



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52943 (13) U
(51) МПК (2009)
H01B 1/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ПАСТА ДЛЯ ТОВСТОПЛІВКОВИХ СТРУМОПРОВІДНИХ ШАРІВ ВНУТРІШНІХ РІВНІВ БАГАТОРІВНЕВИХ КОМУТАЦІЙНИХ ПЛАТ

1	2
(21) u201007120 (22) 09.06.2010 (24) 10.09.2010 (46) 10.09.2010, Бюл.№ 17, 2010 р. (72) ОСЕЧКІН СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ (73) ОСЕЧКІН СЕРГІЙ ІВАНОВИЧ (57) Паста для товстоплівкових струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат, яка містить суміш дрібнодисперсного порошку срібла, дрібнодисперсного порошку паладію, дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла і органічну зв'язку, яка відрізняється тим, що вона додатково містить дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %): дрібнодисперсний порошок срібла 55-72 дрібнодисперсний порошок паладію 11-18 дрібнодисперсний порошок аморфного вісмутборосилікатного скла 1-4	дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу 1-5 органічна зв'язка 15-25, при цьому дрібнодисперсний порошок аморфного вісмутборосилікатного скла додатково містить окис кадмію і окис цинку при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %): окис кремнію 7-15 окис бору 14-25 окис вісмуту 35-50 окис кадмію 12-20 окис цинку 9-15, а дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу містить окис свинцю, двоокис кремнію, окис цинку і двоокис титану при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %): окис свинцю 30-55 двоокис кремнію 20-40 окис цинку 15-25 двоокис титану 3-10.

Корисна модель відноситься до галузі електрорадіотехніки, зокрема, до матеріалу для виготовлення електропровідних доріжок, контактів і інших електропровідних елементів внутрішніх рівнів багаторівневих керамічних плат, які придатні до застосування в автомобілебудуванні, побутовій і медичній техніці, а також в інших галузях промисловості, в яких знаходять застосування вироби товстоплівкової технології.

З рівня техніки відома паста для товстоплівкових струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат, яка містить (від загальної ваги композиції її твердої складової) 80-99,9ваг. % порошку золота, 0,1-20ваг. % порошку склофрити, що кристалізується, 0-19,9ваг. % порошку склофрити, що не кристалізується (загальний вміст порошку обох склофрит в твердій складовій пасті не перевищує 20ваг. %) і 0-5ваг. % порошку компаунда із вмістом свинцю в твердій складовій пасті (патент США №5066620 МПК

C03C 8/10, C03C 8/14, опублікований 19.01.1991р.).

Недоліком відомої пасти є високе значення опору квадрату плівки, що перевищує 0,04 Ом/□, а також висока її собівартість за рахунок вмісту золота в її складі.

Найбільш близьким за технічною суттю до рішення, що заявляється, є відома паста для товстоплівкових струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат на основі дрібнодисперсного порошку срібла або сплавів чи сумішей срібла із паладієм або платиною при максимальних розмірах частинок дрібнодисперсного порошку 20мкм, що відповідає питомій поверхні від 0,1м²/г; дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла з температурою розм'якшення 150-800 °С, що містить модифікатор скла в кількості до 45ваг. %, вибраний з окислів лужних, лужноземельних, рідкоземельних або перехідних металів чи їх сумішей; інгібітору спікання,

(13) U

(11) 52943

(19) UA

вибраного з групи окислів рутенію і родію; органічної зв'язки (патент США №5162062; МПК H01L21/48, H01K1/09; опубліковано 10.11.1992р.).

Недоліками відомої пасти є.

Недостатня вологостійкість дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла (із вмістом окислів лужних, лужноземельних, рідкоземельних або перехідних металів), що являється складовою пасти, з якої виготовлені товстоплівкові струмопровідні елементи, погіршують адгезію струмопровідних елементів до кераміки після дії вологого середовища.

При знаходженні товстоплівкових струмопровідних елементів у вологому середовищі, в дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла, яке входить до складу пасти, а після її термообробки розплавляється, зчіпляє між собою частинки струмопровідного порошку і забезпечує адгезію товстоплівкових струмопровідних елементів до кераміки, мають місце процеси взаємодії невологостійких окислів із випарами води вологого середовища. В результаті такої взаємодії відбувається утворення лугів, до складу яких переходять катіони металів невологостійких окислів. Такий процес називається «вилужнюванням». Як результат, внаслідок дії вологого середовища, щільність дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла зменшується з часом, що спричиняє зниження адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів до керамічної пластини.

