



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8301604**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Diëlektrisch glas in meerlagenschakelingen en hiermee uitgeruste dikke filmschakelingen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C03C 3/10, H01L 49/02.
- ⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.
- ⑦4 Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octroobureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

- ②1 Aanvraag Nr. 8301604.
- ②2 Ingediend 6 mei 1983.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 3 december 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Diëlektrisch glas in meerlagenschakelingen en hiermee uitgeruste dikke filmschakelingen.

De uitvinding heeft betrekking op een diëlektrisch glas en de hieruit verkregen glaskeramik voor het separeren van kruisende geleiders in meerlagenschakelingen en op de hiermede uitgeruste dikke filmschakelingen.

5 In het CA-PS 842,293 is een glaskeramik voor een dergelijke toepassing beschreven. Deze glaskeramik heeft een samenstelling in gew.%, die zich binnen de volgende grenswaarden bevindt:

	SiO_2	20 - 38
	PbO	21 - 45
10	Al_2O_3	1 - 25
	TiO_2	2 - 20
	BaO	2 - 15

waarbij ZnO tot een maximum van 25 gew.% aanwezig kan zijn en blijkens de voorbeelden als regel aanwezig is. Daarnaast zijn tot bepaalde maxima een aantal toevoegingen toelaatbaar, met name PbF_2 , SrO , ZrO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , CdO , SnO_2 en Sb_2O_3 .

Bij afschrikken van een gesmolten samenstelling binnen de bovengenoemde grenzen wordt een glasfrit verkregen, dat na malen tot een zeefdrukpasta kan worden verwerkt. Na het zeefdrukken wordt de pasta uitgestookt. Hierbij vindt er kiemvorming plaats, gevolgd door uitscheiding van een kristallijne fase op de kiemen. De aldus verkregen glaskeramik vertoont een lage diëlektrische constante, die verhindert dat er bij wisselspanningstoepassing capacitieve koppeling tussen de onderling geïsoleerde schakelingen plaatsvindt. Voorts bezit zij lage diëlektrische verliezen (een hoge Q-waarde), die diëlektrische verhitting ervan voorkomt, een geringe neiging tot vorming van "pin-holes" en een geringe gasontwikkeling bij het uitstoken.

De glaskeramik bezit een aandeel aan kristallijne fase, die tussen 25 en 50 gew.% ligt. Het is gebleken, dat bij een hoger aandeel aan kristallijne fase de kans op porositeit van het glaskeramische substraat groter wordt.

Bekende geleiderpasta's zijn op basis van goud als materiaal voor de geleider.

Bij de experimenten, die leidden tot de onderhavige uitvinding is gebleken, dat de bekende glaskeramieken microporiën vertonen. Deze microporiën zijn in het algemeen onschadelijk; alleen bij toepassing van zilverhoudende geleiderpasta's, bijvoorbeeld AgPd, veroorzaken
5 bij een vochtproef onder elektrische spanning deze microporiën zilvermigratie, waardoor de isolatoeweerstand blijvend laag wordt.

De uitvinding verschaft nu een glas en een hieruit verkregen glaskeramik, dat deze nadelen niet vertoont en uitstekend toepasbaar is in meerlagenschakelingen waarin zilverhoudende geleiderpasta's toe-
10 passing vinden.

Het is daardoor gekenmerkt, dat het een samenstelling in mol.% bezit binnen de volgende grenswaarden:

	ZnO	10 - 25
	PbO	7,5 - 25
15	SiO ₂	50 - 60
	Al ₂ O ₃	7,5 - 12,5

Dit glas, dat compatibele verontreinigingen beneden toelaatbare maximum-
waarden kan bevatten, wordt op bekende wijze tot een pasta verwerkt.
De pasta wordt door middel van een zeefdrukprocédé in een meerlagen-
20 schakeling verwerkt.

