



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑳ Numer zgłoszenia: 278335

⑤ IntCl⁵:
H01C 17/06

㉑ Data zgłoszenia: 17.03.1989

BZYTELWIA
02 07 84

⑤4

Sposób wytwarzania lutownych kontaktowych warstw metalicznych Sn-Pb-Ag na ceramicznych krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego

④3 Zgłoszenie ogłoszono:
01.10.1990 BUP 20/90

④5 O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.03.1993 WUP 03/93

⑦3 Uprawniony z patentu:
Politechnika Śląska, Gliwice, PL
Centrum Naukowo-Produkcyjne
Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów
Krakowskie Zakłady Elektroniczne,
Kraków, PL

⑦2 Twórcy wynalazku:
Zygmunt Specjał, Gliwice, PL
Zbigniew Pruszowski, Rybnik, PL
Andrzej Koszorek, Gliwice, PL
Józef Szlufcik, Gliwice, PL
Jacek Majewski, Gliwice, PL
Jerzy Wróbel, Kraków, PL
Tadeusz Gruca, Kraków, PL
Anna Kurzyna, Kraków, PL
Marek Pieronkiewicz, Kraków, PL

⑤7

Sposób wytwarzania lutownych kontaktowych warstw metalicznych Sn- Pb-Ag na ceramicznych krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego polegający na zanurzeniu krawędzi rezystora w kontaktowej paście polimerowej Ag lub Pd-Ag, **znamienny tym**, że stosuje się pastę zawierającą 0,09-0,12 części wagowej żywicy epoksydowej korzystnie na bazie fenoloftaleiny o masie cząsteczkowej 400-1200 i liczbie epoksydowej 0,15-0,60 : 0,03-0,04 części wagowej żywicy melaminowej będącej 90% roztworem melaminy i jej pochodnych w etyloglikolu: 0,04-0,08 części wagowej szkliwa metaloorganicznego będącego 50% terpeneolowym roztworem żywiczianów bizmutu i ołowiu w proporcji 1-5 części wagowej żywiczianu ołowiu na 1 część wagową żywiczianu bizmutu: 0,72-0,84 części wagowej płatkowanego srebra lub srebra z dodatkiem 5-10% palladu o granulacji poniżej 40 μ m przy czym pasta jest rozcieńczona terpinciolem w ilości 0,1-0,4 części wagowej terpinciołu na 1 część wagową pasty, po czym zanurza się krawędzie rezystorów warstwowych strukturalnych w paście kontaktowej w czasie 10-30 sekund w temperaturze 18-25°C a następnie tak naniesioną pastę kontaktową wypala się w piecu tunelowym w czasie 30-60 minut przy czym proces wypalania pasty prowadzi się podnosząc temperaturę wypalania z szybkością, 20-40 stopni/minutę w czasie 10 - 20 minut a maksymalna temperatura wypalania wynosząca 420-480°C jest utrzymywana w czasie 10-30 minut, po czym tak otrzymaną warstwę kontaktową Ag lub Pd-Ag poddaje się procesowi wytworzenia warstwy lutownej przez zanurzenie w gorącym lutowiu o składzie 62% Sn: 36% Pb: 2% Ag o temperaturze 270°C w czasie 10 sekund.

Sposób wytwarzania lutownych kontaktowych warstw metalicznych Sn- Pb-Ag na ceramicznych krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania lutownych kontaktowych warstw metalicznych Sn- Pb-Ag na ceramicznych krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego polegający na zanurzeniu krawędzi rezystora w kontaktowej paście polimerowej Ag lub Pd-Ag, **znamienny tym**, że stosuje się pastę zawierającą 0,09-0,12 części wagowej żywicy epoksydowej korzystnie na bazie fenoloftaleiny o masie cząsteczkowej 400-1200 i liczbie epoksydowej 0,15-0,60 : 0,03-0,04 części wagowej żywicy melaminowej będącej 90% roztworem melaminy i jej pochodnych w etyloglikolu: 0,04-0,08 części wagowej szkliwa metaloorganicznego będącego 50% terpineolowym roztworem żywiczianów bizmutu i ołowiu w proporcji 1-5 części wagowej żywiczianu ołowiu na 1 część wagową żywiczianu bizmutu: 0,72-0,84 części wagowej płatkowanego srebra lub srebra z dodatkiem 5-10% palladu o granulacji poniżej 40 μm przy czym pasta jest rozcieńczona terpineolem w ilości 0,1-0,4 części wagowej terpineolu na 1 część wagową pasty, po czym zanurza się krawędzie rezystorów warstwowych strukturalnych w aście kontaktowej w czasie 10-30 sekund w temperaturze 18-25°C a następnie tak naniesioną pastę kontaktową wypala się w piecu tunelowym w czasie 30-60 minut przy czym proces wypalania pasty prowadzi się podnosząc temperaturę wypalania z szybkością 20-40 stopni/minutę w czasie 10 - 20 minut a maksymalna temperatura wypalania wynosząca 420-480°C jest utrzymywana w czasie 10-30 minut, po czym tak otrzymaną warstwę kontaktową Ag lub Pd-Ag poddaje się procesowi wytworzenia warstwy lutownej przez zanurzenie w gorącym lutowniu o składzie 62% Sn: 36% Pb: 2% Ag o temperaturze 270°C w czasie 10 sekund.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania lutownych kontaktowych warstw metalicznych typu Sn-Pb-Ag na ceramicznych krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego.

