palladowo-srebrową warstwę przewodzącą i warstwę rezystywną na osnowie rutenianu bizmutu, obie zawierające szkliwa ołowiowe.

3. RYGORY ŚRODOWISKOWE

Przełom nastąpił wraz z wprowadzeniem przez Unię Europejską zaostrzonych norm środowiskowych zwanych WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment Directive*) oraz RoHS (*Restriction on Hazardous Substances Directive - Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*). Dyrektywy te zabraniają stosowania m.in. ołowiu, kadmu, rtęci i sześciowartościowego chromu do wytwarzania podzespołów elektronicznych. Wymienione przepisy obowiązują na terenie Polski od 1 lipca 2006 roku. Ponieważ zawartości ołowiu i kadmu w dotychczas stosowanych pastach, z których wytwarza się warstwy przewodzące i rezystywne znacznie przekraczały dopuszczalną granicę wynoszącą

0,1% dla ołowiu i 0,01% dla kadmu. Z tego powodu konieczne stało się opracowanie nowych składów warstw przewodzących i rezystywnych.

4. SKŁADNIKI SYSTEMU REZYSTYWNEGO ZGODNEGO Z OBECNYMI WYMOGAMI ŚRODOWISKOWYMI

4.1. Warstwa przewodząca

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, będący jedynym producentem past elektronicznych w Polsce opracował w 2006 r. rodzinę past przewodzących w tym srebrowe, platynowo-srebrowe i palladowo-srebrowe, w których zastosowano szkliwo nie zawierające ołowiu i kadmu. Rezystancja i odporność na lutowanie warstw uzyskiwanych z tych past jest porównywalna do właściwości warstw zawierających szkliwo ołowiowe/kadmowe. Właściwości bezołowiowych warstw przewodzących przedstawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości bezołowiowych warstw przewodzących.

Table 1. Selected properties of lead-free thick-film conductors.

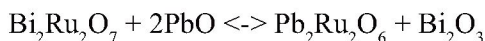
Warstwy przewodzące o grubości 15μm składnik podstawowy	Ag	PdAg 30% Pd	PtAg 2% Pt
Rezystywność powierzchniowa [mΩ/□]	2	15	3
Adhezja [N/mm ²] ^{a)}	30	20	27
Odporność na cykle lutowania ^{b)} [Liczba cykli]	4	10	8

a) po 48 godzinnym starzeniu w 150°C

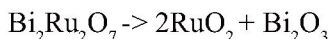
b) cykl 10 sekundowy w stopie Sn36Pb2Ag w temperaturze 250°C.

4.2. Warstwa rezystywna

W przypadku past rezystywnych eliminacja tlenku ołowiu i tlenku kadmu wymaga ich gruntownej przebudowy materiałowej dotyczącej zarówno szkliwa jak i fazy przewodzącej. Fazę przewodzącą stanowią związki rutenu, których właściwości zostały zebrane w Tab. 2. Nieobecność PbO utrudnia uzyskanie właściwej reologii szkliwa podczas procesu wypalania. W warstwach rezystywnych na osnowie rutenianu bizmutu zawierających znaczącą (ponad 50%) ilość tlenku ołowiu w szkliwie podczas wypalania zachodzi następująca reakcja wymiany:



Ponieważ zarówno rutenian ołowiu, jak i rutenian bizmutu posiadają strukturę pyrochloru, a ich rezystywności i TWR są zbliżone. Dlatego reakcja wymiany opisana powyżej bardzo nieznacznie zmienia właściwości elektryczne warstwy rezystywnej. Przy nieobecności wystarczającej ilości dwutlenku ołowiu w szkliwie zachodzi rozkład rutenianu bizmutu do trójtlenku bizmutu i dwutlenku rutenu:



Różnice we właściwościach elektrycznych i strukturze krystalicznej $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ i RuO_2 powodują, że uzyskiwane rezystory mają nieprzewidywalną rezystancję, zwykle znacząco niższą od oczekiwanej i TWR wielokrotnie wykraczający poza pożądany zakres ± 100 ppm/°C.

Zamiast niekompatybilnego ze szklivem bezołowiowym rutenianu bizmutu zastosowano znacznie stabilniejszy dwutlenek rutenu.

Tabela 2. Właściwości związków rutenu używanych w grubych warstwach rezystywnych.

Table 2. Properties of ruthenium compositions used in thick-film resistors.

Faza przewodząca	Rezystywność	TWR	Struktura krystaliczna
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	$4,7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$	+1100 ppm/°C	pyrochloru
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$	$3 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$	+100 ppm/°C	pyrochloru
RuO_2	$4 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$	+5000 ppm/°C	rutylu

Ten rodzaj fazy przewodzącej charakteryzuje się wysokim TWR, które musi być silnie skompensowane właściwościami szkliva, aby uzyskać wartości tego współczynnika dla gotowego rezystora w akceptowalnych granicach ± 250 ppm/°C. Drobne modyfikacje zawartości fazy przewodzącej w stosunku do szkliva powodują znaczące zmiany TWR.

