

# Badanie właściwości szkliv pod kątem zastosowań w grubowarstwowych mikrorezystorach fotoformowalnych

Konrad Kielbasiński, Elżbieta Zwierkowska, Selim Achmatowicz, Anna Młodziak, Małgorzata Jakubowska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;  
tel.: (022) 835-30-41 wew 180, Konrad.Kielbasinski@itme.edu.pl

**Streszczenie:** W artykule wyjaśniono wpływ lepkości i napięcia powierzchniowego szkliwa w temperaturze wypalania na kształt ścieżek o szerokości kilku dziesiątek mikrometrów otrzymanych za pomocą nowoczesnych metod takich jak fotoformowanie. Opracowanie w głównej mierze dotyczy mikrorezystorów z powodu znacznej zawartości w nich szkliwa. Opisano problemy występujące w fotoformowalnych pastach światłoczułych, związane z ich nadmiernym rozplywem i wyciekaniem szkliwa. Zaproponowano rozwiązanie tych problemów przez zastosowanie szkliv o wysokim napięciu powierzchniowym co pociąga za sobą dużą wartość kąta zwilżania podłoża. Przedstawiono metodę pomiaru kąta zwilżania, którą zastosowano do oceny kilku szkliv opracowanych w ITME. Następnie obliczono teoretyczną szerokość mikrorezystorów po wypaleniu. Stwierdzono, że szkliwa bezołowiowe zastosowane do mikrorezystorów są znacznie mniej podatne na rozplyw podczas wypalania niż szkliwa zawierające tlenek ołowiu, zatem są preferowane do mikrorezystorów.

**Słowa kluczowe:** grubowarstwowe mikrorezystory fotoformowalne, napięcie powierzchniowe szkliwa

## Investigation of glasses for application in thick-film photoimageable microresistors

**Abstract:** This paper examines the theoretical influence of certain properties of glass exhibited at a firing temperature, like viscosity and surface tension, on the shape of a few tens of microns wide lines, which can be obtained in a state-of-the-art thick film fabrication process i.e. photoimaging. Resistive lines are the main focus of attention because of their high glass content. The major disadvantages of experimental microresistors, like glass bleeding and excessive reflow, are discussed. Solutions to these problems, including glass with a high surface tension and, in consequence, a high wetting angle, are proposed. An experimental method of measuring the wetting angle, which was used to assess the quality of various glasses analyzed at ITME, is shown. The results have proved that lead-free glasses are less affected by excessive reflow than their lead oxide containing counterparts, and therefore are more suitable for microresistors.

**Key words:** thick film photoimageable microresistors resitors, glass surface tension

## 1. Wprowadzenie

Jednym z dominujących trendów panujących w mikroelektronice jest miniaturyzacja układów elektronicznych, która przynosi szereg korzyści w postaci zmniejszenia gabarytu, masy i zużycia materiałów potrzebnych do ich produkcji, umożliwiając obniżenie ceny końcowej. Ponadto umożliwia ona stosowanie wyższych częstotliwości pracy bez uwzględniania zjawisk falowych, co znacząco upraszcza projekt urządzenia. Dotychczas do wytwarzania miniaturowych obwodów i elementów elektronicznych o wymiarach ścieżek poniżej 100  $\mu\text{m}$  zarezerwowana była technologia cienkowarstwowa. Czynnikiem limitującym precyzję uzyskiwanych wzorów jest sitodruk, będący wciąż podstawowym sposobem nanoszenia warstw grubych. Typowa rozdzielczość sit stosowanych do sitodruku wynosi  $\sim 200$  punktów na cal. Stosowanie sit o większej rozdzielczości powoduje jednoczesne zmniejszanie rozmiarów otworów w sicie, co wymusza stosowanie past o małych, a często zbyt małych, w stosunku do optymalnych, średnicach ziaren. Istnieje szereg metod umożliwiających przełamanie bariery 100 mikrometrów rozdzielczości warstw grubych, takich jak:

- druk bezpośredni (*direct writing*) odpowiednio przygotowanej pasty,
- druk offsetowy (*roto-gravure*) [1],
- wykorzystanie lasera do utwardzania wrażliwej na ten rodzaj promieniowania warstwy światłoczułej [2],
- wykorzystania lasera do wypalania warstwy wysuszonej [3],
- kształtowanie laserowe (*laser cutting*) [4],
- fototrawienie (*photo-etching*) [5],
- łączenie technologii grubowarstwowej z fotolitografią [6 - 7].

Nie wchodząc w szczegółowy opis poszczególnych metod należy stwierdzić, że nie są one dobrze dopasowane do wytwarzania rezystorów grubowarstwowych o zmniejszonych wymiarach.

