



УКРАЇНА

(19) UA (11) 6598 (13) C1

(51) H 01 B 1/02

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) ЕЛЕКТРОПРОВІДНА КОМПОЗИЦІЯ

1

(20) 94271055, 31 03.93

(21) 5008513/07

(22) 11 09 91, SU

(46) 29 12.94 Бюл. № 8-1

(56) 1. "Декси гідзюцу", Японія, 1986, т. 28
Цукола М. и Тахэути С. Медная паста для
изготовления полимерных ГИС, допускаю-
щая возможность твердой пайки.

2. EP 0239901, H 01 B 1/22, 1987 (прототип).

3. УР, А, 61-31454.

4. С. С. Жуковский "Формы и стержни из
холоднотвердеющих смесей М., Машинно-
строение", 1987.(71) Патон Борис Євгенович, Тризна Юрій
Павлович, Каркіна Олена Анатолівна, Ідельс
Юрій Олександрович, Калашникова Людми-
ла Іванівна, Склярєвич Владислав Юхимо-
вич, Буненко Андрій Іванович, Шевелєв
Михайло Володимирович(72) Патон Борис Євгенович, Тризна Юрій
Павлович, Каркіна Олена Анатолівна, Ідельс
Юрій Олександрович, Калашникова Людми-
ла Іванівна, Склярєвич Владислав Юхимо-
вич, Буненко Андрій Іванович, Шевелєв
Михайло Володимирович(73) Патон Борис Євгенович, Тризна Юрій
Павлович, Каркіна Олена Анатолівна, Ідельс
Юрій Олександрович, Склярєвич Владислав
Юхимович, Калашникова Людмила Іванівна,
Буненко Андрій Іванович, Шевелєв Михайло
Володимирович

Настоящее изобретение относится к
толстопленочной технологии изготовления
радиоэлектронной аппаратуры, а более кон-
кретно касается электропроводящей компо-
зиции.

Изобретение может быть использовано
в электронной, радиоприборостроительной

2

(57) 1 Электропроводящая композиция для
толстопленочной технологии, содержащая
порошок меди, полимерное связующее, ве-
щества, обеспечивающие паяемость сфор-
мированного проводящего рисунка, отли-
чающаяся тем, что она содержит в
качестве полимерного связующего смесь ре-
зольной фенолформальдегидной смолы без-
водной резольной фенолформальдегидной
смолы с 20% H₂O, взятых соответственно в
количестве (мас %) 20-30 и 70-80 (1), а в
качестве веществ, обеспечивающих паяе-
мость - глицерин, вазелиновое масло, эфи-
ры синтетических жирных кислот и N-ок-
сиэтилкапролактама и n-толуолсульфо-
кислоты при следующем соотношении ком-
понентов, мас. %

порошок меди	62-68
полимерное свя- зующее (1)	18-20
глицерин	5,7-14,4
эфиры синтетических жирных кислот и N-ок- сиэтилкапролактама	2,3-2,5
вазелиновое масло	2,4-2,8
n-толуолсульфокислота	0,9-1,0

2. Электропроводящая композиция по
п. 1, отличающаяся тем, что она
содержит медный порошок с диаметром ча-
стиц 5-70 мк.

промышленности и промышленности
средств связи. Наиболее широкое примене-
ние изобретение найдет в производстве тол-
стопленочных плат, а также печатных плат.

В последнее время с целью увеличения
производительности изготовления и качест-
ва выпускаемых изделий микроэлектроники

(19) UA (11) 6598 (13) C1

при разработке материалов и технологии изготовления толстопленочных схемных плат особое внимание уделяется формированию проводниковых слоев в процессе их отверждения, то есть стремятся либо максимально снизить температуру и время конвекционной сушки электропроводящих композиций, либо применять наиболее современные методы отверждения, такие как, инфракрасное излучение, ультрафиолетовое либо СВЧ-отверждение [1].

