

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

66069

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 23.III.1970 (P 139 567)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 31.VII.1972

Kl. 32b,3/22

MKP C03c 3/22

CZYTELNIKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Olgierda Sztaba, Danuta Luśniak-Wójcicka, Leszek Stanisławski, Edward Kaczmarczyk

Właściciel patentu: Zakłady Wytwórcze Podzespołów Telekomunikacyjnych „Telpod”, Kraków (Polska)

Pasta dielektryczna i sposób wytwarzania z niej warstw dielektrycznych, szczególnie dla kondensatorów grubowarstwowych

1

Przedmiotem wynalazku jest pasta dielektryczna i sposób wytwarzania z niej warstw dielektrycznych szczególnie dla kondensatorów grubowarstwowych w zastosowaniu do mikroukładów hybrydowych. Dotychczas znane i stosowane pasty dielektryczne stanowią mieszaninę proszków ceramicznych o wartości stałej dielektrycznej rzędu 500 do 25.000 oraz proszku szkła o wartości stałej dielektrycznej 6—7 z dodatkiem nośników organicznych.

Pasty dielektryczne nanosi się naprzemian z pastą przewodzącą na podłożu ceramiczne, a następnie przeprowadza się obróbkę termiczną. Wadą tego rozwiązania jest fakt, że po wypaleniu otrzymuje się spiek ceramiczny stanowiący cząstki proszku ceramicznego połączone bezpostaciową fazą szklaną, która ze względu na to, że powstaje ze szkła o stałej dielektrycznej równej 6—7 powoduje znaczne obniżenie stałej dielektrycznej otrzymanej warstwy. W związku z tym ilość dodawanego szkła jest ograniczona.

W mieszaninie proszków ceramicznych o temperaturze spiekania około 1400°C ze szkłem zbyt mała ilość dodawanego szkła nie pozwala na obniżenie temperatury spiekania mieszaniny do temperatury charakterystycznej dla wypalania znanych past przewodzących to jest 900—1050°C. Dalejszą niedogodnością jest konieczność stosowania drogich past przewodzących na bazie: złoto (Au), pallad-złoto (Pd-Au), platyna-złoto (Pt-Au), pallad-

2

-srebro (Pd-Ag), i platyna-srebro (Pt-Ag), gdyż stosowanie tanich past srebrowych jest w tym przypadku niemożliwe ze względu na występowanie zjawiska migracji jonów srebra nie połączonych w wiązki międzymetaliczne.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie tych niedogodności. Według wynalazku uzyskano to przez opracowanie pasty dielektrycznej stanowiącej mieszaninę proszków ceramicznych o wartości stałej dielektrycznej wynoszącej 500—25.000 i proszków szkieł o zdolnościach krystalizacyjnych, o wartości stałej dielektrycznej powyżej 10. Mieszanina proszków zawiera minimum 70% wagowych proszków ceramicznych i do 30% wagowych proszków szkieł.

Surowcami wyjściowymi dla przygotowania proszków mogą być spiekane proste tlenki na przykład tlenku tytanu TiO_2 lub dwu i wieloskładnikowe spieki na przykład tytaniany, niobany, cyrkoniany baru, strontu, wapnia, ołowiu, ewentualnie modyfikowane dla polepszenia parametrów takimi dodatkami jak lantan, cyna, wanad, bizmut.

Użyte szkło to szkło trój lub cztero-składnikowe powstałe z podstawowych składników szklotwórczych, wybrane z obszaru, w którym udział procentowy zapewnia zdolności do krystalizacji. Uwzględniając wymagania odnośnie krystalizacji, temperatury mięknięcia i rozplnienia oraz wartości stałej dielektrycznej użyte zostały szkła z układu: tlenek ołowiu (PbO), trójtlenek boru (B_2O_3) i dwutlenek krzemu (SiO_2). Z wyżej poda-

nego układu najkorzystniejsze okazały się szkła o zawartości w procentach wagowych:

tlenek ołowiu (PbO)	— 75 do 79
trójtlenek boru (B_2O_3)	— 2 do 22
dwutlenek krzemu (SiO_2)	— 2 do 20

Mieszanie proszków miesza się z obojętnym nośnikiem lub rozcieńczalnikiem organicznym na przykład terpentyną wenecką lub terpineolem. Ilość użytego nośnika lub rozcieńczalnika nie ma zasadniczego znaczenia dla niniejszego wynalazku, a procentowy udział w całości pasty zależny jest od stosowanej technologii nakładania. Przy wykorzystaniu warstw dielektrycznych według wynalazku tak przygotowaną pastę nakłada się znanymi metodami na przykład metodą sitodruku na podłoże ceramiczne na przemian z pastą przewodzącą, stanowiącą okładkę, suszy i wypala. Temperatura wypalania w przypadku kondensatorów uwarunkowana jest równocześnie temperaturą wypalania pasty przewodzącej.

Według wynalazku dobranie temperatury wypalania dielektryka nie przedstawia trudności dzięki możliwości stosowania dużych ilości szkła bez pogorszenia jakości uzyskanej warstwy dielektrycznej. Można zatem stosować temperaturę wypalania od 900 do 1050°C. Czas wypalania wynosi od 25 minut do 1 godziny przy temperaturze stopniowo wzrastającej od temperatury otoczenia.

