

Ермолаев Евгений Валерьевич

Кандидат технических наук

ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет»

Калинин Евгений Владимирович

Студент магистратуры 2 курса

ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет»

**РАЗРАБОТКА СВЯЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ
МЕТАЛЛИЗАЦИИ КОРУНДОВЫХ ПОДЛОЖЕК С СОДЕРЖАНИЕМ
 Al_2O_3 ВЫШЕ 85%**

Аннотация: Результаты проведенных исследований являются крайне актуальными и посвящены разработке состава металлизационной пасты для изделий печатной микроэлектроники повышенной функциональности. Существующие на данный момент составы металлизационных паст, активно используемых для изготовления изделий печатной микроэлектроники, имеют недостаток в виде наличия импортных материалов. Как показал ряд исследований, российская реagentная база обладает большим потенциалом для замены импортных материалов, используемых в составе металлизационных паст. Кроме того, в ряде случаев, подобная замена способна улучшить характеристики существующих металлизационных паст, существенно улучшить их печатные свойства, повысить электропроводность, снизить сопротивление изоляции керамического материала, улучшить качество трафаретной печати, а также в полной мере обеспечить импортозамещение и снизить зависимость от иностранной продукции.

Ключевые слова: металлизационная паста, связующее вещество, керамическая подложка, трафаретная печать.

Ermolaev Evgeniy Valerievich
Candidate of Technical Sciences
FSBEI HE "Mari State University"
Kalinin Evgeniy Vladimirovich
2nd year master's student
FSBEI HE "Mari State University"

DEVELOPMENT OF A BINDER FOR METALLIZATION OF CORUNDUM SUBSTRATES WITH Al_2O_3 MORE 85%

Abstract: The results of the research are extremely relevant and are devoted to the development of the composition of metallization paste for printed microelectronics products with increased functionality. The currently existing compositions of metallization pastes, which are actively used for the manufacture of printed microelectronics products, have the disadvantage of the presence of imported materials. As a number of studies have shown, the Russian reagent base has great potential for replacing imported materials used in the composition of metallization pastes. In addition, in some cases, such a replacement can improve the characteristics of existing metallization pastes, significantly improve their printing properties, increase electrical conductivity, reduce the insulation resistance of ceramic materials, improve the quality of screen printing, as well as fully ensure import substitution and reduce dependence on foreign products.

Key words: metallization paste, binder, ceramic substrate, screen printing.

Пасты, предназначенные для металлизации контактных поверхностей после обжига керамических деталей, должны обеспечивать толщину, плотность покрытия и его геометрические размеры, одинаковую усадку с керамикой в процессе совместного обжига, хорошую прочность сцепления

металлизации с керамикой, небольшое сопротивление проводников после спекания, достаточно высокое усилие отрыва припаянных металлических комплектующих, незначительную шероховатость. При этом указанные эксплуатационные показатели металлизационных покрытий определяются, в частности, физико-химическими свойствами связующего вещества в составе металлизационных паст.

Органическое связующее в составе металлизационных паст отвечает за реологические свойства паст, позволяет регулировать текучесть, кроющую способность, смачиваемость, характер распределения твердых частиц в объеме пасты и степень их седиментационной устойчивости. Рационально выбранная рецептура органического связующего обеспечивает течение процесса пленкообразования, определяет адгезионную прочность металлизационной пасты, и в конечном итоге, обуславливает получение покрытий с требуемыми физико-механическими свойствами.

В работе было опробовано органическое связующее для металлизационных паст, содержащее этилцеллюлозу, дибутилфталат, смесь уайт-спирита и 2 этил-гексанола в отношении 1:1, вазелиновое масло и стеариновую кислоту [1].