Znane są z katalogów takich firm jak Engelhard czy Du Pont i stosowane sposoby metalizacji krawędzi rezystorów warstwowych strukturalnych metodą polegającą na zanurzeniu krawędzi rezystorów w pastach przewodzących na bazie etylocelulozy i fryty szklanej, następnie ich wypalanie celem otrzymania warstwy kontaktowej, a w końcowym etapie na zanurzeniu w ciekłym lutowniu przez co otrzymuje się kontaktowe warstwy przewodzące o dobrej lutowności służące zwłaszcza do montażu powierzchniowego.

Jak wynika z opisów patentowych St.Zjedn.Ameryki nr 3 149 002, 3 326 645, 3 659 274, w skład stosowanych past przewodzących i rezystywnych wchodzi trzy zasadnicze materiały: faza szklista, mieszanina substancji organicznych oraz materiał podstawowy decydujący o właściwościach elektrycznych warstwy przy czym materiałem tym są najczęściej proszki metali lub ich stopów takich jak Ag, Au, Pt-Au, czy Pd-Ag czy Pd-Au. Role spoiwa warstwy przewodzącej spełnia drobno zmielona fryta szklana, która w procesie obróbki termicznej ulega stopieniu i spaja ze sobą ziarna proszku metalicznego oraz zapewnia dobrą przyczepność warstwy do podłoża.

Dzięki dodatkowi składników organicznych mieszanina sproszkowanego metalu i fryty szklanej nabiera cech pasty przy czym pastę taką nanosić można metodą zanurzeniową, stemplowania lub sitodruku. Najczęściej stosowanym składnikiem organicznym jest roztwór pochod-

nych celulozy w terpinolu czy octanie butylokarbitolu, przy czym dodaje się także dodatki regulujące napięcie powierzchniowe kompozycji po jej wydrukowaniu na bazie żywic silikonowych.

Wszystkie te znane i stosowane rozwiązania wymagają jednak wypalania past kontaktowych w przedziale temperatur 500- 100°C (Donald W.Hamer, James V. Biggers, Technologia układów scalonych grubowarstwowych WNT Warszawa 1976 str. 18-20).

Z uwagi na konieczność wytworzenia warstwy kontaktowej rezystorów warstwowych strukturalnych w zakresie temperatur nie przekraczającej 500°C, gdyż przekroczenie tej temperatury powoduje zmiany rezystancji rezystora warstwowego strukturalnego niemożliwym jest stosowanie past kontaktowych na bazie etylocelulozy i fryty szklanej, koniecznym zaś jest stosowanie past polimerowych z dodatkiem niskotopliwego szkliwa metaloorganicznego. Dodatek szkliwa jest konieczny niezależnie od rodzaju stosowanej żywicy gdyż zwiększa adhezję pasty do ceramicznego podłoża i umożliwia stosowanie procesu wysokotemperaturowego wytwarzania warstwy lutownej bez obawy termicznej degradacji pasty kontaktowej.

