

C3
Na prawach rękopisu

INSTYTUT TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ
POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Komunikat nr 62

Wytwarzanie i badanie własności
elektrycznych mikroelektronicznych
struktur grubowarstwowych metal-izolator

Leszek Golonka

WROCLAW 1976

Nr 3090

mgr inż. Leszek GOLONKA

Instytut Technologii Elektronowej

Politechniki Wrocławskiej

ul. Z. Janiszewskiego 11, bud. C-3, tel. 3216

1.	WIELOWARSTWOWE STRUKTURY METAL-IZOLATOR-METAL.....	2
2.	WYTWARZANIE STRUKTUR WIELOWARSTWOWYCH.....	7
3.	PROGRAM BADAŃ.....	11
4.	MATERIAŁ WIASTWY IZOLACYJNEJ.....	19
5.	WŁAŚNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SZKŁA ORAZ WYKONANIE Z NICH WARSTW.....	23
5.1.	Termiczna analiza różnicowa.....	24
5.2.	Spektroskopia.....	25
5.2.1.	Widma w zakresie widzialnym i ultrafioletu.....	25
5.2.2.	Widma w zakresie podczerwieni.....	27
5.3.	Rentgenografia.....	29
5.4.	Badania mikroskopowe.....	30
5.5.	Wybór szkła.....	31
6.	DOOKOŁANIE PARAMETRÓW SZKŁA KRYSZTAŁIZOWANEGO.....	40
7.	WŁAŚNOŚCI ELEKTRYCZNE STRUKTUR METAL-IZOLATOR-METAL.	
7.1.	Przyrządy pomiarowe.....	
7.2.	Pomiary w zmiennym polu elektrycznym.....	
7.3.	Pomiary temperatury.....	
7.4.	Parametry elektryczne wielowarstwowej warstwy izolacyjnej.....	
7.5.	Pomiar rezystancji skrajnej.....	
7.6.	Pomiar rezystancji szeregowej kondensatorów.....	
7.7.	Badania starzeniowe.....	

S P I S T R E Ś C I

	str.
1. WSTĘP.....	1
2. WIELOWARSTWOWE STRUKTURY METAL-IZOLATOR-METAL.....	2
3. WYTWARZANIE STRUKTUR WIELOWARSTWOWYCH.....	7
4. PROGRAM BADAŃ.....	11
5. MATERIAŁ WARSTWY IZOLACYJNEJ.....	14
6. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SZKIEŁ ORAZ WYKONANYCH Z NICH WARSTW.....	18
6.1. Termiczna analiza różnicowa	18
6.2. Spektroskopia.....	23
6.2.1. Widma w zakresie widzialnym i ultrafioletu...	23
6.2.2. Widma w zakresie podczerwieni.....	27
6.3. Rentgenografia.....	34
6.4. Badania mikroskopowe.....	40
6.5. Wybór szkła.....	44
7. DOSKONALENIE PARAMETRÓW SZKŁA KRYSTALICZNEGO.....	46
8. WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE STRUKTUR METAL-IZOLATOR-METAL.	51
8.1. Przyrządy pomiarowe.....	52
8.2. Pomiary w zmiennym polu elektrycznym.....	53
8.3. Pomiary temperaturowe.....	61
8.4. Parametry elektryczne wielokrotnie wypalanej warstwy izolacyjnej.....	67
8.5. Pomiar rezystancji skrośnej.....	70
8.6. Pomiar rezystancji ścieżek konduktywnych.....	71
8.7. Badania starzeniowe.....	74

8.8. Porównanie własności elektrycznych struktur wykonanych z różnych past.....	74
9. MECHANIZMY PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO I UKŁADY ZASTĘPCZE STRUKTUR METAL-IZOLATOR-METAL.....	79
10. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ.....	100
D O D A T E K	105
Wpływ geometrii kondensatora na charakterystyki di- elektryczne w zakresie wysokiej częstotliwości.	
L I T E R A T U R A	111

1. W S T Ę P

Wielowarstwowe struktury połączeń przewodzących oddzielonych warstwą izolacyjną odgrywają istotną rolę w postępie miniaturyzacji sprzętu elektronicznego.

Największe nadzieje rokuje obecnie w tym zakresie technika grubowarstwowa.