Особенно это важно для полимерных электропроводящих композиций на основе медного порошка, так как известно, что медь достаточно легко окисляется при одновременном воздействии влаги и температуры и, чем длительнее это воздействие, тем меньше вероятность сформировать качественный проводящий рисунок схемы, обладающий требуемыми величиной сопротивления и паяемостью.

Широко известен целый ряд медных электропроводящих композиций, обеспечивающих такие свойства сформированного на их основе проводящего рисунка, как удельное поверхностное сопротивление 0,05–0,1 Ом/□и, что наиболее важно, допускающих паяемость. Однако формирование проводящего рисунка осуществляется в течение значительного времени: от 30 мин (минимальное) до 180 мин (максимальное) в инертной атмосфере азота или аргона.

Наиболее близкой по своему составу и достигаемому результату является электропроводящая композиция [2], следующего состава, мас. %:

порошок меди	69,6
полимерное связующее	10,4
олеат калия	3,2
триэтанолламин	16.

К недостаткам указанной композиции следует отнести низкую производительность при ее отверждении, так как процесс формирования отвержденного слоя происходит в течение 60 мин при температуре 130–180°C, что особенно затрудняет ее широкое применение при массовом производстве толстопленочных плат и печатных плат.

Задачей настоящего изобретения является создание электропроводящей композиции, состав которой обеспечивал бы снижение длительности ее отверждения.

Сущность изобретения заключается в том, что в электропроводящей композиции, содержащей порошок меди, полимерное связующее и вещества, обеспечивающие паяемость, согласно изобретению, полимерным связующим служит смесь резольных феноло-формальдегидных смол следующего состава, мас. %:

резольная феноло-формальдегидная смола с 20% H ₂ O	70–80
резольная феноло-формальдегидная смола безводная	20–30
а в качестве веществ, обеспечивающих паяемость, содержится глицерин, вазелиновое масло, эфиры синтетических жирных кислот и N-оксиэтилкапролактама и n-толуолсульфонокислоту, при следующем соотношении компонентов, мас. %:	
порошок меди	62–68
полимерное связующее	18–20
глицерин	5,7–14,4
вазелиновое масло	2,4–2,8
эфиры синтетических жирных кислот и N-оксиэтилкапролактама	2,3–2,5
n-толуолсульфонокислота	0,9–1

При использовании СВЧ-излучения в качестве источника нагрева при формировании проводящего рисунка из электропроводящей композиции целесообразно, чтобы частицы порошка меди имели бы диаметр, равный 5–70 мкм. Состав электропроводящей смеси, согласно изобретению, отличается от известного использованием в качестве полимерного связующего смеси резольных феноло-формальдегидных смол, одна из которых является водосодержащей, а другая безводной, а в качестве веществ, обеспечивающих паяемость, используется введение новых компонентов, а именно: n-толуолсульфонокислоты, вазелинового масла, эфиров синтетических жирных кислот и N-оксиэтилкапролактама, глицерина.

Известно применение в качестве полимерного связующего резольных феноло-формальдегидных смол [3]. Однако, известно, что отверждение таких смол требует длительного времени (до 20 ч) при постепенном повышении температуры от комнатной до 150–180°C.

Для сокращения длительности отверждения и снижения температуры процесса известно применение n-толуолсульфонокислоты, приводящее к отверждению полимерного связующего на основе резольной феноло-формальдегидной смолы, не вызывающее коррозию металлов.

Все перечисленные свойства вступают в противоречие с возможностью создания полимерной электропроводящей пасты на основе меди с коротким циклом отверждения.

Указанное противоречие в заявляемой композиции решается за счет применения полимерного связующего, состоящего из

смеси резольных феноло-формальдегидных смол, одна из которых содержит 20% воды, что позволяет несколько стабилизировать свойства композиции во времени, поскольку до испарения воды протекают только ионные реакции, а после испарения — свободно-радикальные, то есть осуществляется поликонденсация.

