DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 225 126 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 03 C 27/00
C 03 C 3/066

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 03 C / 261 401 3 (22) 30.03.84 (44) 24.07.85

(71) VEB Elektronische Bauelemente „Carl von Ossietzky" Teltow, 1530 Teltow, Ernst-Thälmann-Straße 10, DD
(72) Teuschler, Hans-Joachim, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik, deren Anwendung, speziell in der integrierten Hybridtechnik, von der Anordnung von mindestens zwei gedruckten Leiterzugebenen gekennzeichnet und durch Isolationsschichten elektrisch getrennt sind. Als neues Wirkprinzip zur Realisierung der partiell rekristallisierten Glasphasen wird eine Oberflächenbelegung der Feinstpulver mit Kristallisationsreaktanten in der Art vorgenommen, daß diese molekular gelöst über den Druckträger während des Dispergierungsprozesses herangeführt werden. Diese Reaktanten werden in Form von metallorganischen Verbindungen eingesetzt und während des Sintervorganges in die oxidische Modifikation überführt. Hierdurch werden die notwendigen Rekristallisationsverhältnisse durch die möglichen Konzentrationsveränderungen der Reaktanten einstellbar. Rekristallisierte Isolationsschichten in Multilayeranordnungen sind für die iterativen Sinterprozesse von alternierenden Leit- und Isolationsschichten notwendig. Die Erfindung bezieht sich auf die partielle Ausbildung einer monoklinen Celsianphase in Isolationsglasstrukturen.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 225 126 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 03 C 27/00
C 03 C 3/066

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 03 C / 261 401 3	(22)	30.03.84	(44)	24.07.85

(71) VEB Elektronische Bauelemente „Carl von Ossietzky" Teltow, 1530 Teltow, Ernst-Thälmann-Straße 10, DD
(72) Teuschler, Hans-Joachim, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik, deren Anwendung, speziell in der integrierten Hybridtechnik, von der Anordnung von mindestens zwei gedruckten Leiterzugebenen gekennzeichnet und durch Isolationsschichten elektrisch getrennt sind. Als neues Wirkprinzip zur Realisierung der partiell rekristallisierten Glasphasen wird eine Oberflächenbelegung der Feinstpulver mit Kristallisationsreaktanten in der Art vorgenommen, daß diese molekular gelöst über den Druckträger während des Dispergierungsprozesses herangeführt werden. Diese Reaktanten werden in Form von metallorganischen Verbindungen eingesetzt und während des Sintervorganges in die oxidische Modifikation überführt. Hierdurch werden die notwendigen Rekristallisationsverhältnisse durch die möglichen Konzentrationsveränderungen der Reaktanten einstellbar. Rekristallisierte Isolationsschichten in Multilayeranordnungen sind für die iterativen Sinterprozesse von alternierenden Leit- und Isolationsschichten notwendig. Die Erfindung bezieht sich auf die partielle Ausbildung einer monoklinen Celsianphase in Isolationsglasstrukturen.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

Zur PS Nr. 225 126
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z. Pat.Ges.)

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik, deren Anwendung, speziell in der integrierten Hybridtechnik, von der Anordnung von mindestens zwei gedruckten Leiterzugebenen gekennzeichnet und die durch Isolationsschichten elektrisch getrennt sind.
Dickschichtmultilayerschaltungen werden vorrangig als Systemträger für höher integrierte Hybridsysteme eingesetzt, bei welchen sich Leiterzugkreuzungen nicht vermeiden lassen und ein hoher Integrationsgrad realisiert werden soll.
Die Anwendungen sind multivalent in der Konsumgüterindustrie, in der kommerziellen Technik, in der Medizintechnik und in der Militär- und Weltraumtechnik gegeben.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Multilayerisolationsstrukturen werden in der Dickschichttechnik nach dem gleichen Siebdruck- und Sinterregime hergestellt wie Leit- und Widerstandsstrukturen. Für den Siebdruckprozeß werden speziell entwickelte Pasten eingesetzt, die aus funktionellen Bestandteilen, Glasbindemitteln und Druckträgern bestehen.