Następnie wypaloną warstwę poddaje się procesowi krystalizacji. Proces krystalizacji może być prowadzony drogą kontrolowanego powolnego studzenia lub ponownego podgrzewania do temperatury niższej od temperatury mięknienia szkła. Przez temperaturę mięknienia szkła rozumie się temperaturę, w której szkło posiada lepkość 10^{10} puaza. W przypadku przeprowadzania krystalizacji drogą powolnego studzenia po wypaleniu, czas osiągnięcia temperatury 100°C powinien wynosić co najmniej 1 godzinę.

W przypadku przeprowadzania krystalizacji drogą ponownego wypalania do temperatury niższej od temperatury mięknienia szkła; czas całkowitej obróbki termicznej nie może być krótszy niż 1 godzina, studzenie w tym przypadku może przebiegać w czasie nie krótszym niż 20 minut.

Drugim ważnym czynnikiem jest użycie proszków ceramicznych, które w czasie obróbki termicznej odgrywają podwójną rolę. Stanowią one zarodki krystalizacji szkła. Są więc nukleatorami, a równocześnie przyspieszają przebieg krystalizacji, gdyż zostały tak dobrane, że posiadają własności katalizacyjne dla procesu krystalizacji w odniesieniu do użytego szkła.

W wyniku uzyskuje się warstwę dielektryczną o drobnokrystalicznej strukturze, w której kryształy proszku ceramicznego znajdują się wewnątrz kryształów szkła. Ta krystaliczna struktura dielektryka zapobiega migracji jonów srebra z okładki do dielektryka, co pozwala na stosowanie tanich i powszechnie znanych past srebrowych. Taka warstwa dielektryczna ma wyższą stałą dielektryczną niż można uzyskać w przypadku krystalizacji samego szkła względnie mieszaniny proszków ceramicznych i szkła, krystalizujących obok siebie.

Przebieg procesu krystalizacji według wynalazku zostaje osiągnięty przez stosowanie proszków ceramicznych, których własności fizyko-chemiczne są dobrane do własności szkła i zachowane są proporcje jak uprzednio podano w opisie wynalazku. Struktura krystaliczna dielektryka zapobiega przewodnictwu jonowemu, a zatem można uzyskać małe wartości tangensa kąta stratności niezależnego od częstotliwości. W czasie zabezpieczania warstwą ochronną nie występują dodatkowe niepożądane reakcje, zmieniające podstawowe parametry dielektryka.

Poniżej podane zostaną przykłady past dielektrycznych oraz wytwarzania z nich warstw dielektrycznych.

Przykład 1.

97% wagowych tytanianu baru ($BaTiO_3$)

3% wagowych szkła ołowiowo-borowo-krzemowego o składzie podanym uprzednio, o stałej dielektrycznej równej 16.

Wyżej wymienione składniki miesza się z terpineolem. Tak przygotowaną pastę nanosi się na podłoże ceramiczne metodą sitodruku. Obróbka termiczna obejmuje suszenie w temperaturze 120°C przez okres 20 minut, wypał w temperaturze 920°C w czasie 45 minut i proces krystalizacji metodą powolnego studzenia w czasie 1 godziny. Uzyskana warstwa dielektryczna ma stałą dielektryczną rzędu 3000, tangens kąta stratności wynoszący 50×10^{-4} , napięcie przebicia rzędu 33 kV/mm.

Przykład 2.

97,5% wagowych tytanianu wapnia zawierającego 1,1% dwutlenku cyrkonu (ZrO_2)

2,5% wagowych szkła ołowiowo-borowo-krzemowego o składzie podanym powyżej i stałej dielektrycznej równej 16.

Przygotowanie i obróbka termiczna jak w przykładzie 1. Uzyskana warstwa dielektryczna ma stałą dielektryczną rzędu 600, tangens kąta stratności 20 do 30×10^{-4} , napięcie przebicia około 40 kV/mm.

Parametry te są nieosiągalne przy stosowaniu normalnego szkła.

Zastrzeżenia patentowe

1. Pasta dielektryczna **znamienna tym**, że stanowi mieszaninę proszków ceramicznych w ilości minimum 70% wagowych i proszków szkieł o składzie w procentach wagowych:

tlenek ołowiu (PbO)	— 75 do 79
trójtlenek boru (B_2O_3)	— 2 do 22
dwutlenek krzemu (SiO_2)	— 2 do 20

w ilości do 30% wagowych, przy czym mieszanina jest zdyspergowana w nośniku organicznym.

2. Sposób wytwarzania warstwy dielektrycznej szczególnie dla kondensatorów grubowarstwowych z pasty dielektrycznej według zastrz. 1 **znamienny tym**, że po naniesieniu pasty na podłoże, wysuszeniu jej w temperaturze 100 do 180°C przez okres 15 do 45 minut i wypaleniu w temperaturze 900 do 1050°C przez okres 25 minut do 1 godziny, pod-

daje się warstwę dielektryczną procesowi krystalizacji.

3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że proces krystalizacji przeprowadza się drogą powolnego studzenia od maksymalnej temperatury wypalania do temperatury rzędu 100°C w czasie nie krótszym niż 1 godzina.

4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że proces krystalizacji przeprowadza się drogą powolnego podgrzewania do temperatury niższej od temperatury mięknięcia szkła, przy czym czas całkowitej obróbki termicznej nie jest krótszy niż 1 godzina, a studzenie przebiega w czasie nie krótszym niż 20 minut.