

К. т. н. Н. М. ВАКИВ, к. ф.-м. н. И. В. ГАДЗАМАН,
к. х. н. О. Я. МРУЗ, В. Г. НЕМЕШ

Украина, г. Львов, НПП «Карат», НПП «Микротех Карат»;
Дрогобычский гос. педагогич. ун-т им. Ивана Франко
E-mail: mrooz@novas.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
14.03 2007 г.

Оппонент к. т. н. М. А. ПРИМОВИЧ
(НПП "Стелит", г. Львов)

ПРИМЕНЕНИЕ БЕССВИНЦОВОГО СТЕКЛА В ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОРЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Показаны возможности использования барий-магний-боросиликатного стекла марки МБ-60 без содержания свинца для создания экологически безопасных толсто пленочных терморезисторных паст.

На сегодняшний день толсто пленочная технология играет существенную роль в производстве элементной базы электроники с тенденцией к возрастанию в будущем, поскольку отвечает современным требованиям миниатюризации, интеграции, высокой стабильности и надежности электронных приборов [1—3]. В связи с этим разработки новых толсто пленочных материалов приобретают особую актуальность.

В настоящей работе обсуждаются технологические особенности изготовления и электрические характеристики терморезистивных материалов — паст для получения толсто пленочных терморезисторов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. В качестве функционального материала, определяющего терморезистивные свойства толстых пленок, используется полупроводниковая керамика двух составов: $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ и $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ (керамика 1 и 2, соответственно). Выбранные составы функциональной керамики применялись для получения толсто пленочных материалов с высокой термочувствительностью (значения тепловой постоянной

$B_{25/85} \geq 3540 \text{ K}$) [4—6]. При этом в толсто пленочных композициях в качестве неорганического связующего использовалось свинцово-боросиликатное стекло марки НТ-524. Между тем экологические требования Евросоюза предполагают устранение токсических веществ при разработке электронных материалов и изделий [7], в связи с чем в данной работе исследуется возможность применения в пастах экологически безопасного барий-магний-боросиликатного стекла марки МБ-60 — без содержания свинца.

Функциональную керамику изготовляли в виде спеченных таблеток диаметром 20 мм методом традиционной керамической технологии [5, 6]. В работе выбраны отличные от предыдущих режимы высокотемпературного синтеза керамики — для керамики 1 использовалось спекание в течение 1 ч при 1200°C , для керамики 2 — спекание в течение 8 ч при 920°C + 1 ч при 1200°C + 24 ч при 920°C + 48 ч при 850°C . Затем в обоих случаях происходило медленное охлаждение до комнатной температуры. Это позволило получить многофазные материалы, состоящие из преобладающей фазы шпинели и незначительного количества дополнительных фаз (табл. 1).

В пастах применяли мелкодисперсные порошки функциональной керамики с размером поликристаллических зерен не более 5 мкм. С этой целью объемную керамику измельчали в планетарной мельнице методом мокрого помола (в среде изопропилового спирта), просушивали и гранулировали просеиванием через капроновое сито.

Для обеспечения однородности паст и, следовательно, однородности толстых пленок, стекла также применяли в виде порошков с частицами, соразмер-

Работа выполнена при поддержке Министерства промышленной политики Украины в рамках программы «Разработка важнейших новейших технологий в сфере промышленности».

Таблица 1

Фазовый состав, периоды решетки составляющих фаз функциональной керамики и толсто пленочных материалов на ее основе

Функциональная керамика			Фазовый состав толсто пленочных материалов с различными стеклами после спекания	
Номер состава	Химический состав, параметры спекания	Фазовый состав	НТ-524	МБ-60
			1	$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{1,6}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$ 1200°C/1 ч
2	$\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ 920°C/8 ч + 1200°C/1 ч + 920°C/24 ч + 850°C/48 ч	Шпинель, $a = 8,388(1) \text{ \AA}$; NiO, $a = 4,193(2) \text{ \AA}$	Шпинель, $a = 8,382(1) \text{ \AA}$; NiO, $a = 4,191(2) \text{ \AA}$	Шпинель, $a = 8,385(1) \text{ \AA}$; NiO, $a = 4,192(2) \text{ \AA}$

ными с поликристаллами керамического порошка. В состав композиций включали легкоплавкий оксид висмута Bi_2O_3 (температура плавления 825°C), который является одновременно стеклообразующим компонентом и модифицирующей добавкой, облегчающей процессы плавления стекол при вжигании толсто пленочных композиций. В качестве органического носителя композиций использовали органическую связку СМ-2, представляющую собой раствор этилцеллюлозы в терпинеоле.