Druk bezpośredni i druk offsetowy wymagają stosowania materiałów o bardzo wyszukanych właściwościach – zawiesin bardzo drobnych proszków wykazujących specyficzne cechy reologiczne. W handlu materiały te są niedostępne. Perspektywa ich opracowania w wersji odpowiedniej dla warstw rezystywnych jest bardzo odległa, jeśli w ogóle realna.

Wykorzystywanie lasera do utwardzania lub wypalania warstw rozwija się bardzo wolno. Jedną z przyczyn takiego stanu rzeczy jest ograniczona stabilność właściwości elektrycznych powstających elementów, a zwłaszcza rezystorów.

Podobną słabość wykazują elementy powstające w wyniku kształtowania laserowego, ponadto ich wymiary (80 x 80  $\mu\text{m}$ ) są zaledwie nieco mniejsze od uzyskiwanych tradycyjną technologią grubowarstwową.

Fototrawienie może być wykorzystywane wyłącznie do warstw metalicznych, bowiem stosowane środki trawiące (np. chlorek żelazowy) reagują tylko z częścią składników warstwy rezystywnej.

Najbardziej obiecująco przedstawia się łączenie technologii grubowarstwowej z fotolitografią. W metodzie tej są stosowane pasty fotoformowalne (światłoczułe) składające się z fazy funkcjonalnej, szkliva i nośnika organicznego. Ten ostatni składnik, dzięki swej wrażliwości na działanie promieniowania UV umożliwia przeprowadzenie procesu fotolitografii. Pasta po naniesieniu sitodrukiem na podłoże ceramiczne jest suszona i naświetlana przez fotomaskę negatywową. Nienaświetlone obszary warstwy, tzn. te, które nie uległy polimeryzacji (utwardzeniu) są usuwane przez wymywanie. Na zakończenie procesu warstwa jest wypalana w piecu z zastosowaniem profilu typowego dla warstw grubych (850 °C).

O ile pasty przewodzące doczekały się oferty handlowej i znajdują szerokie zastosowanie, np. w układach mikrofalowych, to pasty rezystywne dotychczas nie pojawiły się w handlu. W literaturze spotyka się z rzadką publikacją dotyczącą fotoformowalnych past rezystywnych [6], w których badania opierają się na eksperymentalnych próbkach pasty. Nie spełniają one jednak istotnych wymogów związanych z pastami rezystywnymi. Przede wszystkim, do badań wykorzystywana jest pasta o jednej wybranej rezystancji ( $\sim 1\text{k}\Omega/\square$ ), a zawarte w paście szklivo ma skład spreczny z dyrektywą RoHS bazuje bowiem na tlenku ołowiu.

Ponadto przytoczone w artykule dane geometryczne rezystorów wskazują na niekorzystne zjawisko obniżania grubości wypalonych rezystorów wraz ze zmniejszaniem ich szerokości. Przykładowo rezystory o szerokościach nominalnych 200 i 100  $\mu\text{m}$  po wypaleniu charakteryzowały się grubością na poziomie 18  $\mu\text{m}$ . Natomiast wypalone rezystory o szerokości nominalnej 50 mikrometrów

Szerokość nominalna [ $\mu\text{m}$ ]	Szerokość po wypaleniu [ $\mu\text{m}$ ]	Grubość po wypaleniu [ $\mu\text{m}$ ]
50	40 $\pm$ 4	5,5
100	74 $\pm$ 6	18,0
200	166 $\pm$ 5	18,0

**Tab. 1.** Cechy geometryczne wypalonych rezystorów z eksperymentalnych past fotoformowalnych [6].

**Tab. 1.** Geometric properties of experimental fired photoimageable resistors [6].

miały grubość zaledwie 5,5  $\mu\text{m}$ . Zostało to pokazane w Tab. 1. Za zmianą grubości nie podążała istotna zmiana obserwowanej szerokości rezystorów, co wskazuje na to, że z wypalonego rezystora wypłynęła znacząca część szkliva. Jest to zjawisko wysoce niepożądane, ponieważ skutkuje istotną zmianą proporcji pomiędzy składnikiem przewodzącym a szklivem, co z kolei zmienia rezystancję i temperaturowy współczynnik rezystancji wytworzonego rezystora w stosunku do wartości nominalnych. Ponadto znaczny ubytek szkliva, które w rezystorach pełni również funkcję ochronną odsłania ziarna dwutlenku rutenu, narażając ich powierzchnie na oddziaływanie czynników środowiskowych.