Пасты, приготовленные на основе данного связующего, оказались непригодны для создания токопроводящих покрытий на поверхности керамических подложек, так как данный состав не позволил обеспечить равномерное нанесение пасты на площади групповой заготовки, которая достигала 200×200 мм². Помимо этого, состав данного связующего достаточно быстро сохнет на поверхности керамических групповых заготовок и на поверхности самого трафарета, что вызывало необходимость в постоянной корректировке вязкости пасты путем добавления в ее объем растворителя и пластификатора в определенном соотношении. Это в свою очередь способствовало образованию неровного профиля поверхности металлизационного покрытия, неравномерной толщины профиля металлизации по площади заготовки, образованию углублений на

поверхности металлизационного покрытия из-за отпечатков трафаретной сетки, что не позволило обеспечить высокое качество пайки металлических комплектующих и нанесения гальванопокрытий при выполнении дальнейших технологических операций при изготовлении керамических подложек и корпусов микросхем.

Следующая итерация состава органического связующего токопроводящих паст, содержала этилцеллюлозу, терпинеол, дибутилфталат, ланолин и смесь полиэтиленгликолевых эфиров моноолеата ангидросорбитов [2].

Органическое связующее содержало компоненты в следующем соотношении, мас. %:

Этилцеллюлоза 6,0-8,0

Терпинеол – 40,0-68,0

Дибутилфталат 15,0-35,0

Ланолин 7,0-18,0

Смесь полиэтиленгликолевых эфиров

моноолеата ангидросорбитов общей формулы – 1,0-2,0

Однако, проведенные нами испытания показали, что пасты на основе связующего-прототипа обладают низкой седиментационной устойчивостью металлических порошков в объеме раствора этилцеллюлозы, что не позволяет обеспечить стабильности реологических свойств металлизационных паст, в частности, паста быстро меняет вязкость (от 15 до 25% относительно первоначального значения). От этого увеличивался не только уровень дефектности промежуточной продукции, но еще и падала производительность труда, поскольку требовалась или корректировка вязкости, или частая переналадка оборудования (смена ракеля, изменение печатного зазора), что занимало определенное время.

Помимо этого пасты на основе данного связующего пригодны только для металлизации вручную и непригодны для металлизации на автоматах, так как требовали длительного времени сушки (до 40 минут включительно) и

температуру сушки выше 240 °С. Современная технология изготовления керамических подложек предполагает использование органического связующего, позволяющее ускорить время сушки до 5 минут и температуре сушки от 60 °С до 100 °С, что делает применение данного состава связующего в составе пасты нецелесообразным. Также применение состава данного связующего не обеспечивало необходимой плотности и воспроизводимости геометрических размеров спеченного металлизационного покрытия сложной топологии с шириной проводников менее 100 мкм.

Основной целью работы являлось создание органического связующего металлизационных паст для получения металлизационных покрытий контактных поверхностей керамических подложек, имеющих равномерную толщину и не сильно выраженный рельеф поверхности по всей площади заготовки, что позволит обеспечить высокое качество пайки металлических комплектующих и нанесение гальванопокрытий на дальнейших технологических операциях.

Поставленная цель была достигнута тем, что органическое связующее металлизационных паст для токопроводящих покрытий, содержало этилцеллюлозу, терпинеол, смесь диоктиладипината с диоктилфталатом, бутилацетат, при этом диоктиладипинат и диоктилфталат были взяты в отношении 4:1, при следующем содержании компонентов, мас. %:

Этилцеллюлоза – 10-15,0

Терпинеол – 30,0-40,0

Смесь диоктиладипината и диоктилфталата в отношении 4:1 – 25,0-30,0

Бутилацетат – 15,0-20,0

Предлагаемый состав применяли для изготовления керамических подложек, который позволил обеспечить хорошие реологические свойства металлизационной пасты на протяжении всего времени выработки металлизационной пасты, что в свою очередь способствовало формированию металлизационных покрытий с равномерной толщиной и рельефом поверхности на всей площади керамических заготовок. Сравнение качества

нанесения металлизационных паст со связующим типичного (прототип) и разработанного составов представлено на Рис.1, Рис.2.