De uiteindelijke verkregen meerlagenschakeling wordt op een temperatuur van 840 - 900°C uitgestookt in een totale tijdsduur van ½ tot 1 uur. De glazen volgens de uitvinding bezitten een verwekings-
temperatuur (d.i. de temperatuur waarbij de viscositeit $\eta = 10^{7,65}$
25 poises bedraagt) tussen 720 - 800°C, die 50 - 180°C beneden de stook-
temperatuur ligt. Dit is bijzonder gunstig, omdat dan bij de stook-
temperatuur het glas voldoende vloeit opdat de poriën zich sluiten. Ook
van belang is, dat het kristallisatiegedrag van het glas bij de in
aanmerking komende thermische bewerkingen van dien aard is, dat de
30 verkregen glaskeramik een aandeel van 10 à 20 gew.% aan kristallijne
fase bevat. De temperatuur, waarbij de kristallisatie start, moet
liggen in het temperatuurtraject van ongeveer 750 - 800°C. De kristal-
lijne fasen, die hierbij optreden zijn Zn₂SiO₄, PbAlSi₂O₈ en Zn(AlO₂)₂.
Wanneer de kristallisatie pas bij hogere temperatuur zou beginnen, dan
35 is het gevaar aanwezig, dat de geleiders in de laag glas zakken en
plaatselijk breken, doordat het glas een te lage viscositeit bezit.
Een aandeel aan kristallijne fase van 10 - 20 gew.% is voldoende laag,

om een produkt te hebben, dat vrij is van doorlopende microporiën. Anderzijds is de hoeveelheid kristallijne fase voldoende groot, om gedurende het uitstoken die stevigheid te hebben teneinde te voorkomen, dat de geleiderbanen in de laag van het glaskeramische materiaal zakken en daardoor plaatselijk breuk vertonen. Het materiaal van de geleiderbanen sintert namelijk reeds vanaf ca. 600°C tot een star, vrij bros geheel. Tenslotte is het van voordeel, dat gasbellen, wanneer zij in de samenstelling van de uitvinding voorkomen of tijdens het stoken ontstaan, uiterst klein zijn en de neiging tot aangroeien ervan wordt verhinderd.

Een voorkeursgebied van samenstellingen, die een verwerkings-temperatuur tussen 750 en 800°C bezitten, is als volgt begrensd:

ZnO	15 - 20
PbO	10 - 15
SiO ₂	50 - 60 en
Al ₂ O ₃	7,5 - 12,5

Aan de samenstellingen volgens de uitvinding kunnen maximaal 5 gew.% aan kleuroxiden, zoals cobaltoxide, nikkeloxide, koperoxide, vanadiumoxide, chroomoxide enz, mengsels of aluminaten van de oxiden worden toegevoegd. Het oxide kan zowel aan het glas worden toegevoegd als ook aan de pasta.

De geleiderbanen, die zich na voltooiing van de vervaardiging van de schakeling op de glaskeramiek volgens de uitvinding bevinden, zijn niet soldeerbaar. Dit komt omdat bij de vervaardiging van het schakelingspatroon, dit wil zeggen, bij het stoken glas in de geleiderlaag diffundeert. Dit is in een aantal toepassingsgevallen een nadeel.

Dit nadeel kan in een nadere uitwerking van de samenstelling volgens de uitvinding worden opgeheven, door deze te vullen met een in het glas respectievelijk de glaskeramiek slecht oplosbaar oxide of een oxidische verbinding in fijnverdeelde vorm en in een hoeveelheid van 20 - 40 gew.%, een en ander afhankelijk van het soortelijk gewicht. Voorbeelden van zulke slecht oplosbare oxiden of oxidische verbindingen zijn ZrO₂, zirkoonaluminaat, zirkoonsilikaat en aluminiumoxide. Het aldus gevulde materiaal kan als diëlektrische separatielaag worden gebruikt, doch het kan ook als tussenlaag op een niet-gevulde laag worden toegepast. Meestal is de gevulde laag poreus. In dat geval is de combinatie met een niet-gevulde laag imperatief, teneinde het beoogde effect van het verhinderen van zilvermigratie te bereiken. De geleider-

banen op zulk een gevulde laag zijn uitstekend soldeerbaar. Hierdoor kunnen op de schakeling direkt componenten worden aangebracht, hetgeen van groot voordeel is.