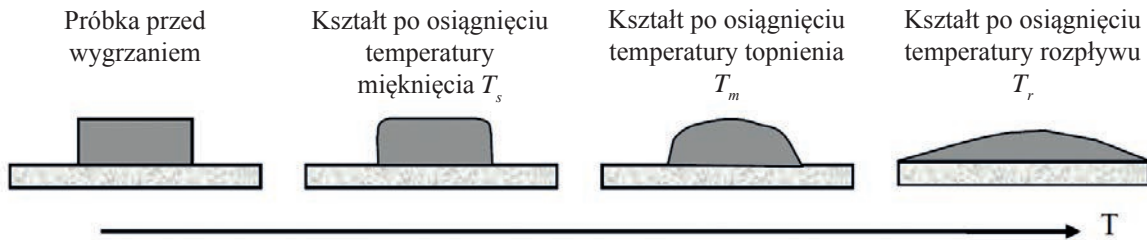
## 2. Cechy szkliva decydujące o kształcie wypalonych ścieżek

Jak już wspomniano, głównym składnikiem, który decyduje o cechach geometrycznych wypalonych ścieżek rezystywnych jest szklivo. Wynika to z faktu, że zawartość objętościowa szkliva w stosunku do fazy funkcjonalnej w typowych pastach rezystywnych przekracza 70%, z tego powodu cechy szkliva w zdecydowanym stopniu determinują własności geometryczne wypalonego rezystora. Głównymi cechami szkliva, które mogą wpływać na kształt wypalonych ścieżek, są lepkość i napięcie powierzchniowe szkliva w stanie ciekłym. Szklivo posiada tę cechę, że jego napięcie powierzchniowe i lepkość zależą od temperatury. Podczas standardowego wypalania warstw grubych temperatura w piecu stopniowo rośnie uzyskując 850 °C i w tej temperaturze wsad pieca jest utrzymywany przez 10 minut. W tej temperaturze właściwości szkliva są szczególnie istotne.

Lepkość wpływa na szybkość z jaką dana siła np. grawitacji lub adhezji może zmienić kształt próbki. Jednym ze sposobów opisu wpływu temperatury na lepkość są temperatury charakterystyczne wyznaczone w mikroskopie grzewczym (*Hot Stage Microscopy - HSM*) na podstawie obserwacji kształtu próbki szkliva w czasie ogrzewania, co zostało przedstawione na Rys. 1.

Wartości temperatur mięknięcia  $T_s$  i topnienia  $T_m$  zależą głównie od lepkości szkliva w tych temperaturach. Powyżej temperatury  $T_m$  głównym czynnikiem decydującym o kształcie próbki jest napięcie powierzchniowe.

Napięcie powierzchniowe szkła na granicy z powietrzem określa się jako pracę wykonaną podczas jednostkowego powiększenia powierzchni wyrażaną w  $\text{J}/\text{m}^2$  lub jako siłę rozrywającą działającą stycznie do powierzchni szkła w kierunku prostopadłym do obwodu przekroju powierzchni wyrażoną w  $\text{N}/\text{m}$ . Wartość napięcia powierzchniowego ma istotny wpływ na zdolność cieczy do zwilżania stykającej się z nią powierzchni. W rezystorach grubowarstwowym wartość napięcia powierzchniowego decyduje o zdolności cieczy do zwilżania ziaren fazy przewodzącej i wpływa na siły kohezji zwilżonych ziaren

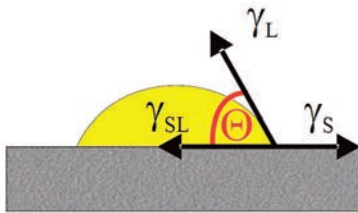


**Rys. 1.** Opis mikroskopowej metody wyznaczania temperatur charakterystycznych.  
**Fig. 1.** Description of specific temperature determination by Hot Stage Microscopy.

fazy przewodzących. Ponadto napięcie powierzchniowe determinuje szerokości bariery szkliva pomiędzy ziarnami fazy przewodzącej, oddziałuje na efektywność zapelniania porów z wnętrza warstwy rezystywnej oraz na kształt profilu warstwy grubej po wypaleniu. Istnieje wiele metod wyznaczania wartości napięcia powierzchniowego. Jedną z nich jest badanie profilu kropli szkliva umieszczonego na podłożu o znanych właściwościach.

Napięcie powierzchniowe wiąże się ściśle z kątem zwilżania poprzez zależności Younga (1), Berhelota (2), Dupre (4). Young wykazał istnienie zależności pomiędzy kątem zwilżania a energiami pomiędzy interfejsami w sposób pokazany na Rys. 2.

$$\gamma_L \cdot \cos(\Theta) = \gamma_S - \gamma_{SL}, \quad (1)$$



**Rys. 2.** Definicja kąta zwilżania.  
**Fig. 2.** Definition of the wetting angle.

gdzie:

$\gamma_{SL}$  – potencjał interfejsu ciało stałe – ciecz,  
 $\gamma_L$  – energia swobodna powierzchni cieczy (napięcie powierzchniowe cieczy),  
 $\gamma_S$  – energia swobodna zwilżanego ciała stałego,  
 $\Theta$  – kąt zwilżania.