Недостатні технологічні можливості монтажу до таких струмопровідних шарів навісних елементів в зв'язку з неможливістю використання для їх пайки кислотних водорозчинних флюсів, залишки яких змиваються водою, наприклад, кислотного водорозчинного флюсу Л-5 АУЗО 033.002 ТУ. Під час відмивки паяних поверхонь плат від залишків таких флюсів розчин кислоти взаємодіє з дрібнодисперсним порошком аморфного вісмутборосилікатного скла, а конкретно, з модифікуючим його компонентом (який згідно до прототипу вибирається з групи окислів лужних, лужноземельних, рідкоземельних або перехідних металів чи їх сумішей). В результаті в процесі відмивки можуть стиратись контури товстоплівкових струмопровідних елементів, а їх адгезія до поверхні керамічної пластини буде суттєво погіршуватись.

Підвищена собівартість відомої пасти через наявність в її складі інгібіторів спікання - високовартісних і дефіцитних окислів рідких металів, таких як рутеній або родій. Без введення таких інгібіторів в товстоплівкових струмопровідних елементах провідникова фаза (дрібнодисперсні порошки срібла і паладію) розподіляються нерівномірно, є присутні ділянки із підвищеним і пониженим вмістом провідникової фази. В результаті при проходженні електричного струму через товстоплівкові струмопровідні елементи, в яких є присутні ділянки з пониженим вмістом провідникової фази, в останніх має місце локальний перегрів, що в подальшому призводить до виходу товстоплівкового струмопровідного елемента з ладу.

В основу корисної моделі поставлено завдання вдосконалення складу пасти для товстоплівко-

вих струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат шляхом зміни складу пасти, що за рахунок підвищення вологостійкості товстоплівкових струмопровідних елементів, дозволяє досягти стабільно високого рівня адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів до кераміки, використовуючи при цьому дешеві вологостійкі компоненти у складі пасти, і цим самим розширити технологічні можливості пасти щодо монтажу навісних елементів а саме: забезпечити можливість додаткового використання для пайки водорозчинних флюсів, також знизити собівартість пасти.

Поставлене завдання вирішується тим, що пасти для товстоплівкових струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат, яка містить суміш дрібнодисперсного порошку срібла, дрібнодисперсного порошку паладію, дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла і органічну зв'язку, згідно до корисної моделі, додатково містить дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу, при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %):

дрібнодисперсний порошок срібла	55-72
дрібнодисперсний порошок паладію	11-18
дрібнодисперсний порошок аморфного вісмутборосилікатного скла	1-4
дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу	1-5
органічна зв'язка	15-25,

при цьому дрібнодисперсний порошок аморфного вісмутборосилікатного скла додатково містить окис кадмію і окис цинку при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %):

окис кремнію	7-15
окис бору	14-25
окис вісмуту	35-50
окис кадмію	12-20
окис цинку	9-15,

а дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу містить окис свинцю, двоокис кремнію, окис цинку і двоокис титану при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %):

окис свинцю	30-55
двоокис кремнію	20-40
окис цинку	15-25
двоокис титану	3-10

Додаткове введення окису кадмію і окису цинку в склад дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла замість невологостійких окислів лужних, лужноземельних, рідкоземельних або перехідних металів чи їх сумішей призвело в порівнянні із прототипом до підвищення вологостійкості дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла, і як наслідок, підвищення вологостійкості та стабілізації адгезії товстоплівкових струмопровідних шарів до кераміки після дії вологого середовища.

Крім того підвищена вологостійкість запропонованого складу дрібнодисперсного порошку аморфного вісмутборосилікатного скла забезпечує розширення технологічних можливостей щодо

монтажу навісних елементів, зробивши можливим використання для пайки товстоплівкових струмопровідних елементів кислотних водорозчинних флюсів, залишки яких повністю відмиваються водою на відміну від органічних флюсів (наприклад, розчину канифолі в етиловому спирті).