При нагревании вода быстро испаряется и не замедляет процесса отверждения. А в случае применения для отверждения волновых методов (ИК- и СВЧ-излучение) обладает "аномально высоким коэффициентом поглощения энергии электромагнитного поля".

Одним из требований к электропроводящим композициям для толстопленочной технологии является стабильность их свойств (в частности, вязкости), по крайней мере, в течение 1–3 месяцев, но известно, что даже при комнатной температуре в резольных смолах протекают реакции конденсации, обуславливающие повышение средней молекулярной массы.

Снижение времени отверждения полимерных связующих на основе резольных смол достигается при введении в состав п-толуолсульфокислоты в количествах не менее 10–30% до 40–60% от веса резольных смол, и известно ее применение как катализатора холодного отверждения [4].

Новым в заявляемом техническом решении является также применение п-толуолсульфокислоты в ранее неизвестном количественном диапазоне для горячего отверждения, что также способствует сокращению времени отверждения проводящих слоев до нескольких секунд. При этом остается проблемой предотвратить ее влияние на функциональный материал электропроводящей фазы композиции — медный порошок — а также избежать влияния коррозионной активности п-толуолсульфокислоты, введение которой позволяет получить технический результат. В заявляемой электропроводящей композиции это достигается за счет введения в ее состав новых ингредиентов: глицерина, вазелинового масла и эфиров синтетических жирных кислот и N-оксизтилкапролактама.

В результате отверждения проводящий рисунок, сформированный из электропроводящей композиции заявляемого состава, обладает низким удельным сопротивлением ($\rho = 0,05-0,1 \text{ Ом/}\square$), хорошо обслуживается, имеет адгезию к стеклотекстолитовому основанию более $(5,5 \times 10^6) \text{ н/м}^2$.

При этом время конвекционного отверждения заявляемой электропроводящей композиции по сравнению с известной ком-

позицией снижается с 60 мин до 5 мин, а при отверждении облучением СВЧ-излучением те же свойства сформированного рисунка достигаются за время до 10 сек. Однако, это достигается только при условии использования медного порошка композиции с диаметром частиц в пределах 5–70 мкм. При этих условиях имеет место выраженный резонанс поглощения системы металл-диэлектрик, то есть смеси медного порошка и органических компонент. При большем или меньшем диаметре частиц отверждения пасты с помощью СВЧ-излучения становится затруднительным, так как ее поглощающая способность резко падает и нагреть ее до необходимой температуры в сравнительно короткое время невозможно.

Были приготовлены и исследованы составы по минимальному, среднему и максимальному значению ингредиентов, входящих в полимерное связующее (таблица 1).

При содержании в полимерном связующем водосодержащей смолы менее 70% сформированные на его основе проводниковые слои за короткий цикл отверждения (5 мин конвекционной сушки либо 10 с СВЧ-излучения) имеют недостаточную адгезию к основанию из стеклотекстолита и срок сохраняемости менее 3-х месяцев. При содержании в полимерном связующем водосодержащей смолы более 80% сформированные на ее основе проводниковые слои при вышеуказанном времени отверждения имеют повышенное удельное поверхностное сопротивление, что объясняется воздействием влаги в смоле в период сохраняемости пасты.

Данные подтверждены испытаниями электропроводящих композиций, результаты которых приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что оптимальным соотношением ингредиентов в полимерном связующем обладают составы 2–4, приведенные в таблице 1.

Были приготовлены и исследованы пять составов предлагаемой электропроводящей композиции на основе оптимального полимерного связующего состава № 3, приведенного в таблице 1, подтверждающие граничное содержание компонентов.

Результаты приведены в таблице 3.

Для приготовления предлагаемой композиции (составы № 1–5 таблица 3) навески порошка меди, полимерного связующего, получаемого механическим смешением двух видов смол, и остальных компонентов, тщательно перемешивают.

Приготовление пасты можно осуществлять в керамических ступках, на волновых и шнековых смесителях. Совместное смешение

ние компонентов производится в течение часа, после чего паста готова к применению.