Berthelot [8] zauważył, że energia kohezji między cieczą i gazem  $W_{SL}$  jest średnią geometryczną energii kohezji wewnątrz cieczy  $W_{LL}$  oraz wewnątrz ciała stałego  $W_{SS}$ .

$$W_{SL} = \sqrt{W_{LL} \cdot W_{SS}}. \quad (2)$$

Znany jest też związek między siłami kohezji oraz napięciem powierzchniowym [9]:

$$W_{LL} = 2 \cdot \gamma_L \text{ oraz } W_{SS} = 2 \cdot \gamma_S. \quad (3)$$

Stosując równanie Dupre'a :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (4)$$

i podstawiając do równania Young'a (1) otrzymujemy równanie (5):

$$\cos(\Theta) + 1 = 2 \sqrt{\frac{\gamma_S}{\gamma_L}}, \quad (5)$$

za pomocą którego znając kąt zwilżania „ $\Theta$ ” i energię swobodną zwilżanej powierzchni  $\gamma_S$  można uzyskać szukaną wartość napięcia powierzchniowego „ $\gamma_L$ ”.

Z przedstawionych zależności 1 - 5 wynika, że kąt zwilżania wpływa obok lepkości rodzaj podłoża, a w szczególności jego tzw. energia swobodna. Energia swobodna zależy nie tylko od rodzaju materiału, ale również od stopnia rozwinięcia jego powierzchni. Np. polerowana ceramika alundowa badana w [10] charakteryzowała się energią swobodną powierzchni na poziomie 41 mJ/m<sup>2</sup>, natomiast dla typowej nie polerowanej ceramiki alundowej uzyskane w [11] wartości wyniosły 90,5 mJ/m<sup>2</sup>. Wyższa wartość podana w [11] wynika ze znacznie większego rozwinięcia powierzchni nie polerowanej ceramiki alundowej.

### 3. Pomiary kątów zwilżania podłoża ceramicznego przez szkliva

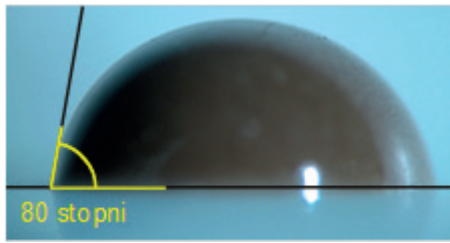
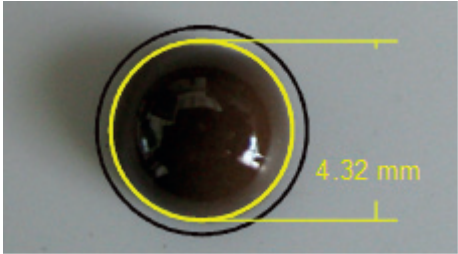
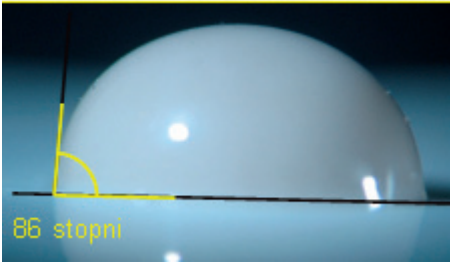
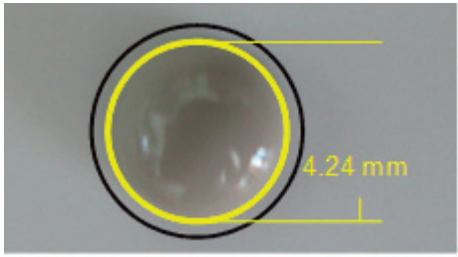
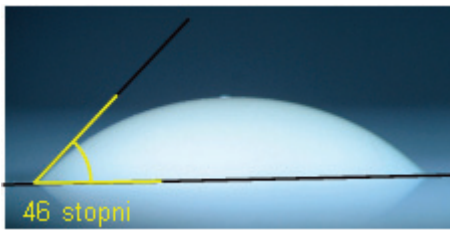
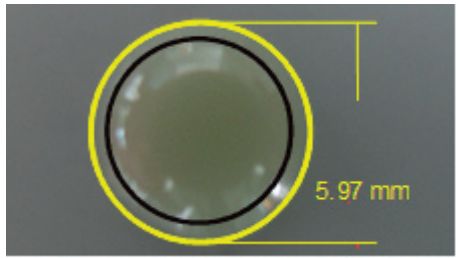
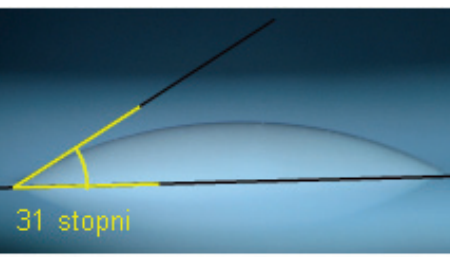
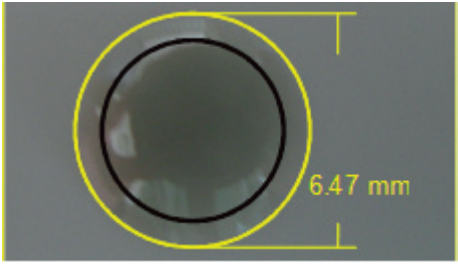
Celem badań eksperymentalnych jest pomiar kąta zwilżania próbek szkliv przeznaczonych do past rezystywnych. Wykonano eksperyment pozwalający oszacować kąt zwilżania szkliva w warunkach standardowego wypalania. Przygotowano szkliva o składach zamieszczonych w Tab. 2.