RuO_2 ma o rząd wielkości niższą rezystywność w porównaniu do $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ i $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$. Utrudnia to uzyskanie warstw wysokoomowych (powyżej $1 \text{ k}\Omega/\square$). Zakres rezystancji uzyskanych w [3] wynosi od $10 \Omega/\square$ do $10 \text{ k}\Omega/\square$. W [4] autorzy stwierdzili, że uzyskanie wartości wyższych niż $1 \text{ k}\Omega/\square$ jest bardzo trudne.

4.3 Współpraca warstwy przewodzącej z lutowiami

Eliminacja ołowiu i kadmu ze szkliva w warstwach przewodzących nie wpłynęła na lutowność czy odporność na rozpuszczanie w lucie. W [5] zbadano wpływ starzenia połączeń wykonanych lutami bezołowiowymi oraz ołowiowym na siłę ścinania elementów SMD. Zostały wykonane grubowarstwowe pola lutownicze

srebrowe, platynowo-srebrowe i palladowo-srebrowe na podłożach alundowych. Próba starzeniowa była prowadzona przez 1000 godzin w temperaturze 125°C.

Wytrzymałość starzonych połączeń lutowanych lutem cyna-olów do pól platynowo-srebrowych i palladowo-srebrowych zgodnie z oczekiwaniami była najwyższa. Połączenia wykonane na polach srebrzych uległy szybkiej degradacji w wyniku rozpuszczenia się warstwy przewodzącej w stopie lutowniczym. Uzyskane wyniki są zgodne z odpornością tych warstw na cykle lutowania (Tab. 1).

Połączenia wykonane lutownicami bezołowiowymi w tym najpopularniejszymi SnAg i SnAgCu miały najwyższą wytrzymałość na srebrzych polach lutowniczych i nieznacznie niższą na platynowo-srebrowych. Niespodziewanym wynikiem jest niska wytrzymałość połączeń lutowniczych wykonanych lutami bezołowiowymi na warstwach palladowo-srebrowych. Ta cecha stanowi poważną przeszkodę w zastosowaniu warstw palladowo-srebrowych w systemach rezystywnych spełniających aktualne normy środowiskowe. Natomiast znaczenie warstw srebrzych w nowych systemach rezystywnych może wzrosnąć.

4.4 Oddziaływanie warstwy rezystywnej na warstwę przewodzącą

Właściwości elektryczne kompletnego rezystora grubowarstwowego są wypadkową właściwości elektrycznych warstwy rezystywnej oraz obszarów kontaktów, miejsc gdzie warstwa rezystywna łączy się z warstwą przewodzącą. Z zależności przedstawionych w [6] wynika, że wraz ze zmniejszaniem wymiaru podłużnego rezystora wpływ kontaktów dominuje nad właściwością całego rezystora [4, 6]. W dobie miniaturyzacji układów elektronicznych niezbędne jest poznanie zjawisk zachodzących w obszarach kontaktów. W [6] autorzy wymienili zjawiska mogące modyfikować właściwości elektryczne kontaktu w tym procesy dyfuzji srebra z warstwy przewodzącej do rezystywnej, zaburzenia geometrii warstwy rezystywnej, powstawanie bariery szkliva. Autorzy wyznaczyli metodę niezależnego określania rezystancji kontaktu oraz rezystancji powierzchniowej i TWR warstwy rezystywnej. Przedstawiono badania bezołowiowego systemu rezystywnego opartego o warstwę rezystywną i srebrwą palladowo-srebrwą i platynowo-srebrwą warstwę rezystywną. Rezystancja nisko-omowych rezystorów (10 Ω/\square) usytuowanych na srebrzych warstwach przewodzących jest znacząco wyższa (o 10 Ω) niż na pozostałych badanych warstwach przewodzących. Różnice ulegają nasileniu wraz z kolejnymi narażeniami termicznymi (850°C) systemów rezystywnych. W metodzie obliczania właściwości elektrycznych kontaktów wykazano, że zmiana rezystancji rezystorów z kontaktami srebrzymi jest powodowana wyłącznie przez wzrost rezystancji kontaktu pomiędzy warstwą przewodzącą, a rezystywną. Zastosowanie palladowo-srebrwej lub platynowo-srebrwej warstwy przewodzącej ogranicza wzrost rezystancji kontaktu.