Znane są z katalogów firmy Purdue UNIVERSITY i stosowane szkliwa metaloorganiczne dające po wypaleniu tlenki takich pierwiastków jak ołów, bizmut, krzem czy ruten. Zaletą tych szkliw jest ich termiczna degradacja w zakresie temperatur 350 - 500° C co pozwala na ich zastosowanie w niskotemperaturowych pastach rezystywnych charakteryzujących się dobrą przyczepnością do podłoża ceramicznego. Jak dotąd brak jednak zastosowania tych szkliw w polimerowych pastach przewodzących z uwagi na niższy zakres wypalania pozostałości organicznej polimerów wynoszący 250- 350°C, co powoduje termiczną degradację pasty przed wytworzeniem adhezyjnej warstewki szkliwa. Stosowanie żywic epoksydowych na bazie dianu, żywic poliestrowych, akrylowych czy poliwęglanowych daje więc negatywne wyniki w tych kompozycjach choć żywice te jak to wynika z japońskich opisów patentowych nr 88 158 241; 88 158 244; 88 120 782; 88 223 072; 88 193 972; są stosowane do wytwarzania polimerowych past kontaktowych. Większą trwałość tych kompozycji dają żywice poliamidowe lecz wadą ograniczającą ich stosowanie jest wysoka temperatura ich utwardzania. Proces utwardzania żywicy polimerowej jest pierwszym procesem następującym w czasie termicznego wypalania układu proszek metaliczny-pasta polimerowa-szkliwo metaloorganiczne i w wypadku zachodzenia tego procesu w zakresie przedziału temperatur powyżej 200° istnieje możliwość spłynięcia pasty przewodzącej naniesionej na krawędź i rozlania się jej na całą powierzchnię płytki powodując zwarcie elektryczne rezystorów strukturalnych. Tak więc stosowana w tym procesie pasta polimerowa winna wykazywać się trwałością rzędu 6 miesięcy w temperaturze pokojowej umożliwiającą jej magazynowanie, odpornością na termiczną degradację w temperaturze poniżej 350°C, przy czym jej utwardzenie winno zachodzić w czasie nie przekraczającym kilku minut w zakresie temperatur 100-150°C co zabezpiecza zachowanie właściwego konturu kontaktu rezystora. Wykonanie takiej pasty przewodzącej nie jest jednak możliwe w świetle aktualnego stanu wiedzy. Z uwagi na masowy charakter produkcji rezystorów strukturalnych wskazanym jest, aby pasta wykonana była ze składników dostępnych na rynku krajowym.

Znane są również inne sposoby wytworzenia warstwy kontaktowej charakteryzującej się dobrą lutownością na krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 123 490 sposób selektywnej, próżniowej a następnie chemicznej i elektrochemicznej metalizacji krawędzi ceramicznych pozwala na osiągnięcie lutownych i przewodzących warstw kontaktowych wymaga jednak skomplikowanego i drogiego oprzyrządowania. Dodatkową wadą tej metody jest konieczność otrzymywania bardzo gładkich powierzchni ceramicznych niemożliwych do uzyskania przy dotychczas stosowanej technologii laserowego nacinania i łamania płytek na paski.

Sposób wytwarzania lutownych warstw metalicznych Sn-Pb-Ag na ceramicznych krawędziach rezystorów warstwowych strukturalnych służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego polegający na zanurzeniu krawędzi rezystora w kontaktowej paście polimerowej Ag lub Pd-Ag polega na tym, że stosuje się pastę zawierającą 0,09- 0,12 części wagowej żywicy epoksydowej korzystnie na bazie fenoloftaleiny o masie cząsteczkowej 400-1200 i liczbie epoksydowej 0,15-0,60; 0,03-0,04 części wagowej żywicy melaminowej będącej 90 % roztworem melaminy i jej pochodnych w etyloglikolu 0,04-0,08 części wagowej szkliwa metaloor-

ganicznego będącego 50% roztworem żywiczianów bizmutu i ołowiu w proporcji 1-5 części wagowej żywiczianu ołowiu na 1 część wagową żywiczianu bizmutu; 0,72-0,84 części wagowej płatkowanego srebra lub srebra z dodatkiem 5-10% palladu o granulacji poniżej 40 μm , przy czym pastę rozcieńcza się terpineolem w proporcji 0,1-0,4 części wagowej terpineolu na 1 część wagową pasty. Po zanurzeniu krawędzi rezystorów warstwowych strukturowych w paście olimerowej kontaktowej Ag lub Pd-Ag w czasie 10-30 sekund w temperaturze 18-25°C, tak naniesioną pastę wypala się w piecu tunelowym w czasie 30-60 minut, przy czym proces ten prowadzi się podnosząc temperaturę wypalania pasty z szybkością 20-40 stopni/minutę w czasie 10-20 minut, aż do osiągnięcia maksymalnej temperatury wynoszącej 420-480°C, przy czym temperatura ta jest utrzymywana w czasie 10-30 minut, po czym tak otrzymaną warstwę kontaktową Ag lub Pd-Ag o adhezji do ceramicznego podłoża zawierającego 92-96% Al_2O_3 wynoszącej minimum 10 N/cm^2 i rezystancji poniżej 0,1 ohma/kwadrat poddaje się procesowi wytworzenia warstwy lutownej przez zanurzenie w gorącym lutowiu o składzie 62% Sn; 36% Pb; 2% Ag, temperaturze 270°C w czasie 10 sekund otrzymując lutowną warstwę kontaktową o rezystancji poniżej 0,1 ohma/kwadrat i adhezji do podłoża powyżej 10 N/cm^2 umożliwiającą powierzchniowy montaż rezystorów warstwowych strukturowych.