Szkliva Fo-34 i Fo-36 są typowymi szklivami do past rezystywnych zawierającymi tlenek ołowiu. Bezołowiowe szkliva SzR-16 i SzR-10 są wynikiem opracowań ITME przeprowadzonych podczas realizacji prac statutowych Z-16 oraz rozprawy doktorskiej [12]. Dokonano pomiarów kąta zwilżania szkliv bezołowiowych SzR-10 i SzR-16, oraz tradycyjnych szkliv ołowiowych Fo-34 i Fo-36 (ITME). W tym celu zmielony proszek szkliva został uformowany w cylindryczną wypraskę o wymiarach 1 mm wysokości i 5 mm średnicy, umieszczony na ceramice alundowej i wypalony w piecu tunelowym przy zastosowaniu standardowego profilu wypalania warstw grubych. Kąt zwilżania wyznaczono obserwując profil kropli roztopionego szkliva pod mikroskopem optycznym (Stemi

Symbol	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>p</sub> , °C	T <sub>r</sub> , °C
SzR-10	-	43,5	35,0	-	9,3	7,8	-	-	-	4,5	740	810	1040
SzR-16	-	56,0	27,0	5,6	1,2	-	3,1	3,4	2,0	-	700	840	1240
Fo-34	34	62,5	-	-	3,5	-	-	-			660	720	750
Fo-36	32,5	57,5	6,5	-	3,5	-	-	-			620	640	700

Tab. 2. Składy i temperatury charakterystyczne szkliv do past rezystywnych.

Tab. 2. Compositions and specific temperatures of glasses for resistive pastes.

Oznaczenie szkliva	Zdjęcie roztopionej próbki szkliva na podłożu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
SzR-10 - bezołowiowe		
SzR-16 - bezołowiowe		
Fo-34		
Fo-36		

Tab. 3. Wyniki pomiarów kąta oraz średnicy obszaru zwilżania ceramiki alundowej przez szkliva.

Tab. 3. Contact angles and wetting areas of glasses on alumina substrates.

2000 firmy Carl-Zeiss). Wyniki zamieszczono w Tab. 3.

Kąty zwilżania ceramiki alundowej są dla dwóch szkliv bezołowiowych SzR-10 i SzR-16 zbliżone i sięgają prawie 90°. Są to wartości znacząco wyższe, niż w przypadku szkliva Fo-34 i Fo-36 o kątach zwilżania odpowiednio 46° i 31°. Bezpośrednim powodem tych różnic są znacząco różne wartości napięcia powierzchniowego szkliv bezołowiowych i ołowiowych. Pozostaje to w zgodzie z obserwacjami Prudenziati [11], w których szkliva zawierające ołów charakteryzowały się napięciem po-

wierzchniowym w znacząco niższym niż szkliva bezołowiowe.

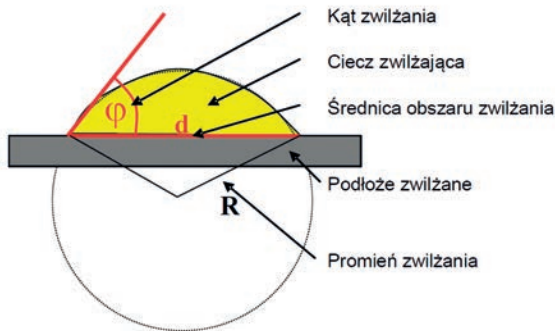
#### 4. Modelowanie wpływu kąta zwilżania na kształt wypalanej ścieżki