Niniejsza praca poświęcona jest w całości badaniom możliwości opracowania takich struktur w warunkach krajowych. Zagadnienie potraktowano kompleksowo, zajmując się zarówno wytworzeniem odpowiednich past jak i badaniem własności strukturalnych i elektrycznych gotowych układów.

Podstawowe tezy rozprawy można sformułować następująco:

1. Możliwe jest, w oparciu o materiały i procesy technologiczne opracowane w kraju, wykonanie wielowarstwowych struktur metal-izolator.
2. Ocenę jakości uzyskanych rezultatów można przyspieszyć i zobiektywizować stosując równoległe analizę własności strukturalnych i elektrycznych.
3. Stosując zastępcze modele elektryczne struktur analizowane przez autora można wyliczyć wpływ poszczególnych składników warstw na ich własności elektryczne.

2. WIELOWARSTWOWE STRUKTURY METAL-IZOLATOR-METAL

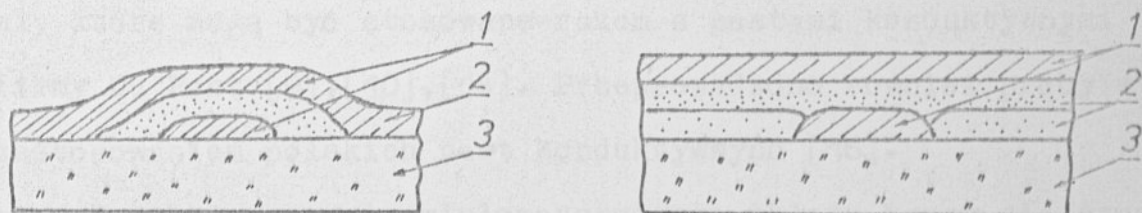
Duża koncentracja elementów w obecnie stosowanych układach scalonych wymaga wykonywania znacznej ilości połączeń elektrycznych pomiędzy współpracującymi ze sobą układami elektronicznymi. Wykonanie tak dużej ilości niezawodnych połączeń jest możliwe, między innymi, przy zastosowaniu wielowarstwowego układu metal-izolator-metal otrzymanego techniką sitodruku. Układ taki pozwala na wykonanie ścieżek konduktywnych o łącznej długości od 32 do 40 cm na 1 cm^2 podłoża i około 15 - 30 skrzyżowań ścieżek na tej samej powierzchni [1]. Dzięki tak dużej ilości połączeń zwiększa się szybkość działania i niezawodność pracy urządzeń, a także zmniejsza ich objętość i ciężar. Uzyskanie odpowiednio dużych gęstości ścieżek i skrzyżowań wiąże się z koniecznością drukowania czterech warstw konduktywnych. Niekiedy stosuje się ekranowanie pomiędzy poszczególnymi warstwami konduktywnymi, wówczas ilość tych warstw podwaja się.

Początkowo warstwy izolacyjne wykonywano ze szkliva [2]. Posiadało ono jednak niekorzystną tendencję do płynięcia w czasie wypalania, co praktycznie uniemożliwiało wytworzenie skomplikowanych układów wielowarstwowych. Wykonanie takich układów stało się możliwe dopiero po zastosowaniu szkła krystalicznego. Hoffman [3] opisał szkło, w którym około temperatury 850°C powstają kryształy $\text{BaLiSi}_2\text{O}_8$. W czasie trwania procesu krystalizacji lepkość szkła rośnie. Taką warstwę szkła krystalicznego można powtórnie wypalać do temperatury 1050°C , ponieważ zachowuje dostatecznie dużą lepkość. Dlatego szkło krystaliczne nadaje się do wykonywania wielowarstwowego układu, w

którym zarówno warstwy izolacyjne jak i konduktywne są wypalane w tej samej temperaturze i nie powodują zmiany wymiarów warstw wypalonych wcześniej. Nie występują tutaj również zwarcia między warstwami konдуктыwnymi.

Przy wytwarzaniu układu składającego się z kilku warstw napotyka się na szereg trudności. Jedną z nich jest nierówność powierzchni wynikająca z obecności wcześniej utworzonych warstw. Nierówność ta może prowadzić do złego odtwarzania rozmiarów ścieżek, uszkodzenia skrzyżowań, przerywania ścieżek konдуктыwnych oraz zmniejszenia grubości drukowanej nad ścieżkami warstwy izolacyjnej. W celu zapewnienia odpowiedniej płaskości powierzchni stosuje się warstwy uzupełniające [1],[4].