Додаткове введення дрібнодисперсного порошку свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу в склад пасти замість дрібнодисперсного порошку окису рідкого металу (двоокису рутенію чи двоокису родію) забезпечило здешевлення вартості пасти. При цьому також було забезпечено отримання рівномірного розподілу провідникової фази (частинок срібла і паладію) в товстоплівкових струмопровідних елементах, що свідчить про стабільно високий рівень адгезії, високі електрофізичні характеристики струмопровідних шарів, а також високу їх надійність. Таким чином, в пропонованому матеріалі дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу відіграв роль інгібітору спікання.

Властивості пасти для внутрішніх шарів багатошарових комутаційних плат, що заявляється, пояснюються прикладами конкретного виконання.

Дрібнодисперсний порошок срібла, дрібнодисперсний порошок паладію, дрібнодисперсний порошок аморфного вісмутборосилікатного скла (із вмістом визначеної кількості двоокису кремнію, окису бору, окису вісмуту, окису кадмію і окису цинку) і дрібнодисперсний порошок свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу (із вмістом визначеної кількості окису свинцю, двоокису кремнію, окису цинку і двоокису титану) зважувались для кожного із досліджуваного складу пасти в кількості, вказаній в таблиці, після чого всі компоненти перемішувались до однорідної суміші і до неї додавалась органічна зв'язка в кількості, вказаній в таблиці для кожного складу пасти, і знову перемішувалась до отримання однорідної суспензії (пасти). Отримана паста помішувалась в скляну тару, яка герметично закривалась.

Для перевірки властивостей пасти на установці трафаретного друкування DFS (Швейцарія) проводилось її друкування через сітчастий трафарет на пластині із кераміки «Rubalit 708S» (виробник - компанія «СегатТес», Німеччина). Керамічний матеріал даного типу містив 96% глинозему (Al_2O_3). Розміри керамічних пластин становили $60 \times 48 \times 0,63$ мм. Надруковані на пластинах відбитки пасти являли собою провідникові доріжки довжиною 75 мм і шириною 0,5 мм; Крім того поряд із провідниковими доріжками на кожній пластині було надруковано по два товстоплівкових струмопровідних елементи у вигляді квадратів розмірами 2×2 мм. Після трафаретного друкування пластини з надрукованими відбитками провідникової пасти просушувались в сушильній шафі MLW (Швейцарія) при температурі від 115°C до 125°C до повного висихання органіки.

На наступному етапі проводилась високотемпературна обробка пластин з висушеними відбитками пасти. Вона відбувалась в конвеєрній електропечі BTU (Англія) при максимальній температурі від 850°C до 860°C . Час витримки максимальної температури знаходився в межах від 10 до 15 хв., а

загальний час термообробки становив від 70 до 90 хв. В результаті високотемпературної обробки були отримані тест-плати з товстоплівковими струмопровідними елементами.

На заключному етапі проводилось визначення характеристик товстоплівкових струмопровідних елементів, а саме: визначення значення адгезії до кераміки до і після дії вологого середовища і кислотного флюсу Л-5. Крім цього, на даному етапі перевірки властивостей пасти також оцінювався стан поверхні товстоплівкових струмопровідних елементів.

Для визначення значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів і для оцінки стану їх поверхні було виготовлено 15 тест-плат, на кожній з яких серед інших товстоплівкових струмопровідних елементів знаходились по дві квадратні площадки розміром 2×2 мм. Виготовлені тест-плати були розділені на 3 групи по 5 тест-плат у кожній. Для першої групи тест-плат визначалось усереднене початкове значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні керамічної пластини перед проведенням випробувань на дію вологого середовища і флюсу Л-5. Для другої групи тест-плат визначалось усереднене значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні керамічної пластини після проведення випробувань на дію вологого середовища. Для третьої групи тест-плат визначалось усереднене значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні керамічної пластини після проведення випробувань на флюсу Л-5.

На початку випробувань шляхом огляду під мікроскопом МБС-10 було оцінено стан поверхні товстоплівкових струмопровідних елементів на всіх 15-ти тест-платах. Оцінка стану поверхні проводилась при 16-ти кратному збільшенні, при цьому зверталась увага на однорідність поверхні по однакового її забарвленню або наявності на поверхні ділянок з різним забарвленням.