W [7] stwierdzono, że warstwy rezystywne na osnowie RuO₂ stosowanego w rezystorach bezołowiowych, są podatne na migrację srebra z pól kontaktowych,

która skutkuje zarówno wzrostem rezystancji elektrycznej jak i szumów rezystora. Podobnych niekorzystnych efektów nie obserwuje się w przypadku kontaktów złotych i złoto-platynowych.

5. PODSUMOWANIE

Ołów i kadm były istotnymi składnikami szkliwa zawartego w warstwie przewodzącej oraz warstwie rezystywnej w mikroukładach opartych o grubowarstwowy system rezystywny. Ołów występował również w stopie lutowniczym SnPb, powszechnie wykorzystywanym w montażu elementów dyskretnych. W skutek wprowadzonych w 2006 r. uregulowań prawnych (RoHS, WEEE) wszystkie komponenty systemu rezystywnego (warstwa przewodząca i rezystywna) musiały zostać kompleksowo przebudowane. Uwolnienie od ołowiu i kadmu szkliw stosowanych w pastach przewodzących i rezystywnych oraz zastosowanie bezołowiowych stopów lutowniczych spowodowało powstanie wielu problemów z uzyskiwaniem pożądanych właściwości warstw oraz współpracy pomiędzy warstwami. Wpływ doboru i rodzaju materiałów jest nadal obiektem intensywnych badań i nie został rozstrzygnięty. Autor zaproponował zrezygnowanie ze stosowania warstw palladowo-srebrowych z systemu rezystywnego z uwagi na złą niezadawalającą współpracę z lutowiami bezołowiowymi. Jednocześnie dopuszcza się zastosowanie warstw srebrowych, które dobrze współpracują z nowymi lutowiami, z tym jednak zastrzeżeniem, że wówczas może wystąpić niekorzystne zjawisko migracji srebra skutkujące zwarciami pomiędzy ścieżkami oraz zmianą rezystancji kontaktów rezystorów bezołowiowych. Warstwy platynowo-srebrone stanowią alternatywę dla warstw palladowo-srebrowych, ponieważ wykazują odporność na procesy migracji srebra oraz w przeciwieństwie do warstw PdAg dobrze współpracują z lutowiami bezołowiowymi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Lin J.C., Chan J.Y.: On the resistance of silver migration in Ag-Pt conductive thick films under humid environment, *Materials Chemistry and Physics*, 43, (1996) 256-265
- [2] Morten B., Ruffi G., Sirotti F., Tombesi A., Moro L., Akomolafe T.: Lead-free ruthenium-based thick-film resistors: a study of model systems, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics' Chemistry and Materials Science and Engineering* 2, 1, (1991)
- [3] Jakubowska M., Kalenik J., Kielbasiński K., Młodziński A.: Electrical properties of new lead-free thick film resistors.- XXXI International Conference of IMAPS Poland Chapter, Rzeszów – Krasieczyn, 23 – 26 September 2007, 323-326

- [4] Prudenziati M., Zanardi F., Morten B., Gualtieri A.F.: Lead-free thick film resistors: an explorative investigation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 13, (2002), 31-37
- [5] Jakubowska M., Kalenik J., Kiełbasiński K., Kisiel R., Szmied J.: Lead-free solder joints in microelectronic thick film technology, *Archives of Metallurgy and Materials*, 51, 3, (2006)
- [6] Kiełbasiński K., Jakubowska M., Kalenik J., Młodziński A.: Quality estimation of thick-film resistor terminations based on electrical parameters extraction, *Proceedings of SPIE*, 6937, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2007, ed. R. S. Romaniuk, Editor, 69371U (Dec. 28, 2007)
- [7] Masoero A., Morten B., Prudenziati M., Stepanescu A.: Proceedings of the 10th International Conference on Noise in Physical Systems, Budapest, 1990, ed. by A. Ambròzy, 561

SUMMARY

MATERIALS COMPATIBILITY IN LEAD-FREE RESISTIVE SYSTEM

This paper presents the evolution of resistive systems in thick film technology after RoHS and WEEE environmental regulations introduced by European Union. The films in traditional resistive system contain lead and cadmium oxides that cannot be used after July 1st 2006 according to the new EU regulations. The tin-lead solder alloys were used in such systems for attaching discrete components and terminations assembly. The conductive films were based on palladium-silver layer in order to limit dissolution rate of silver as well as to protect against ionic migration and electromigration effects while the circuit with the resistive system is powered. The resistive films were based on bismuth ruthenium that was very stable in the presents of lead. The new regulations obliged to eliminate lead and cadmium from thick film materials including tin-lead solder alloys. Such a change required a far going change of thick-film compositions. The new problems appeared inside the resistive layer as well as at the interfaces resistive-conductive layer and conductive layer lead-free solder. The author proposed a silver-platinum conductive layer and ruthenium dioxide resistive layer for environmental friendly resistive system.