Пасты получали смешиванием порошкообразных компонентов с органической связкой и последующим перетиранием на двухвалковой пастотерке. При этом использовали базовую рецептуру толсто пленочных композиций [6], которая была усовершенствована по результатам технологических исследований. В частности, в состав паст дополнительно введены необходимые количества реологических модификаторов (таких как синтанол, пеногаситель и бутилкарбитацетат), а также увеличено содержание органического растворителя для обеспечения оптимальных условий трафаретной печати.

Были приготовлены четыре толсто пленочные композиции (с использованием стекла двух марок и керамики 1 и 2) с одинаковым соотношением составляющих компонентов. После операций однократной трафаретной печати, просушивания при 120°C и вжигания с использованием стандартного трапециевидного температурно-временного профиля с выдержкой 30 мин при 850°C образовывались пленки с типичной для толсто пленочной технологии толщиной 22—25 мкм.

Исследование электрических свойств толсто пленочных материалов осуществляли на трех планарных элементах размерами 2×2 мм, полученных на керамических подложках типа RUBALIT 708S (96% Al_2O_3) с предварительно сформированной проводниковой (AgPd) разводкой (рис. 1). Электросопротивление элементов измеряли по ГОСТ 21342.7—76 [8] в температурном диапазоне $25\text{—}85^\circ\text{C}$ с использованием универсального цифрового вольтметра В7-27/1 и климатической камеры МС-71 (контроль температуры при измерении осуществлялся с точностью до $\pm 0,02^\circ\text{C}$ с помощью цифрового термометра ТО-Ц024).

Определяли следующие электрические характеристики:

а) номинальное электросопротивление R_{25} при 25°C ;

б) удельное поверхностное ρ_S и объемное ρ_V электросопротивление согласно уравнениям

$$\rho_S = R_{25} / (L/w), \quad \rho_V = \rho_S h,$$

где L и w — соответственно длина и ширина элемента, заданные размерами сеткотрафарета для печати пасты;

L/w — количество квадратов (в нашем случае $L/w=1$);

h — толщина пленки, измеренная с помощью профилометра-профилографа ДЕКТАК;

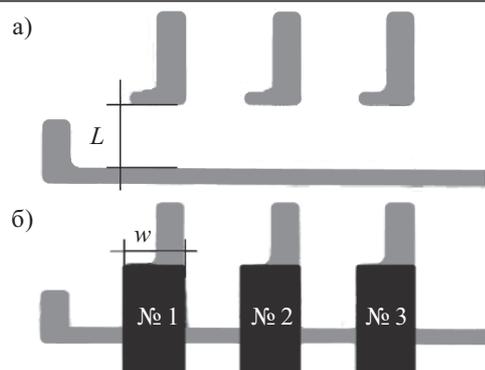


Рис. 1. Конфигурация электродов (а) и толсто пленочных элементов (б), сформированных на подложке Al_2O_3 : L — длина элемента; w — ширина элемента

в) тепловую постоянную $B_{25/85}$ в температурном диапазоне $25\text{—}85^\circ\text{C}$ и ТКС при 25°C (по ГОСТ 21342.8—76 [9]);

г) стабильность толсто пленочных терморезисторов — по относительному изменению номинального электросопротивления $\Delta R/R_0$ от времени t выдержки образцов при повышенной температуре ($170 \pm 1^\circ\text{C}$):

$$\Delta R/R_0 = (R_t - R_0) / R_0,$$

где R_t — номинальное сопротивление образца после его выдержки в течение $t=500$ ч в камере НПС-222 при температуре испытания;

R_0 — номинальное сопротивление при $t=0$ ч.

Результаты рентгеновских исследований (метод порошка, дифрактометр HZG-4a) показывают, что под влиянием выбранной температуры вжигания пленок фазовый состав функциональных материалов не изменяется (см. табл. 1).