10.7.84-0184182

Multilayerisolationsstrukturen werden aus Pastensystemen hergestellt, deren Feststoffanteil meist aus reinen Glasphasen besteht und in der Sinterzone des Einbrenndurchlaufofens zum Teil rekristallisiert. Diese Rekristallisationsschichten weisen derartige stabile thermodynamische Eigenschaften auf, daß sie mehrmals das gleiche Sinterregime ohne wesentliche Störungen des Schichtaufbaus durchlaufen können. Hierdurch wird der iterative Sinterbetrieb ermöglicht, der die Komposition des Multilayeraufbaus von alternativ angeordneten Leit- und Isolationsschichten zuläßt. Durch geeignete Fensterstrukturierungen der Isolationsschichten lassen sich 2 bis 10 Leiterstrukturen übereinander in der Art realisieren, daß sich durch eine abschließende Hybridisierung hochintegrierte Schaltungen herstellen lassen. Die Einbeziehung von ebenfalls siebgedruckten Widerständen ist möglich und läßt u.a. die Durchführung eines Funktionsabgleiches mit einem YAG-Laser zu.
Zur Hybridisierung eignen sich die folgenden Bauelemente: Konventionelle Chips, Flip-Chips, Beam-leads, Miniaturpackages und nackte IC usw.
Bei Multilayerisolationspasten werden zwei Wirkungsprinzipien bezüglich des Kristallisationsmechanismus unterschieden:
1. Das Vitroceramprinzip ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer zu Feinstpulver aufgemahlenen Glasfritte, die bereits alle für die Kristallisation notwendigen Reaktanten enthält.
2. Das Compositprinzip ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer zu Feinstpulver aufgemahlenen Glasfritte, der als Composit eine für die Kristallisation notwendige Komponente als Feinstpulver zugesetzt wird.
Multilayerisolationsstrukturen werden im allgemeinen im Zweifachdruck auf ein, mit der ersten gesinterten Leiterbahn versehenen, Substrat übertragen. Der Sinterprozeß der beiden Isolationsschichten erfolgt simultan bei dem Brennprofil, welches auch zur Realisierung der Leiterbahn- und Widerstandsstrukturen angewendet wird z.B. im 60 Minutenzyklus mit 10 Minuten Haltezeit bei 850 ^{o}C $\pm$ 1 K.
Als Prototyp für die rekristallisierende Phase in einer Glasmatrix ist die monokline Celsianbildung anzusehen. Hierbei

handelt es sich um die kristalline Ausbildung eines Bariumalumosilikatsystems nach $BaO-Al_2O_3-2\ SiO_2$.

Die analytische Zusammensetzung kommerzieller Multilayerisolationspasten nach dem Celsianprinzip liegt in folgenden Grenzen:

25 - 35	Gew.-%	SiO_2
3 - 6	Gew.-%	B_2O_3
8 - 16	Gew.-%	Al_2O_3
4 - 8	Gew.-%	CaO
0 - 4	Gew.-%	MgO
6- 12	Gew.-%	ZnO
20 - 30	Gew.-%	BaO

Im allgemeinen werden die gedruckten und getrockneten Multilayerisolationspasten (MI-Pasten) einem definierten Brennprofil in einem Durchlaufsinterofen unterzogen. Hauptsächlich wird das 60-Minutenprofil mit 10 Minuten Haltezeit bei 850 °C ± 1 K angewendet. Vor der Sinterzone werden die zu sinternden Strukturen durch die Ausbrennzone geführt, in der die gesamte organische Phase (Druckträgerharze bzw. Polymere) durch pyrolytische Verbrennungen quantitativ entfernt wird. Bei der Anwendung einer inerten Brandführung (Stickstoff) muß die organische Phase über pyrolytische Fugazitäten, d.h. ohne Verbrennungsprozesse, quantitativ ausgetrieben werden. Keinesfalls dürfen sich Kohlenstoffträger bei beginnender Sinterung in den Porenräumen befinden, da Kohlenstoffausscheidungen (Norit, Glanzkohlenstoff) den geforderten Isolationswiderstand von 10^{12} Ohm (bei einer Schichtdicke von 40 µm und 1 cm^2 Grund- und Deckelektrode) nicht gewährleisten.

Während der Haltezeit bei der Sintertemperatur sollen die thermodynamischen Zustände eingestellt werden, welche die Celsiankristallisation (monokl.) erwarten lassen. Da dieser Prozeß intermediär an die Keimbildungsarbeiten mit anschließenden Wachstumsgradienten gebunden ist, gelten auch die typischen Fakten der Keimbildungsverzögerung oder des Ausbleibens der funktionell geforderten Kristallisation.

Um dieses Fehlverhalten möglichst ausschließen zu können, ist wenigstens ein Pastenproduzent dazu übergegangen, dem Feinstpulverversatz nach dem Vitroceram- und/oder Compositprinzip Celsiankeime in Feinstpulverform zuzusetzen.