Po nadrukowaniu warstwy projektowanego układu drukuje się w wolnych miejscach podłoża dodatkową warstwę (rys.1). Dla warstwy konдуктыwniej uzupełniającej jest warstwa izolacyjna i odwrotnie.



Rys.1. Skrzyżowanie ścieżek konдуктыwnych: a) zwykłe, b) - z warstwą uzupełniającą (1-warstwa konдуктыwna, 2-warstwa izolacyjna, 3-podłoże).

Rozwój materiałów i wyposażenia stosowanego w technice grubowarstwowej pozwala wykonywać wielowarstwowe układy na podłożach o dużych wymiarach. Isaak, Kanz i Babiracki [5] opisali układ wytwarzany na podłożu o wymiarach 10 x 15 cm, do którego dołączano 42 układy scalone typu "flat pack", z których każdy posiadał 14-24 wyprowadzeń. Gotowy układ składał się z 5 warstw konduktywnych o szerokości ścieżek równej 500 μm . Keys i Russo [6] wykonali na podłożu o wymiarach 9 x 14,5 cm sieć ścieżek konduktywnych o szerokości 250 μm każda. Umożliwi^{to} to dołączenie 60 układów typu "flat pack" o 14 wyprowadzeniach. Cały układ składał się tylko z dwóch warstw konduktywnych i zastąpił bardzo drogi 14-to warstwowy obwód drukowany.

Wytworzenie dobrego układu wielowarstwowego wymaga szczególnego doboru past konduktywnych i izolacyjnych. Kurzweil i Loughran [7],[8] zbadali przydatność niektórych past firm Du Pont, ESL, EMC i Engelhard do tego rodzaju układów. Własności układów wykonanych z past firmy Du Pont i Engelhard podano również w pracach [9],[10], a firmy Du Pont w pracach [11],[12],[13],[14]. W Polsce prowadzone są prace nad pastami izolacyjnymi, które mogą być stosowane razem z pastami konduktywnymi firmy Du Pont [9],[10],[14]. Przeprowadzono również próby z zastosowaniem polskich past konduktywnych [16].

W celu wykonania wielowarstwowego układu łączy się czasem dwie techniki - cienko i grubowarstwową. Caley [17] podzielił układy typu MCA (Multichip Array) na cztery grupy w zależności od sposobu wytwarzania: a) grubowarstwowe, b) cienkowarstwowe, c) cienko/grubowarstwowe, d) monolityczne.

Układy grubowarstwowe są układami najtańszymi. Zastosowanie kilku warstw kompensuje stosunkowo dużą szerokość ścieżek kondukcyjnych. Wykorzystanie druku precyzyjnego pozwala na dołączanie do układu elementów z wyprowadzeniami typu "beam lead". Układy cienkowarstwowe pozwalają na wykonanie węższych ścieżek kondukcyjnych, jednak wytworzenie układu wielowarstwowego jest znacznie utrudnione ze względu na nierówności powierzchni porównywalne z grubością warstw [17],[18]. Kombinowany układ cienko/grubowarstwowy składa się z dolnej warstwy kondukcyjnej i warstwy izolacyjnej wykonanej techniką grubowarstwową oraz górnej cienkiej warstwy kondukcyjnej [17],[19]. Zastosowanie procesu fotolitografii dla warstwy cienkiej pozwala na wykonanie bardzo wąskich ścieżek kondukcyjnych. Układ monolityczny według Caleya, to układ typu SMC (Screen Multilayer Ceramic) składający się z warstw korundu i trudno- topliwego metalu (wolframu) wytworzonych techniką sitodruku i wspólnie wypalonych [20]. Układ ten nie ma większego znaczenia praktycznego ze względu na duży koszt wytwarzania.

Najnowszym osiągnięciem w zakresie układów wielowarstwowych, wytworzonych techniką warstw grubych, są pasty światłoczułe pozwalające na wykonanie ścieżek techniką fotolitografii [21]. Firma Du Pont wyprodukowała dwie pasty tego typu: pastę kondukcyjną Au FODEL 9201 i izolacyjną FODEL 9202 [19],[22]. Pasty te drukuje się na całą powierzchnię podłoża, suszy, poddaje obróbce fotolitograficznej i następnie wypala. Z past typu FODEL można wykonać ścieżki kondukcyjne o szerokości 50 μm (rezystancja 3 m Ω/\square) i otwory w warstwie izolacyjnej o średnicy 125 μm . Ilgenfritz i Mogey [23] opisali pasty światłoczułe,

z których wytworzone warstwy dopiero po wypaleniu poddaje się procesowi obróbki fotolitograficznej. Minimalna szerokość otrzymanych w ten sposób ścieżek konduktywnych oraz średnica otworu w warstwie izolacyjnej wynoszą 100 μm . Pasty światłoczułe nie znalazły na razie szerszego zastosowania, ponieważ znacznie wydłużają i komplikują proces wytwarzania układu, a ponadto ich technologia i własności ciągle są jeszcze przedmiotem badań.