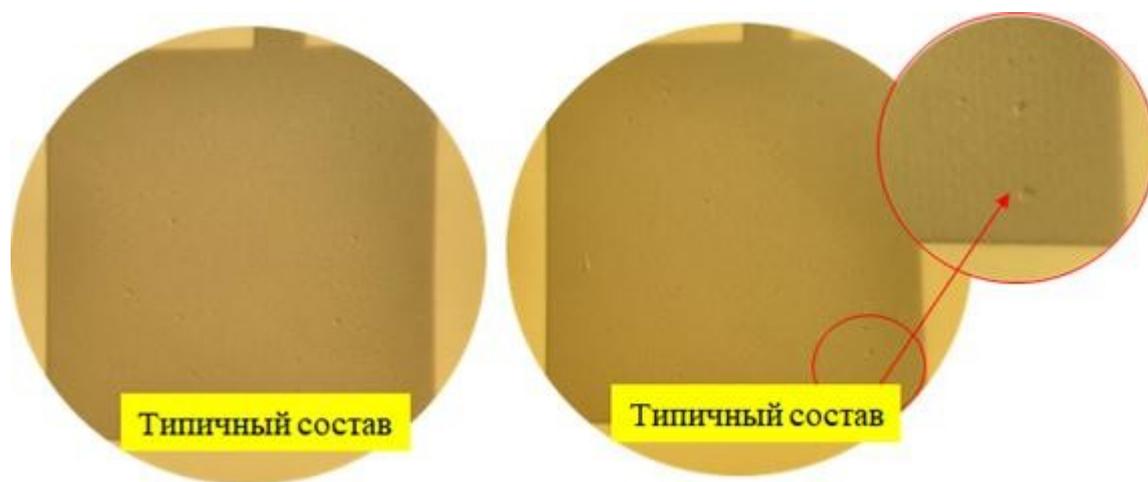


Рисунок 1 – Сравнение качества поверхности металлизации при использовании типичного (прототип) и разработанного состава связующего вещества в объеме металлизационных паст



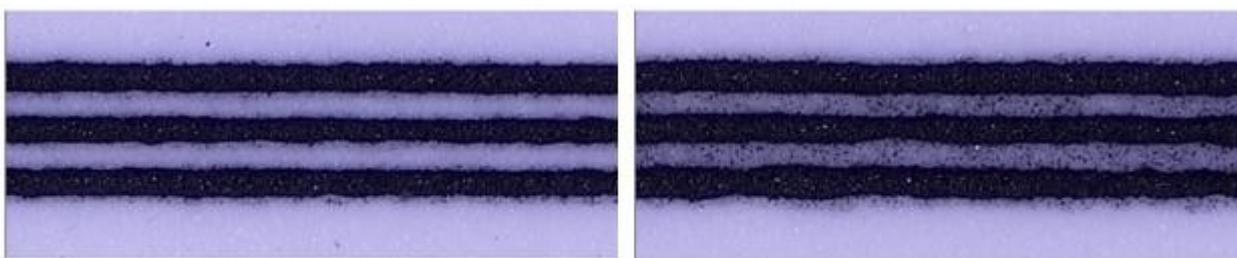
Рисунок 2 – Рельеф поверхности металлизации при использовании пасты с типичным (прототип) и разработанным составом связующего вещества

Как показано на Рис.1, при использовании в объеме металлизационной пасты связующего вещества типичного состава наблюдалось наличие дефектов поверхности металлизационного покрытия в виде раковин. Связано это с более худшей кроющей способностью, смачиваемостью и растекаемостью по сравнению с металлизационной пастой, в объеме которой

было использовано связующее вещество на основе разработанного состава. Результаты анализа качества нанесения металлизационной пасты на Рис.2 подтвердили выше сказанное, поскольку на металлизации с типичным составом связующего вещества наблюдался более выраженный рельеф трафаретной сетки, что в свою очередь говорит о более худших реологических свойствах металлизационных паст.