Gemäß DE-OS 2.655.085 können partiell rekristallisierenden Gläsern auch Kristallkeimbildner vom Typ ZrO_2 und TiO_2 zugesetzt werden. Ein ähnliches Verhalten wurde im GB-PS 1.416.981 durch die Einbeziehung dieser "Trübungsoxide" in der Summe 5-15 Gew.% und in der DE-OS 2.714.220 durch die Einbeziehung kristalliner ternärer Oxide in der Summe von 10-35 Gew.-% beschrieben.
Um das Problem der iterativen thermischen Beständigkeit, des hohen Isolationswiderstandes und einer hohen Durchschlagfestigkeit (Stehspannungsprüfung) zu meistern, wurde weiterhin in der DE-OS 2.445.140 vorgeschlagen, daß die MI-Schichtanordnung aus zwei Schichten aufgebaut wird. Die erste Schicht soll aus einem Borsilikatgas (>5 Gew.-% B_2O_3, > 55 Gew.-% SiO_2) und die zweite Schicht aus einer Glaskeramik mit > 20 Gew.-% Kristallanteil bestehen.
Allen bekannten Multilayerisolationspasten, aus denen die MI-Strukturen durch einen Sinterprozeß erzeugt werden, ist gemeinsam, daß analytisch homogene Feinstpulver eingesetzt werden. Bei den Vitroceramgläsern ist diese Eigenschaft klar ersichtlich, auch wenn als zweite analytisch homogene Phase Feinstkeimbildneroxide eingesetzt werden. Compositgläser bestehen ebenfalls aus zwei oder mehreren analytisch homogenen Phasen. Die partiellen thermodynamischen Kristallisolationsbedingungen müssen sich unter dem Sintertemperatureinfluß zwischen diesen Phasen ausbilden.
Von Schiller, Horte und Wiegmann (Wiss. Beiträge der FS-Universität Jena, 1981, S. 45) wurde u.a. Angaben zum Rekristallisationstyp von Gläsern gemacht und speziell auf das Celsianproblem eingegangen. Demnach handelt es sich bei dem System BaO - Al_2O_3 - SiO_2 um Gläser mit Oberflächenkeimbildung und einem Wachstumsvektor zum Inneren der sich bildenden Celsianprimärteilchen. Für diesen Typ wurde mitgeteilt, daß sich zunächst nicht die thermodynamisch stabile Celsianphase ausbildet, sondern diejenigen Mikrobezirke, die durch besondere Konzentrationsverhältnisse an BaO, Al_2O_3 und SiO_2 gekennzeichnet sind. Das technologisch schwer beherrschbare Multilayerisolationsproblem findet mit diesen Aussagen eine überraschende Erklärung.
Zu bemängeln ist bei dem beschriebenen technischen Stand, daß es bisher nicht möglich ist, über die vorliegenden analytisch homogenen Glasfeinstpulver- oder Keimbildungsphasen die Kon-

zentrationsverhältnisse an BaO, Al_2O_3 und SiO_2 in den Grenzflächen so zu beeinflussen, daß sich reproduzierbare und gleichzeitig physikalisch optimale MI-Strukturen nach dem Sinterprozeß ergeben.
Auch aus ökonomischer Sicht ist die Wertigkeit von Multilayerisolationspasten ersichtlich, da diese im Preis zum Teil oberhalb von Ag/Pb-Leitpasten auf dem Weltmarkt angeboten werden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die dem beschriebenen Stand der Technik anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Der partielle Rekristallisationsmechanismus von Multilayerisolationsgläsern soll durch ein neues Wirkprinzip von den technologischen Unsicherheiten befreit und über eine geeignete Regelgröße beeinflußbar gemacht werden. Gleichzeitig soll ein technisch-ökonomischer Mehraufwand vermieden und die materielle Produktionsdurchführung gesichert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das mangelhafte Verhalten der bekannten technischen Lösungen und einige Maßnahmen zur Minderung dieser Mängel wurden für den Vitroceram- und Compositttyp beschrieben und auf die Anomalie der thermodynamischen Gleichgewichtslage und der Konzentrationsgradienten der Kristallisationsreaktanten hingewiesen. Der Erfindung liegt damit die Aufgabe zugrunde, den funktionsbestimmenden partiellen Rekristallisationsprozeß von Multilayerisolationsstrukturen durch ein neues Wirkprinzip in der Weise zu beeinflussen, daß die Kristallkeimbildung und das Kristallwachstum durch Einwirkung auf die Konzentrationsverhältnisse der Reaktanten in den Feinstpulvergrenzflächen gesichert wird.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die analytisch homogenen Glas- und/oder Keimlingsphasen in den Feinstpulvergrenzflächen mit einer molekularen Oberflächenbelegung mit wenigstens einem, die Celsianphase aufbauenden, Metalloxid ganz oder teilweise bedeckt werden und daß die erforderliche resultierende Phase über den notwendigen Druckträger während des Dispergierungs- und Homogenisierungspro-