W ciągu ostatnich kilku lat osiągnięto znaczny postęp w dziedzinie past dla układów wielowarstwowych. Nowe pasty pozwalają na wykonywanie węższych ścieżek, bliżej położonych obok siebie, co daje wzrost miniaturyzacji sprzętu [24],[25]. Stosując warstwy uzupełniające można wykonać elementy o dużej gęstości upakowania. Dobra przewodność cieplna podłoża korundowego, taniość procesu sitodruku, niezawodność, możliwość uzyskania dużej gęstości połączeń oraz zwiększenia szybkości działania układów powoduje, że wielowarstwowe układy wykonane techniką sitodruku mogą znaleźć szerokie zastosowanie w praktyce.

3. WYTWARZANIE STRUKTUR WIELOWARSTWOWYCH

Wielowarstwowe struktury połączeń konduktywnych wykonano techniką sitodruku. Każdą z warstw drukowano i wypalano oddzielnie. Warstwy konduktywne wykonywano z typowych past przewodzących PdAg lub Au, natomiast warstwy izolacyjne z nowych materiałów na bazie szkliva. Sposób wykonywania past izolacyjnych podano w rozdziale 5.

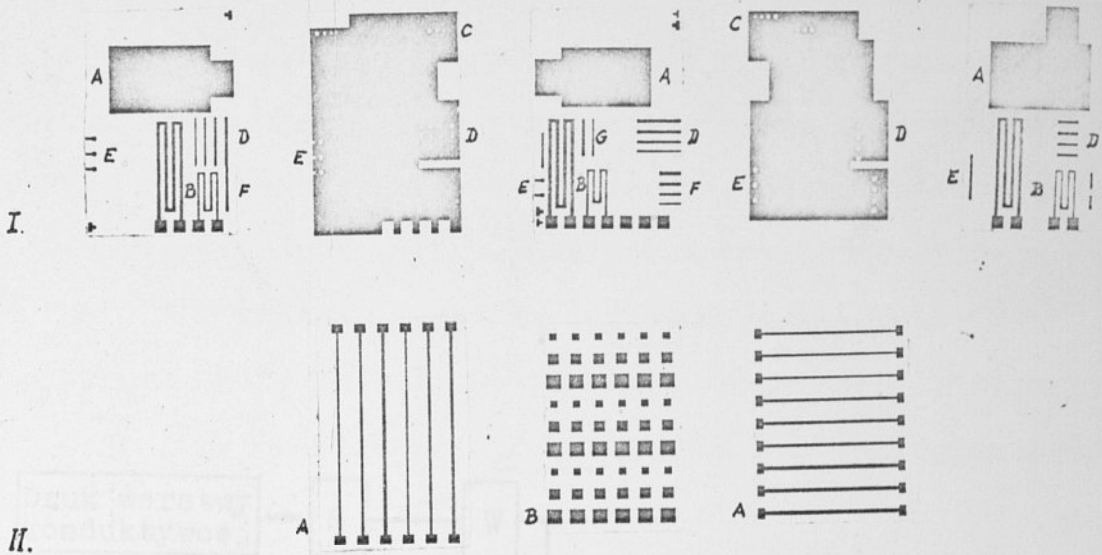
Oceniono ponadto własności warstw dielektrycznych wytworzonych z past izolacyjnych firm Engelhard i Du Pont. Rodzaje badanych past zestawiono w tabeli 5.

Serie układów testowych wykonano na podłożach z ceramiki alundowej o wymiarach 2 x 3 x 0.6 cm produkcji O.N.P.M.P. Koszalin. Schemat układów testowych przedstawiono na rys.2. Próbkę testową umożliwiły przede wszystkim ocenę własności elektrycznych układu metal-izolator-metal, a ponadto dostarczyły informacji niezbędnych dla projektowania wielowarstwowego układu.