Stosowanie powyżej opisanego sposobu umożliwia wykonanie warstwy kontaktowej na krawędzi rezystora w takim zakresie temperatur w jakim nie zachodzi obawa zmian jego rezystancji w wyniku stosowania dodatkowego procesu wypalania, zaś trwałość i tiksotropowa pasta polimerowa charakteryzuje się dodatkowo szybkim utwardzaniem już w zakresie temperatur 160-220°C co umożliwia otrzymywanie kontaktów o właściwej szerokości uniemożliwiającej zwarcie rezystora. Dzięki zastosowaniu szkliv metaloorganicznych osiąga się dobrą adhezję do podłoża z zachowaniem odporności termicznej pasty kontaktowej w procesie wytwarzania metalicznej warstwy lutownej Sn-Pb-Ag. Poniżej podano przykład wykonania warstwy metalicznej Sn-Pb-Ag charakteryzującej się dobrą lutownością, niskim przewodnictwem i wysoką adhezją do ceramicznego podłoża krawędzi rezystorów warstwowych strukturowych według wynalazku nie wyczerpujący jednak zakresu jego stosowania.

P r z y k ł a d. Na płytce alundowej o zawartości tlenku glinu wynoszącej 92 % i wymiarach 30x30x0,5 mm naciętej wstępnie laserem w sposób umożliwiający jej późniejsze łamanie na poszczególne paski i rezystory przez co w końcowej fazie otrzymuje się 320 elementów rezystywnych o identycznych wymiarach wynoszących 1,6x3,2 mm, nanosi się metodą sitodruku kontakty z pasty przewodzącej Pd-Ag wykonanej na bazie etylocelulozy, fryty szklanej, następnie element rezystywny i szkliwo zabezpieczające. Po nadruku kolejnych warstw następuje ich obróbka przez wypalanie w piecu tunelowym o ściśle wyznaczonej charakterystyce temperaturowej, przy czym maksymalna temperatura nie przekracza 850°C. W dalszej kolejności dokonuje się laserowej korekcji wytworzonej warstwy rezystywny i łamie płytkę na paski. Otrzymane tą drogą paski są zanurzone na głębokość 0,1 mm w temperaturze 20°C w polimerowej kontaktowej paście zawierającej 80 % płatkowego srebra (typ Sk-3) charakteryzującego się granulacją rzędu 30 mikrometrów; 10 % żywicy epoksydowej na bazie fenoloftaleiny o masie cząsteczkowej 570 i liczbie epoksydowej 0,42; 4% żywicy melaminowej będącej 90 % roztworem melaminy w etyloglikolu, oraz 6 % szkliwa metaloorganicznego będącego 50 % roztworem żywiczianu bizmutu i ołowiu w proporcji 1 : 1 przy czym żywiczian bizmutu po wypaleniu daje 15,9 % Bi_2O_3 a żywiczian ołowiu 31,6 % PbO . W celu osiągnięcia właściwej reologii rozcieńcza się pastę polimerową terpineolem wykorzystując fakt rozpuszczania się wszystkich jej organicznych składników w tym rozcieńczalniku w proporcji 1 część wagowa żywicy /0,3 części wagowe terpineolu. Tak osadzoną warstwę kontaktową wypala się przelotowym piecem tunelowym w czasie 30 minut przy czym maksymalną temperaturę 450°C osiąga się po 12 minutach a próbka przebywa w tej temperaturze przez 10 minut. Po wypaleniu osiąga się przyczepną warstwę kontaktową o rezystancji 0,1 ohm/kwadrat, którą poddaje się procesowi wytworzenia warstwy lutownej w celu wytworzenia lutownej warstwy kontaktowej. Proces wytworzenia warstwy lutownej prowadzi się zanurzając pometalizowane krawędzie rezystorów w gorącym lutowiu (temperatura 270°C czas trwania tego procesu 10s) o składzie 62 % cyny 36 % ołowiu i 2 % srebra przy czym ten ostatni dodatek zabezpiecza przed niepożądaną migracją srebra z

warstwy kontaktowej do lutownej. Po zakończeniu tego procesu następuje łamanie pasków na poszczególne rezystory warstwowe strukturalne służące do montażu powierzchniowego.

160 358

**Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 10 000 zł**