zesses an die Wirkungsgrenzflächenbezirke herangeführt wird. In Ausführung der erfinderischen Merkmale werden daher metallorganische Verbindungen eingesetzt, die erstens in den Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen ohne Beeinträchtigung der ebenfalls zu lösenden Harz- bzw. Polymerkomponenten löslich sind und zweitens in der Ausbrennzone des Sinteraggregates durch pyrolytische Reaktionsabläufe die gewünschten Metalloxide ergeben.

Die einzusetzenden metallorganischen Verbindungen sind bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften so auszuwählen, daß sie nicht molekular flüchtig sind, sondern sich überwiegend nur durch die Abspaltung der organischen Reste (Zersetzung) und unter Zurücklassung der metalloxidischen Phase auszeichnen.

An die Höhen der aufzuwendenden Dissoziationsenthalpien werden keine zusätzlichen Anforderungen gestellt, da sie grundsätzlich in der Ausbrennzone quantitativ überschritten werden und somit eindeutige pyrolytische Reaktionsabläufe gewährleisten.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, daß bei dem Rekristallisationssystem Celsian die Komponenten Al_2O_3 und SiO_2 variabel zu gestalten sind, um die möglichen Freiheitsgrade für optimale Keimbildungsparameter zu erhalten.

In dem Druckträgergemisch werden zusätzlich die folgenden Substanzen gelöst:

1. Herstellung von Al_2O_3: Trialkoxialuminiumverbindungen

   $2\,Al(OR)_3 \dashrightarrow Al_2O_3 + 3\,.\,R + 3\,.\,OR$ oder

   $2\,Al(R)(OR)_2 \dashrightarrow Al_2O_3 + 5\,.\,R + \;.\,OR$

2. Zur Herstellung von SiO_2: Tetraalkoxisilan- oder Alkylalkoxiverbindungen des Si

   $Si(OR)_4 \dashrightarrow SiO_2 + 2\,.\,R + 2\,.\,OR$, oder

   $Si(R)(OR)_3 \dashrightarrow SiO_2 + 3\,.\,R + \;.\,OR$, oder

   $Si(R)_2(OR)_2 \dashrightarrow SiO_2 + 4\,.\,R$

Das Symbol R steht für beliebige und zweckmäßige organische Reste, vorzugsweise für Alkangruppen.

Die Verbindungen mit der . OR- und . R-Symbolisierung kennzeichnen die abgespaltenen Radikalstrukturen, die analog zu den Druckträgerharzen bzw.-polymeren pyrolytisch verbrannt werden, wenn eine oxidative Ofenfahrweise angewendet wird.

Während die herkömmlichen Druckträger nur als Hilfsmaterial, zur Durchführung des Siebdruckes und zur Fixierung der Schichten am Substrat, eingesetzt werden, finden die erfindungsgemäßen Druckträger zum Teil Eingang in den gesinterten Schichtaufbau, wodurch sie auch den Charakter eines Grundmaterials annehmen. In bezug auf die Schichtzusammensetzung und der vorangegangenen Wirkung während des Sinterprozesses können die letztgenannten als "aktive" Druckträger bezeichnet werden, die sich dann auch definitionsgemäß von den herkömmlichen "passiven" Druckträgern unterscheiden.

Ausführungsbeispiel

Die nachfolgend genannten Beispiele beziehen sich auf ein Multilayerisolationspasten-Feinstpulver mit einer durchschnittlichen BET-Oberfläche von 2,5 m^2g^{-1}. Hieraus lassen sich unter Einbeziehung mathematischer Verfahren die oberen und unteren Grenzkonzentrationen von in den Druckträger einzuarbeitenden Kristallisationsreaktanten ermitteln.

Aktiver Druckträger mit "Al_2O_3"

	Max.	Min.
Lösungsmittel	83,5 Gew.-%	95,0 Gew.-%
Ethylcellulose	3,0 Gew.-%	3,5 Gew.-%
Triisopropoxi-Al	13,5 Gew.-%	1,5 Gew.-%

Aktiver Druckträger mit "SiO_2"

	Max.	Min.
Lösungsmittel	76,4 Gew.-%	94,2 Gew.-%
Ethylcellulose	3,0 Gew.-%	3,5 Gew.-%
Tetraethoxi-Al	20,6 Gew.-%	2,5 Gew.-%

Als Lösungsmittel werden Terpineole und Alkanole verwendet und anstelle von Ethylcellulose können auch andere Polymere eingesetzt werden.