В подальшому визначалось усереднене початкове значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні керамічної пластини перед проведенням випробувань на дію вологого середовища і флюсу Л-5. Для цього були взяті 5 тест-плати з першої групи і на цих тест-платах олов'яно-свинцевим припоєм ПСрОС-3-58 було проведено лудіння по два товстоплівкових струмопровідних елементи у вигляді квадратних площадок. Далі до центру одного із двох луджених елементів кожної плати вертикально припаювався відрізок мідного проводу довжиною 20 см і діаметром 0,5 мм. Після цього плата з припаяним відрізком мідного проводу закріплювалась у спеціальній оснастці лудженими елементами донизу і до вільного кінця припаяного відрізка мідного проводу прикріплювався вантаж. В подальшому вага вантажу постійно збільшувалась до моменту відриву лудженого елемента від керамічної пластини. В момент відриву фіксувалась сила відриву. Після настання відриву за допомогою мікроскопу МБС-10 визначалась площа відриву, після чого визначалась початкове значення адгезії (f_{1ij}^0) товстоплів-

кових струмопровідних елементів до поверхні керамічної пластини за формулою:

$$F_{ij}^n S_{ij}^n = f_{ij}^n$$

де F_{ij}^n - сила відриву товстоплівкового струмопровідного елемента і плати j від керамічної пластини до проведення випробувань на дію вологого середовища чи кислотного флюсу;

S_{ij}^n - площа відриву товстоплівкового елемента і плати j від керамічної пластини до проведення випробувань на дію вологого середовища чи кислотного флюсу;

$$i=1,2; j = 1, 2, 3, 4, 5.$$

Після відриву товстоплівкового струмопровідного елемента від керамічної поверхні тест-плати відрізок мідного проводу припаювався до центру другого лудженого товстоплівкового струмопровідного елемента, який знаходився на тій ж тест-платі, після чого величина адгезії визначалась аналогічно з викладеним вище.

Далі, згідно описаної процедури, були визначені значення адгезії для кожного із двох товстоплівкових струмопровідних елементів кожної із 5-ти тест-плат, після чого визначалось усереднене початкове значення адгезії f_c^n .

Друга група зразків із 5-ти тест-плат була поміщена у камеру вологи на термін 10 діб. Після витримки у камері тест-плати висушувались при кімнатній температурі протягом двох годин. Далі по аналогії до тест-плат першої групи було визначене усереднене значення адгезії f_c^a до поверхні керамічної пластини після витримки плат у вологому середовищі протягом 10 діб.

Зразки третьої групи із 5-ти тест-плат з товстоплівковими струмопровідними елементами оброблялися водорозчинним флюсом Л-5 АУ-

ЗО.033.002 ТУ. Час обробки становив 1 хв., після чого залишки флюсу змивались водою протягом 1хв. Після обробки плат флюсом зразки висушувались при кімнатній температурі протягом двох годин. Далі кожен товстоплівковий струмопровідний елемент (оброблений флюсом і відмитий водою від залишків флюсу) на кожній платі був оглянутий під мікроскопом при 16-ти кратному збільшенні. В результаті огляду оцінювалась чіткість контурів товстоплівкового елемента (в вигляді квадрату). Після цього було проведено лудіння вказаних товстоплівкових струмопровідних елементів олов'яно-свинцевим припоєм ПСрОС-3-58 і по аналогії до тест-плат першої групи було визначене усереднене значення адгезії f_c^p товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні кераміки після обробки поверхні даних елементів водорозчинним флюсом Л-5.

Значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів тест-плат кожної групи, а також результати оцінки стану поверхні товстоплівкових струмопровідних елементів вказані в таблиці.

Для порівняння властивостей товстоплівкових струмопровідних елементів, отриманих із пропонуваної пасти і відомої пасти згідно до прототипу, із використанням якої також були виготовлені тест-плати з топологією, що відповідала описаній раніше. Методики визначення адгезії і оцінки стану поверхні товстоплівкових струмопровідних елементів, отриманих із пасти згідно до прототипу, були такими ж як і для пропонуваної пасти. Значення адгезії товстоплівкових струмопровідних елементів, виготовлених із пасти згідно до прототипу, а також результати оцінки стану їх поверхні наведені в таблиці.