Een andere mogelijkheid, om dit te bereiken is het toevoegen
5 van een oxide, zoals zinkoxide of magnesiumoxide, dat weliswaar in eerste instantie in het glas oplost, doch vervolgens de hoeveelheid kristallijne fase vergroot. Ook in dit geval is de combinatie met een laag van het ongedoteerde glas in de regel nodig vanwege de optredende porositeit.

10 Een voordeel van de glassamenstellingen volgens de uitvinding is de afwezigheid van B_2O_3 , Na_2O , K_2O in een hoeveelheid die groter is dan 1 mol.%, fluoride, halogeniden, zwavelverbindingen, fosforverbindingen, molybdeenoxide en wolframoxide in een hoeveelheid die groter is dan 0,1 mol.%. Alkalioxide en boorzuur zouden het kristallisatie-
15 gedrag ongunstig beïnvloeden. Bovendien kunnen de genoemde stoffen, die allen bij de stooktemperatuur min of meer vluchtig zijn, de eigenschappen van andere circuitdelen benadelen.

Bij wijze van voorbeeld wordt thans de vervaardiging van een meerlagenschakeling met behulp van de dikke filmtechniek beschreven.

20 Op een voor dikke filmtechniek gebruikelijk substraat, bijvoorbeeld bestaande uit 96% aluminiumoxide, wordt door zeefdrukken een geleiderpatroon aangebracht door middel van een pasta op basis van Ag-Pd, bijvoorbeeld Pd23, Ag67, waaraan glas en Bi_2O_3 in een totale hoeveelheid van 10 gew.% zijn toegevoegd. Hierop wordt eveneens door
25 middel van zeefdrukken een patroon van het glaskeramiek volgens de uitvinding aangebracht, voorzien van openingen, "via's" genoemd, die elektrische verbindingen tussen geleiders moeten maken.

Ter vervaardiging van het glaspoeder van een van de zes samenstellingen in de onderstaande tabel, wordt een mengsel van de
30 betreffende oxiden gesmolten, de smelt afgeschrikt en de verkregen frit gemalen tot een gemiddelde korrelgrootte van 2 μm . Het poeder wordt door een driewals tot een zeefdrukpasta verwerkt met behulp van een oplossing van 4,5 gew.% ethylcellulose in een mengsel, dat uit 23 gew.% butylcarbitolacetaat, 13 gew.% dibutylftalaat en 64 gew.%
35 terpeneol bestaat, tot de gewenste viscositeitskarakteristiek wordt bereikt. De pasta bevat 40 gew.% glaspoeder.

De isolerende laag wordt in twee etappen, ieder met een laagdikte van 40 - 50 μm in natte toestand met tussentijdse droging

aangebracht en hierop, eveneens door zeefdrukken, een tweede geleiderpatroon op basis van Ag-Pd ter dikte van 40 - 50 μm , eveneens in natte toestand gemeten, aangebracht. Na drogen wordt een afdeklaag ter dikte van 40 - 50 μm van dezelfde samenstelling als de isolerende laag aangebracht om ongewenste interacties tussen de lagen te voorkomen en het geheel uitgestookt op een temperatuur tussen 840 - 900°C. Hierbij vindt een verdichting tot ongeveer 40% van de oorspronkelijke dikte plaats. Het is ook mogelijk, om bij de vervaardiging van de meerlagenschakeling tussentijds één of meer stookbewerkingen uit te voeren in plaats van één stookbewerking wanneer alle lagen zijn gezeefdrukt en gedroogd.