Kąt zwilżania ma bezpośredni wpływ na kształt wypalonych kropli i ścieżek szkliva. Bez udziału sił grawitacji,

kształt kropli byłby czaszą kuli. Jednakże oddziaływanie grawitacji powoduje pewne „spłaszczenie” kropli. W celu sprawdzenia nieidealności kropli dokonano wyliczenia teoretycznego obszaru zwilżania na podstawie wzoru na objętość czaszy kuli (Rys. 3). Wzory (6 i 7) są przekształceniem podstawowych twierdzeń obowiązujących w geometrii Euklidesowej.

$$V = \frac{1}{3} \pi R^3 (2 - 3 \cos \varphi + \cos^3 \varphi), \quad (6)$$

$$d = 2R \sin \varphi, \quad (7)$$



Rys. 3. Sposób obliczania promienia obszaru zwilżania.  
Fig. 3. Method of calculating the wetting radius.

gdzie:  $\varphi$  – kąt zwilżania,  
 $R$  – promień krzywizny szkliva,  
 $V$  – objętość szkliva,  
 $d$  – średnica obszaru zwilżania.

Wyliczona średnica obszaru bazowała na objętości próbki wynoszącej 19,625 mm<sup>3</sup>. Uzyskane wartości porównano ze zmierzonymi średnicami zwilżania (oznaczonymi w Tab. 3 jasnymi okręgami). Wyniki porównania zamieszczono w Tab. 4.

Niewielkie rozbieżności w średnicach (zmierzonej i wyliczonej) obszarów zwilżania wynikają z niedokładności wyznaczania kąta zwilżania oraz ograniczonej precyzji kontroli grubości wypraski. Nie dostrzeżono istotnego wpływu siły grawitacji na kształt kropli. Dla szkliv bezołowiowych średnica zwilżania uległa zmniejszeniu w stosunku do początkowej średnicy próbki, natomiast w przypadku szkliv ołowiowych obszar zwilżania uległ

Oznaczenie szkliva	Kąt zwilżania	Średnica obszaru zwilżania [mm]	
		Zmierzona	Wyliczona*
SzR-10	80°	4,32	4,59
SzR-16	86°	4,24	4,36
Fo-34	46°	5,97	6,06
Fo-36	31°	6,47	7,06

\* Przy pominięciu wpływu grawitacji na kształt kropli oraz zakładając objętość kropli 19,625 mm<sup>3</sup> i zmierzony kąt zwilżania

Tab. 4. Zmierzona i wyliczona powierzchnia obszarów zwilżania.

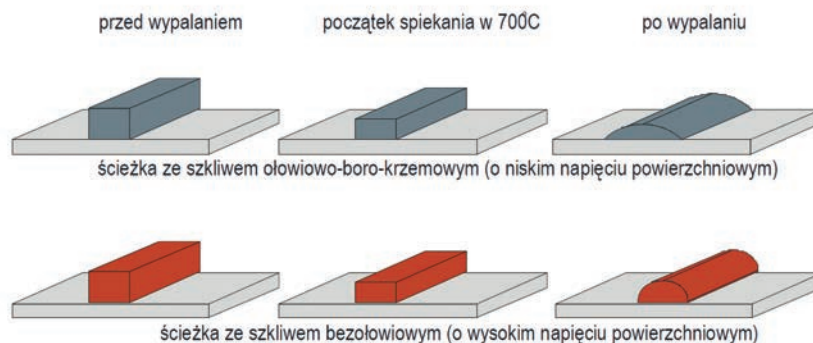
Tab. 4. Measured and calculated wetting areas.

rozszerzeniu. Wyniki powyższego eksperymentu wskazują, że szkliva bezołowiowe są mniej podatne na niekorzystne zjawisko rozplływania się na powierzchni płytki ceramicznej od typowych szkliv zawierających ołów. Zjawisko rozplływania się szkliva może prowadzić do zmiany wymiaru poprzecznego nadrukowanych ścieżek w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego, co zostało zilustrowane na Rys. 4. Zjawisko to występuje również w warstwach rezystywnych, ponieważ szklivo stanowi znaczącą część ich objętości. Należy przypuszczać, że warstwy rezystywne oparte o wymienione szkliva bezołowiowe umożliwią uzyskanie wzorów o wyższych rozdzielczościach, w tym wzorów do zastosowań w miniaturowych elementach do montażu powierzchniowego.