Таблиця

№ п. п.	Склад пасти відповідно до корисної моделі, (мас. %)					Склад дрібнодисперсного порошку вісмутборосилікатного скла (мас. %)					Склад дріб, порошку свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу (мас. %)				Характеристики товстоплівкових електропровідних елементів			
	Вміст дрібнодисперсних порошоків				Вміст органічної зв'язки	SiO ₂	B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CdO	ZnO	PbO	SiO ₂	ZnO	TiO ₂	Значення адгезії (усереднені)			Стан поверхні
	Ag	Pd	Bi-B-Si скло*	Pb-Si С.К.М****											f _c ⁿ с) кГ/с	f _c ^в кГ/с	f _c ^ф кГ/с	
1	55	18	1	1	25	7	14	50	20	9	30	40	25	5	175	170	165	Без дефектів
2	65	11	4	5	15	15	25	35	12	13	55	20	15	10	200	185	175	Без дефектів
3	72	11	1	1	15	10	20	40	15	15	50	22	20	3	190	180	160	Без дефектів
4***	62	13	2	3	20	10	20	43	16	11	45	30	20	5	255	215	200	Без дефектів
	Склад пасти відповідно до прототипу, (мас. %)					Склад д.п. вісмутборосилікатного скла, (мас. %)												
	Вміст дрібнодисперсних порошоків				Вміст органічної зв'язки	SiO ₂	B ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	CaO****									
	Ag	Pd	Bi-B-Si скло*	RuO ₂														
5	62	13	2	3	20	10	20	43	27	-	-	-	-	-	250	140	50	Розмиті контури квадратних площадок
6	62	13	5	-	20	10	20	43	27	-	-	-	-	-	210	90	30	Розмиті контури квадратних площадок, наявність неоднор. ділянок товстоплівкових електропровідних елем.

Примітки до таблиці:

- Bi-B-Si скло - дрібнодисперсний порошок аморфного вісмутборосилікатного скла;
- **Pb-Si с.к.м - свинцевосилікатний склокерамічний матеріал;
- *** склад 4 відповідає середнім значенням компонентів пасти;
- **** модифікатор.

Як впливає із таблиці, склад 4 пасти, що заявляється, і містить середні значення кількості заявлених її компонентів, є оптимальним. Паста для товстоплівкових струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат пропонованого складу, в порівнянні з пастою згідно до прототипу забезпечує отримання наступних результатів: покращено адгезію товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні кераміки після дії волого середовища, яка досягла 215кГ/см², в той час як для прототипу відповідне максимальне значення становило 140кГ/см², покращено стійкість товстоплівкових струмопровідних елементів до дії кислотного водорозчинного флюсу Л-5, в зв'язку з чим покращено адгезію товстоплівкових струмопровідних елементів до поверхні кераміки після обробки поверхні товстоплівкових струмопровідних елементів даним флюсом, яка зросла до 200кГ/см², в той час як для прототипу відповідна величина становила 50кГ/см²;

забезпечено зменшення собівартості пасти за рахунок додаткового введення до її складу нового інгібітору спікання - дрібнодисперсного порошку

свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу замість дрібнодисперсного порошку дорогого і дефіцитного окису рідкого металу з групи двоокис рутенію чи двоокис родію при співвідношенні всіх компонентів, вказаних в таблиці.

Додаткове введення до складу пасти дрібнодисперсного порошку свинцевосилікатного склокристалічного матеріалу забезпечило підвищення вологостійкості товстоплівкових струмопровідних елементів і високу ступінь рівномірності розподілу провідникової фази в товстоплівкових струмопровідних елементах. Це є доказом високої надійності роботи під електричним навантаженням товстоплівкових струмопровідних елементів, виготовлених із пропонованої пасти.

Особливість застосування пропонованої пасти полягає в її придатності для виготовлення для товстоплівкових струмопровідних шарів внутрішніх рівнів багаторівневих комутаційних плат, які являються одними із найбільш технічно складних і функціональних, що забезпечує підвищені можливості техніки, створеної при їх використанні. Разом з цим запропонована паста може бути використана

в мікроелектроніці, радіоелектроніці, електротехніці і інших суміжних галузях промисловості для виготовлення товстоплівкових інтегральних схем гібридних схем різного ступеню складності, які

знаходять застосування у виробках побутової техніки, автомобільної електроніки на в інших сферах.