В табл. 2 приведены электрические характеристики толсто пленочных материалов в зависимости от состава функциональной керамики и марки стекла. Замена РbО-содержащего стекла стеклом МБ-60 приводит к повышению номинального электросопротивления толсто пленочных материалов на основе керамики 1 и к незначительному понижению этого параметра для материалов из керамики 2. Соответствующим образом изменяется и удельное объемное сопротивление материалов: значение ρ_V возрастает от 22 до $25 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ и уменьшается от 42 до $36 \text{ Ом}\cdot\text{м}$ для толстых пленок, базирующихся соответственно на

Таблица 2

Электрические характеристики толсто пленочных материалов в зависимости от состава функциональной керамики и марки стекла

Номер состава керамики	Марка стекла	Условное обозначение партии материала	* ρ_S , кОм/□	$B_{25/85}$, К	ТКС при 25°C , %/К	$\Delta R/R_0$ после 500 ч при 170°C , %
1	НТ-524	1.1	900	3650	-4,1	1,3
	МБ-60	1.2	1060	3650	-4,1	1,0
2	НТ-524	2.1	1670	3570	-4,0	13,7
	МБ-60	2.2	1630	3540	-4,0	1,4

* Среднее значение для трех толсто пленочных элементов одной партии.

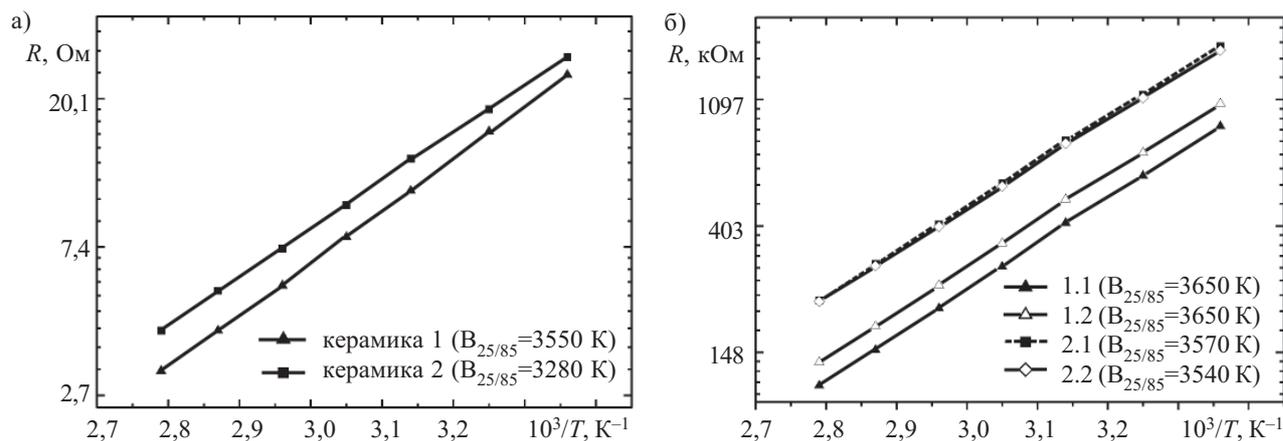


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления функциональной керамики 1 и 2 (а) и толсто пленочных терморезисторов на ее основе с применением различных стекол (б)

керамике 1 и 2. Как и в предыдущих исследованиях [5, 6], удельное объемное сопротивление толсто пленочных материалов примерно на порядок выше, чем у исходной полупроводниковой керамики.

Возможны несколько причин повышения сопротивления материалов в толсто пленочном исполнении, среди них наличие стекла, пористость и др. Известно, что стекло в толсто пленочных материалах выполняет функцию неорганического связующего, которое обеспечивает сцепление пленки с подложкой и связывание частиц полупроводниковой керамики между собой [10]. Так как по своим свойствам стекло — диэлектрик, то образующиеся при связывании керамических поликристаллов стеклофазные прослойки препятствуют процессам электропереноса в пленке и тем самым повышают электросопротивление материала, т. е. стекло действует также и как вторая функциональная фаза толсто пленочного материала. Как показывают исследования поверхности пленок, выполненные методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа LEO 982, толстые пленки характеризуются наличием пористости, которая также может вносить существенный вклад в повышение их электросопротивления.