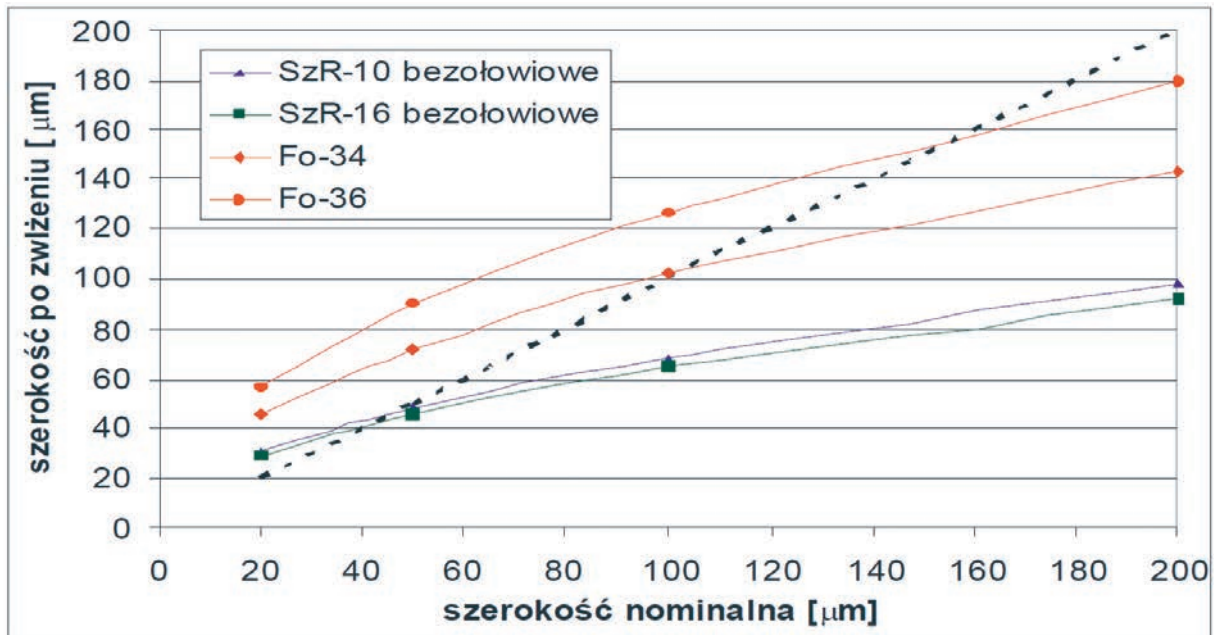
Wielkość poszerzenia ścieżek po wypalaniu zależy od rodzaju szkliva, temperatury wypalania oraz od kształtu początkowego po nadrukowaniu. W celu oszacowania, jak wymiar nadrukowanych na ceramice alundowej ścieżek będzie wpływał na zjawisko ich poszerzenia lub zwężenia wyprowadzono wzór (8). Ta trygonometryczna zależność jest prawdziwa przy założeniu, że przekrój poprzeczny ścieżki jest odcinkiem koła.

$$A = R^2 \left( \varphi - \frac{\sin 2\varphi}{2} \right); \quad d = 2R \sin \varphi, \quad (8)$$

gdzie:  $A$  - pole powierzchni,  
 $R$  - promień kropli szkliva,  
 $\varphi$  - kąt zwilżania,  
 $d$  - szerokość ścieżki.



Rys. 4. Teoretyczna zmiana kształtu wąskich ścieżek podczas wypalania.  
Fig. 4. Theoretical evolution of the shape of lines during firing.



Rys. 5. Teoretyczne zmiany szerokości ścieżek w wyniku działania sił napięcia powierzchniowego.

Fig. 5. Theoretical relation between the width of nominal and fired lines.

Za pomocą wzoru (8) dla szerokości pasków ścieżek szkliva w przedziale  $20 \div 200 \mu\text{m}$  obliczono hipotetyczną szerokość ścieżki wynikającą z kształtu próbki szkliva o znanym kącie zwilżania i znanej objętości. Przyjęto, że grubość ścieżek wynosi  $15 \mu\text{m}$ , co jest typową grubością warstwy grubej po odparowaniu i wypaleniu żywic i rozpuszczalników organicznych. Wyniki dla czterech szkliv zaprezentowano na Rys. 5. Linia przerywana zaznacza hipotetyczną ścieżkę idealną, której wymiary po roztopieniu i zwilżeniu podłoża nie ulegają zmianie. Przebieg wykresu powyżej linii przerywanej wskazuje na poszerzenie ścieżki, natomiast przebieg wykresu poniżej linii przerywanej wskazuje na zawężenie ścieżki.