Beispiel 1:

Zur Herstellung eines Al_2O_3-aktiven Druckträgers werden verwendet:

92,0% Lösungsmittel (Terpineol, Alkanol)
3,5% Ethylcellulose N 300 (Hercules)
4,5% Al $(C_3H_7O)_3$-1

Dieser Druckträger wird mit dem MI-Feinstpulver im Verhältnis 30 zu 70 dispergiert und auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

Beispiel 2:

Zur Herstellung eines SiO_2-aktiven Druckträgers werden verwendet:

90,0 % Lösungsmittel (Terpineol, Alkanol)
3,5 % Ethylcellulose N 300 (Hercules)
6,5 % Si $(C_2H_5O)_4$

Dieser Druckträger wird mit dem MI-Feinstpulver im Verhältnis 30 zu 70 dispergiert und auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

Beispiel 3:

Zur Herstellung eines Al_2O_3- und SiO_2-aktiven Druckträgers werden verwendet:

89,0 % Lösungsmittel (Terpineol, Alkanol)
3,5 % Ethylcellulose N 300 (Hercules)
3,0 % Al $(C_3H_7O)_3$-1
4,5 % Si $(C_2H_5)_4$

Dieser Druckträger wird mit dem MI-Feinstpulver im Verhältnis 30 zu 70 dispergiert und auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert.

Die Weiterverarbeitung der beispielsweise genannten Mischungen erfolgt nach den üblichen Pastenverarbeitungstechnologien zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen. Die für den Siebdruckprozeß notwendige Einstellung der dynamischen Viskosität wird durch die Zugabe eines höhermolekularen Alkohols, z.B. von Terpineol, vorgenommen.

Während des Ausbrennprozesses in einem Sinterdurchlaufofen wird die gesamte organische Phase aus dem Schichtverband durch pyrolytische Verbrennungen entfernt. In dieser Zone bilden sich auch die oxidischen Phasen der Rekristallisationsadditive.

In der Sinterzone, z.B. bei 850 °C mit 10 min. Haltezeit, tritt die Kristallisation der Celsianstruktur in der Glasmatrix auf. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Multilayerisolationsstrukturen zwei Mal zu drucken, jedoch einzeln zu trocknen und simultan zu sintern.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden über den Druckträger diejenigen Metalloxide auf die Feinstpulveroberflächen übertragen, die eine Celsiankeimbildung mit einem anschließenden Kristallwachstum bedingen. Dieser Prozeß kann über die Additivkonzentration in weiten Grenzen beeinflußt werden.

Diese technische Lösung eines bisher weitgehend unerforschten Zustandes schafft reproduzierbare schichtelektronische Verhältnisse beim Multilayeraufbau, ohne daß hierzu höhere Aufwendungen zu vermerken sind.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Multilayerisolationsstrukturen für die Dickschichtelektronik, die aus Feinstglaspulvern nach dem Vitroceram- und/oder Compositprinzip und organischen Druckträgern aufbereitet werden und während des Sinterprozesses in der Glasschmelze zu der Bariumalumosilikatphase Celsian partiell rekristallisieren, dadurch gekennzeichnet, daß zum definierten Rekristallisationsverhalten über den Druckträger molekular gelöste Verbindungen des Aluminiums und/oder Siliziums auf die Grenzflächen der Feinstpulver übertragen und während des Sinterprozesses in die reaktive oxidische Form überführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Druckträgern, bestehend aus Lösungsmitteln und organischen Polymeren, zusätzlich zu den einzudispergierenden Glasfeinstpulvern Alkoxi- und/oder Alkoxi/Alkanverbindungen des Aluminiums und/oder Siliziums gelöst und während des Sintervorganges entsprechend

   $2\ Al(OR) \longrightarrow Al_2O_3 + 3 \cdot R + 3 \cdot OR$, oder
   $2\ Al(R)(OR)_2 \longrightarrow Al_2O_3 + 5 \cdot R + \cdot OR$

   beziehungsweise

   $Si(OR)_4 \longrightarrow SiO_2 + 2 \cdot R + 2 \cdot OR$, oder
   $Si(R)(OR)_3 \longrightarrow SiO_2 + 3 \cdot R + \cdot OR$, oder
   $Si(R)_2(OR)_2 \longrightarrow SiO_2 + 4 \cdot R$

   zur pyrolytischen Primärreaktion gebracht und als Rekristallisationsreaktanten genutzt werden.