Разработанный состав связующего вещества изготавливался в миксере с водяной рубашкой в течение 4 часов. Данные компоненты выливались в емкость миксера в указанных пропорциях и начиналось их перемешивание. В процессе перемешивания контролировалась степень растворения этилцеллюлозы в среде растворителя и пластификатора. Допускалось увеличивать время перемешивания в миксере при медленном растворении этилцеллюлозы. По завершению времени перемешивания полученная смесь выливалась в стеклянную прозрачную емкость и переносилась в темное помещение с температурой от 20 до 25 °С. При этом банку не закрывали крышкой с целью естественной дегазации связующего в течение 24 часов. По завершению дегазации не должно было быть пузырей в объеме связующего. При наличии пузырей допускалось увеличивать время естественной дегазации.

Металлизационная паста, изготовленная на основе предложенного связующего вещества, наносилась на поверхность керамических подложек методом трафаретной печати. Качество нанесения металлизационных проводников шириной 50 мкм и технологическим зазором также 50 мкм представлено на Рис. 3.



Предлагаемый состав связующего

Прототип-связующее

Рисунок 3 – Качество нанесения металлизационных проводников шириной 50 мкм и технологическим зазором 50 мкм при одинаковой настройке режимов трафаретной печати



Предлагаемый состав связующего

Прототип-связующее

Рисунок 4 – Результат оценки поверхности керамической подложки с металлическим покрытием на просвет

Результат оценки качества поверхности металлизационного покрытия на просвет представлено на Рис. 4. Количество светлых областей на Рис. 4 соответствует количеству углублений от узлов трафаретной сетки. При получении печатного изображения с применением предлагаемого состава связующего и связующего-прототипа, настройка режимов трафаретной печати не менялась. При этом разброс толщины металлизационного покрытия на площади 200×200 мм² составил на пасте с предлагаемым составом связующего от 20 до 24 мкм при средней толщине 21,4 мкм, а на связующем-прототипе от 22 до 34 мкм при средней толщине 28,1 мкм.

Среднее значение усилия отрыва металлических комплектующих (например, металлических выводов), припаянных к металлизационным площадкам, сформированных с применением предлагаемого связующего по 50 образцам составило 2,57 кгс, а с применением связующего-прототипа не превысило 1,23 кгс.

Таким образом был разработан состав связующего вещества для металлизационной пасты с применением отечественных сырьевых материалов. Состав действителен при следующем содержании компонентов, мас. %: этилцеллюлоза 10,0-15,0, терпинеол 30,0-40,0, смесь диактиладипината и диоктилфталата в соотношении 4:1 – 25,0-30,0, бутилацетат – 15,0-20,0.

Сопоставительный анализ разработанного состава с ранее опробованными показал, что предлагаемый состав связующего отличался введением и заменой новых компонентов. Использование данных компонентов в составе связующего вещества позволило создать металлизационные пасты, обеспечивающих равномерную толщину и не сильно выраженный рельеф поверхности по всей площади керамической заготовки, что позволило обеспечить высокое качество пайки металлических комплектующих и нанесение гальванопокрытий на дальнейших технологических операциях.

Список литературных источников

1. Новицкая Р.А., Куликова Т.И. и др. Органическое связующее токопроводящих паст: пат. 1702437 СССР № 584440; заявл. 05.10.1989; опубл. 30.12.1991, Бюл. № 48.

2. Авдеева Т.И., Михайлова Н.А., Продавцова Э.И., Науменко-Живая В.В., Хуцкая В.А., Шамкова М.В. Органическое связующее для металлизационных паст наружных электродов многослойных керамических конденсаторов: пат.

2018183 Рос. Федерация № 4870702; заявл. 10.01.1990; опубл. 08.15.1994,
Бюл. № 21.