Jak wynika z Rys. 5, ścieżki wykonane ze szkliva ołowiowego Fo-36 o szerokości nominalnej mniejszej niż  $150 \mu\text{m}$  ulegają poszerzeniu. Dla szkliva Fo-34 wartością graniczną jest  $100 \mu\text{m}$ . Ścieżki ze szkliv bezołowiowych SzR-10 i SzR-16 ulegają poszerzeniu dopiero poniżej szerokości  $40 \mu\text{m}$ . Zaskakujący jest fakt rozbieżności pomiędzy wartością nominalną wynoszącą  $200 \mu\text{m}$  a wartością skalkulowaną wynoszącą  $\sim 100 \mu\text{m}$  dla szkliv bezołowiowych. W rzeczywistych warstwach rezystywnych nie są obserwowane tak znaczące odwilżenia. Jest to spowodowane tym, że warstwa rezystywna zawiera fazę przewodzącą w postaci np. dwutlenku rutenu, którego masa właściwa równa  $6,97 \text{ g/cm}^3$  jest znacząco wyższa niż dla szkliva bezołowiowego, wynosząca w przybliżeniu  $3 \text{ g/cm}^3$ . Energia potrzebna do przemieszczenia cząstek o dużej gęstości jest znaczna, co znacząco utrudnia odwilżenie krawędzi ścieżek. Ponadto warunki odwilżania podłoża różnią się od jego zwilżania. Siła adhezji pomiędzy cieczą a całkowicie zwilżoną powierzchnią (z której wyparte zostało powietrze) jest wyższa, niż pomiędzy cieczą a powietrzem zawartym

w porach podłoża, uwiadczenia się to w różnicach pomiędzy kątami zwilżania i odwilżania [13]. Przeciwnie zjawisko poszerzania ścieżek w rzeczywistych warstwach rezystywnych zachodzi znacząco łatwiej, ponieważ szklivo może wyciekać nie transportując fazy przewodzącej. Jest to zjawisko określane w literaturze jako *bleeding*.

## 5. Wnioski

Na podstawie powyższych rozważań można wysunąć wniosek, że warstwy rezystywne zawierające szkliva bezołowiowe SzR-10 i SzR-16, charakteryzują się istotnie wyższą wartością napięcia powierzchniowego w porównaniu do szkliv zawierających ołów Fo-34 i Fo-36. Przekłada się to na znacząco wyższy kąt zwilżania podłoża ceramicznego przez szkliva bezołowiowe. Cecha ta powoduje, że typowe warstwy rezystywne o grubości  $15 \mu\text{m}$  i o szerokościach większych niż  $40 \mu\text{m}$  są wolne od zjawiska poszerzania wymiarów i wyciekania szkliva. Tym samym warstwy rezystywne ze szkliv bezołowiowych są predestynowane do znacznie bardziej precyzyjnych i wysokorozdzielczych wzorów uzyskanych m.in. z past fotoformowalnych.

## Literatura

- [1] Lahti M.: Gravure offset printing for fabrication of electronic devices and integrated components in LTCC modules, *Acta Technica Universitatis Ouluensis*, Oulu 2008.
- [2] Corbett S., Strole J., Johnston K.: Direct-write laser exposure of photosensitive conductive inks using

- shaped-beam optics, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, 2, [5], 390 – 400
- [3] Kinzel E. C., Sigmarsson H. H., Xua X.: Laser sintering of thick-film conductors for microelectronic applications, *J. of Appl. Physics*, 2007, 101, 63106-9
- [4] Kita J., Dziedzic A., Golonka L. J.: Properties of laser cut LTCC heaters, *Microelectronics Reliability*, 2000, 40, 1005 - 1010
- [5] Tredinnick M., Barnwell P., Malang D.: Thick film fine patterning, *International Symposium on Microelectronics*, 2001, 676 - 681
- [6] Dziedzic A.: Modern micropassives: fabrication and electrical properties, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 2006, 54, 1, 9 - 18
- [7] Achmatowicz S., Kiełbasiński K., Zwierkowska E., Wyżkiewicz I., Baltrušaitis V., Jakubowska M.: A new photoimageable platinum conductor, *Microelectronics Reliability*, 2009, 49, 579 - 584
- [8] Berthelot D.: Sur le mélange des gaz, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences”, *Compt. Rend.*, 1898, 126, 1857
- [9] Żenkiewicz M.: Methods for the calculation of surface free energy of solids, *Manufacturing Engineering*, 2007, 24, 1, 137 - 145
- [10] Król P., Król B.: Determination of free surface energy values for ceramic materials and polyurethane surface-modifying aqueous emulsions, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 2241 – 2248
- [11] Prudenziati M., Zanardi F., Morten B., Gualtieri A. F., Lead-free thick film resistors- an explorative investigation, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2002, 13, 31 - 37
- [12] Kiełbasiński K.: Technologia bezołowiowych rezystorów grubowarstwowych na potrzeby podzespołów montowanych powierzchniowo (SMD). Rozprawa doktorska, 2011, Politechnika Warszawska, Warszawa.
- [13] Tadmor R.: Line energy and the relation between advancing, receding and Young contact angles. *Langmuir*, 2004, 20 (18), 7659