Можно предположить, что понижение пористости пленок и, как результат, некоторое снижение их удельного электросопротивления, может быть достигнуто корректированием режимов помолы исходной керамики, количества составляющих компонентов толсто пленочных паст, а также оптимизацией температурно-временных режимов вжигания толстых пленок. Существенного снижения сопротивления стеклосодержащих толсто пленочных материалов можно достичь с помощью введения в состав композиций порошков благородных металлов или их соединений (Ag, RuO₂ и др.) [3, 11].

На рис. 2, а показаны R/T -характеристики исходной функциональной керамики 1 и 2, на рис. 2, б — R/T -зависимости пленок на их основе, полученных из бессвинцовых составов толсто пленочных материалов 1.2 и 2.2 и PbO-содержащих составов 1.1 и 2.1 (табл. 2). Как видно, все представленные материалы в температурном диапазоне 25—85°C характеризуются экспоненциальной зависимостью сопротивле-

ния от температуры. При замене стекла марки НТ-524 на стекло марки МБ-60 значения тепловой постоянной $B_{25/85}$, которые характеризуют температурную чувствительность материалов, сохраняются на том же уровне для материалов из керамики состава 1 и незначительно уменьшаются для материалов на основе керамики 2 (рис. 2, б, табл. 2). Оба состава бессвинцовых толсто пленочных материалов обеспечивают получение терморезисторов с высокой термочувствительностью (значения $B_{25/85} \geq 3540$ К и отрицательного ТКС при 25°C ≥ 4 %/К), что показывает перспективность их использования для сенсоров температуры.

Создание материалов для температурных сенсоров требует не только достижения необходимых электрических параметров, но и обеспечения их стабильности в процессе эксплуатации, в том числе и при повышенных температурах [11]. Результаты испытания на стабильность электрического сопротивления толсто пленочных терморезисторов, полученных из паст различных составов (бессвинцовых и PbO-содержащих) при длительной выдержке (500 ч) при 170°C показали преимущество бессвинцовых составов толсто пленочных материалов (табл. 2), что может быть связано с достижением в них более высокой плотности после вжигания.

Таким образом, заменой PbO-содержащего стекла марки НТ-524 стеклом марки МБ-60 (без содержания свинца) получены экологически безопасные толсто пленочные терморезисторные материалы, которые характеризуются высокой температурной чувствительностью и улучшенными параметрами стабильности электросопротивления, что в совокупности указывает на их перспективность для создания температурных сенсоров.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Setter N. Electroceramics: looking ahead // J. Eur. Ceram. Soc.— 2001.— Vol. 21.— P. 1279—1293.
2. Balos M. Senzory teploty realizovane technologii tlustych vrstev // Automa.— 2003.— N 1.— P. 11—16.
3. Ikegami A., Arima H., Tosaki H. et al. Thick-film thermistor and its applications // IEEE Transactions on Components, Hybrids,

and Manufacturing Technology.— 1980.—Vol. СНМТ-3, N 4.— P. 541—550.

4. Шпотюк О. И., Гадзаман И. В., Охримович Р. В. и др. Использование керамики на основе твердых растворов $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cu})_3\text{O}_4$ для толсто пленочных терморезисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2002.— № 4–5.— С. 55—57.

5. Brunets I., Mrooz O., Shpotyuk O., Altenburg H. Thick-film NTC thermistors based on spinel-type semiconducting electroceramics // Proc. 24th Intern. Conf. on Microelectronics (MIEL 2004).— Nis, Serbia and Montenegro.— 2004.— Vol. 2.— P. 503—506.

6. Гадзаман И. В., Мруз О. Я., Шпотюк О. И., Брунец И. М. Зависимость свойств толсто пленочных терморезисторов от со-

става базовой шпинели // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2005.— № 5.— С. 62—64.

7. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // Official Journal of the European Union.— L 37.— 13.02 2003.— P. 19—23.

8. ГОСТ 21342.7—76. Терморезисторы. Метод измерения сопротивления.

9. ГОСТ 21342.8—76. Терморезисторы. Метод измерения температурного коэффициента сопротивления.

10. White N. M., Turner J. D. Thick-film sensors: past, present and future // Meas. Sci. Technol.— 1997.— Vol. 8.— P. 1—20.

11. Dziedzic A., Golonka L. J., Kozlowski J. et al. Thick-film resistive temperature sensors // Ibid.— 1997.— Vol. 8.— P. 78—85.