На установке трафаретной печати на подложки из стеклотекстолита наносятся композиции следующего состава (таблица 3) и композиции известного состава через капроновый трафарет с рисунком для определения удельного поверхностного сопротивления квадрата проводника и адгезионной прочности к подложке. Отверждение нанесенных слоев осуществлялось в сушильном шкафу при температуре $(170 \pm 5^\circ\text{C})$ в течение 5 минут.

Испытания предлагаемой электропроводящей композиции составов 1–5 (таблица 3) и композиции известного состава осуществлялись следующим образом:

– измерялось электрическое сопротивление проводников с применением измерителя сопротивления от 0,1 Ом до 1 Ом с погрешностью не более 0,1;

– удельное поверхностное сопротивление квадрата проводника определялось по формуле:

$$R_{\square} = \frac{R}{N},$$

где R_{\square} – удельное поверхностное сопротивление квадрата отвержденного проводникового слоя;

R – измеренное электрическое сопротивление проводника, Ом;

N – количество квадратов проводника на тест-плате, $N = 200$.

Измерение адгезии проводниковых слоев к подложке из текстолита проводилось на разрывной машине.

Все перечисленные операции были проведены с предлагаемой и известной композициями через два и четыре месяца после изготовления. По снижению эксплуатационных параметров (удельного поверхностного сопротивления и адгезии) более, чем на 20% от первоначальных значений, определялся срок сохраняемости композиции.

Сравнительные значения эксплуатационных параметров отвержденной в течение 5 минут электропроводящей композиции составов № 1–5 (таблица 1) и композиции известного состава (прототипа) подтверждены испытаниями, результаты которых представлены в таблице 4.

Приведенные в таблице 4 данные показывают, что электропроводящая композиция № 1 обладает повышенным удельным поверхностным сопротивлением проводника, не удовлетворяющим эксплуатационным требованиям.

Электропроводящие композиции № 2–4 позволяют формировать проводник, обладающий такими же эксплуатационными пара-

метрами, как и известная композиция, но в течение более короткого срока отверждения.

Удельное поверхностное сопротивление и адгезионная прочность к подложке прозодника, сформированного из известной электропроводящей композиции и прошедшего конвекционное отверждение в течение 5 мин, неудовлетворительны.

Состав № 5, содержащий ингредиенты в количествах, превышающих граничные, приведенные в формуле, не позволяет достигнуть цель из-за нарушения соотношений между порошком меди и жидкими компонентами, следствием чего является ухудшение смачиваемости стеклотекстолитовой подложки, неудовлетворительная адгезионная прочность и сокращение сохраняемости композиции.

Были изготовлены и исследованы электропроводящие композиции с различным размером частиц порошка меди с учетом насыпного веса каждого из порошков по составу оптимальной композиции № 3 (таблица 3).

Отверждение проводилось на установке гиротронного СВЧ-излучения с длинами волн, указанными в таблице 5, в течение 10 с.

Характеристики проводниковых элементов, полученных в результате отверждения на различных частотах, приведены в таблице 5.

Результаты, приведенные в таблице 5, показывают, что состав № 1 с размерами частиц порошка меди, меньше оптимальных, в результате отверждения СВЧ-излучением не позволяет получить проводник, обладающий хорошей проводимостью ($\rho = 0,05 \text{ Ом}/\square$).

Электропроводящие композиции №№ 2–4 с оптимальными размерами частиц порошка меди при использовании СВЧ-излучения позволяют получить электропроводящие пленки с требуемыми характеристиками и за короткое время воздействия (менее 10 с).

Композиция № 5 с крупнодисперсным порошком меди при СВЧ-отверждении не дают требуемых результатов характеристик.

Недостаточная проводимость и низкая адгезия в опытах № 1–5 являются следствием недостаточного нагрева облучения СВЧ-излучения. Увеличение времени облучения более 10 с в этих случаях еще больше ухудшают характеристики проводника – проводимость и адгезию.