Indien de aldus verkregen meerlagenschakeling wordt onderworpen aan een vochtproef in lucht met een vochtigheid van 95 - 98% en bij een temperatuur van 45°C onder 30 V gelijkspanning, dan wordt een levensduur van tenminste 1000 uur vastgesteld.

In de volgende tabel staan een zestal samenstellingen waarvan de nrs. 1 en 6 aan de rand van het bovenafgegrensde samenstellingsgebied liggen en waarvan de eigenschappen marginaal zijn. De samenstellingen 2 tot en met 5 vallen binnen het boven begrensde gebied en voldoen aan de gestelde eisen. In de tabel zijn aangegeven de capaciteit per mm^2 bij 1 MHz, de verlieshoek ($\tan \delta$), de isolatieweerstand, die hoger (+) of lager (-) dan de waarde $10^4 \text{ M}\Omega/\square$ is en de zilvermigratie, die voldoende laag (+) of te hoog (-) is en de verwekings-temperatuur (VT) in °C. De eigenschappen zijn gemeten aan een 35 μm dikke gestookte laag op een standaard tweelagenpatroon.

De zilvermigratie wordt vastgesteld met behulp van een standaardpatroon, waarop zich 104 cross-overs bevinden. Het circuit wordt gedurende 4 uur onder gelijkspanning in water ondergedompeld gehouden. Er wordt visueel beoordeeld, of de zilvermigratie van voldoende laag niveau is (+): er zijn dan ten hoogste 3 zilverplekjes zichtbaar. Indien het er meer zijn, dan worden de zilvermigratie als te groot beoordeeld.

T A B E L

No.	Samenstelling (mol.%)				idem (gew.%)				Cap. pF/mm	tg δ (%)	R $>10^4 \text{M}\Omega$	migr.	VT _{OC}
	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
1	25	7,5	7,5	60	25	21,7	9,3	44	2,5	1,1	-	-	810
2	25	10	10	55	23,7	26	12	38,3	2,4	0,7	+	+	790
3	20	15	10	55	18	36	10	36	2,8	0,6	+	+	770
4	17,5	17,5	12,5	52,5	14,5	40,5	13	32	3,4	0,55	+	+	765
5	15	20	10	55	12,2	44,6	10,2	33	3,5	0,7	+	+	750
6	10	25	10	55	7,5	52	9,5	31	3,7	0,8	-	+	720

8301604

CONCLUSIES:

1. Diëlektrisch glas en de hieruit verkregen glaskeramiek voor het separeren van kruisende geleiders in meerlagenschakelingen, met het kenmerk, dat het een samenstelling in mol.% bezit binnen de volgende grenswaarden:
- 5 ZnO 10 - 25
PbO 7,5 - 25
SiO₂ 50 - 60
Al₂O₃ 7,5 - 12,5.
2. Diëlektrisch glas en de hieruit verkregen glaskeramiek
- 10 volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de samenstelling in mol.% binnen de volgende grenzen ligt:
- ZnO 15 - 20
PbO 10 - 15
SiO₂ 50 - 60 en
- 15 Al₂O₃ 7,5 - 12,5.
3. Diëlektricum volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het een of meer kleuroxiden in een hoeveelheid van ten hoogste 5 gew.% bevat.
4. Diëlektricum volgens een van de conclusies 1 tot en met 3,
- 20 met het kenmerk, dat het slecht oplosbaar oxidisch materiaal in fijn-verdeelde vorm in een hoeveelheid tussen 20 en 40 gew.% bevat.
5. Diëlektricum volgens conclusie 1 tot en met 3, met het kenmerk dat het oxidisch materiaal bevat, dat in eerste instantie in het glas oplost, doch vervolgens de hoeveelheid kristallijne fase in
- 25 het eindprodukt vergroot.
6. Meerlagen-dikke-filmschakeling, die een diëlektrische glaskeramiek voor het separeren van kruisende geleiders volgens een van conclusies 1 tot en met 5 en eventueel een oppervlaktelaag daaruit omvat.

30

35

8301604