С использованием электропроводящей композиции состава № 3 (таблица 3), отвержденной в течение 5 мин при $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$ в

сушильном шкафу, были изготовлены печатные платы, проводниковые элементы которых в результате испытаний показали следующие характеристики, представленные в таблице 6.

Предлагаемое изобретение может быть использовано для изготовления печатных плат по толстопленочной технологии. В этом случае повышается производительность и снижаются затраты на изготовление 1 м^2 плат.

Таблица 1

№№ пп	Наименование компонентов	Содержание, мас. %				
		1	2	3	4	5
1	Смола феноло-формальдегидная жидкая с 20% H_2O	65	70	75	80	85
2	Смола феноло-формальдегидная жидкая безводная	35	30	25	20	15

Таблица 2

№№ пп	Содержание составляющих в полимерном связующем, мас. %		Удельное поверхностное сопротивление квадрата проводника после отверждения, (Ом/см)	Адгезия электропроводящей пленки к поверхности стеклотекстолита, ($\text{H}/\text{м}^2$)	Срок сохранности композиции, (месяц)
	смола феноло-формальдегидная жидкая с 20% воды	смола феноло-формальдегидная жидкая безводная			
1	65	35	0,06	$3,0 \cdot 10^6$	1,5-2
2	70	30	0,06	$6,5 \cdot 10^6$	4
3	75	25	0,06	$7,5 \cdot 10^6$	4
4	80	20	0,08	$7,2 \cdot 10^6$	4
5	85	15	0,15	$6,5 \cdot 10^6$	4

Таблица 3

№№ пп	Наименование компонентов	Содержание, мас. %				
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	Порошок меди	60	62	65	68	70
2	Полимерное связующее	17,5	18	19	20	20,5
3	Глицерин	17,11	14,4	10,05	5,7	2,98
4	Эфиры синтетических жирных кислот и N-оксиэтилкапролактама	2,16	2,3	2,4	2,5	2,64
5	Вазелиновое масло	2,35	2,4	2,6	2,8	2,85
6	p-толуолсульфокислота	0,88	0,9	0,95	1	1,03

Таблица 4

№№ пп	Обозначение композиции	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	Известная композиция (прототип)
1	Удельное поверхностное сопротивление проводника Ом/	0,15	0,07	0,06	0,08	0,1	0,2
2	Адгезионная прочность проводника к подложке, $\text{H}/\text{м}^2$	$5,5 \cdot 10^6$	$7,0 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$
2	Сохраняемость композиции, (месяц)	3	4	4	4	1,5	3

Таблица 5

№№ пп	Длина волны, (мм)	Диаметр частиц, (мкм)	Удельное по- верхностное сопротивление проводника, (Ом/□)	Адгезионная прочность про- водника к под- ложке (Н/м ²)	Сохраняе- мость компози- ции, (месяц)
1	3	4,0	0,25	не измеряется из-за невоз- можности пайки	—
2	3	5,0	0,05	$5,0 \cdot 10^6$	4
3	3	40,0	0,05	$5,5 \cdot 10^6$	4
4	3	70,0	0,05	$6,0 \cdot 10^6$	4
5	3	80,0	0,4	$2,0 \cdot 10^6$	—

Таблица 6

№№ пп	Наименование параметра	Значение параметра
1	Электрическое сопротивление квадрата проводника при толщине слоя (40 ± 10) мкм (Ом)	0,05
2	Растекаемость на сторону после отверждения для проводника шириной до 500 мкм (мкм)	30
3	Величина прочности сцепления проводника с поверхностью подложки из стеклотекстолита (Н/м ²)	$7,5 \cdot 10^6$
4	Влагостойкость проводников при влажности воздуха $(95 \pm 3)\%$ и температуре $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 10 ч (%)	20

Упорядник

Техред М Моргентал

Коректор

Замовлення 635

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна 101