Wielowarstwowe układy testowe wykonywano, podobnie jak i układy do produkcji, etapami. Etapy te zestawiono w diagramie na rys.3.

Płytki testowe, w których zastosowano pastę izolacyjną 7 (tabela 5) wykonano w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej. Pozostałe układy zostały wykonane w Przemysłowym Instytucie Elektroniki w Krakowie.

Wszystkie pasty drukowano poprzez sito nylonowe 260 mesh. Stosowano pasty konduktywne firmy Du Pont - złotą: 8115 lub



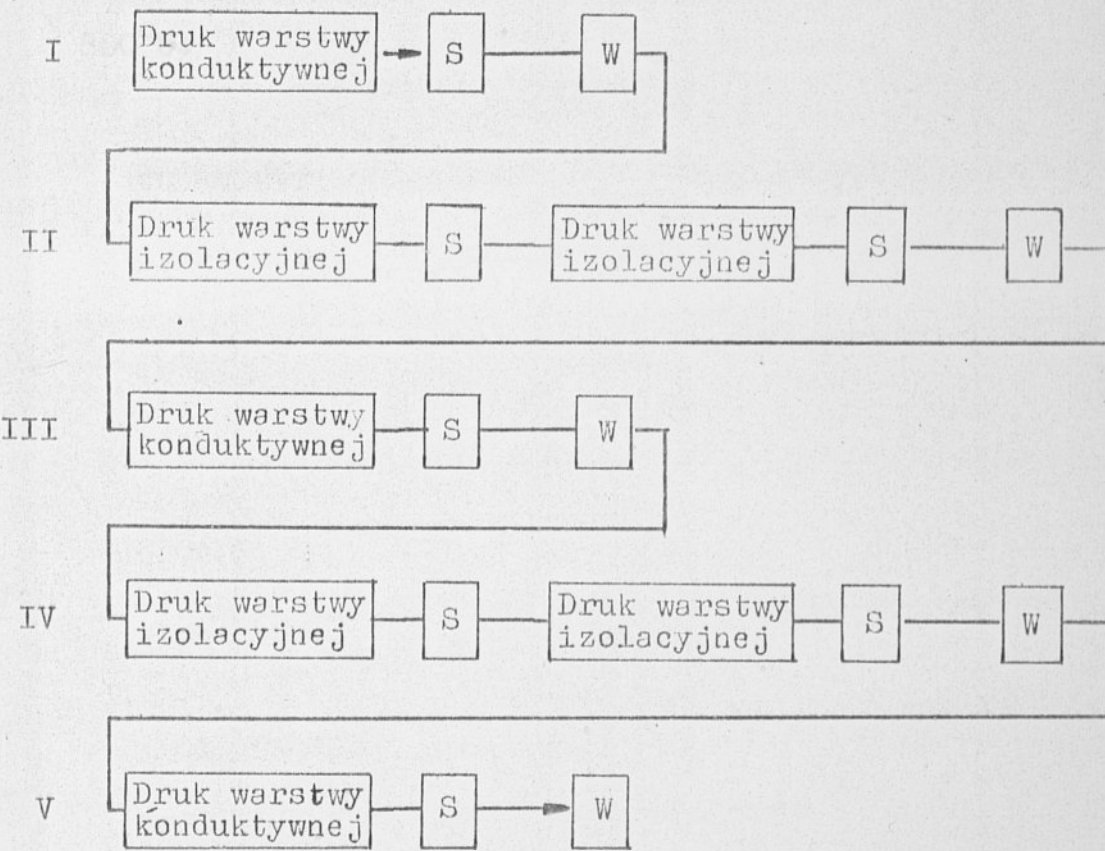
Rys.2. Układ testowy.

Test I.

- A - kondensator do pomiaru pojemności, stratności, względnej przenikalności elektrycznej ($S = 1 \text{ cm}^2$)
- B - ścieżki przewodzące o długości 100 kwadratów i szerokości 0.3 lub 0.5 mm do pomiaru r_{\square} warstwy przewodzącej,
- C - otwory w szkliwie o średnicach: 0.2 mm; 0.3 mm; 0.4 mm; 0.5 mm,
- D - ścieżki przewodzące o szerokościach w mm 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; otwory w szkliwie o średnicach w mm 0.2; 0.3; 0.4; 0.5. Badanie przejścia elektrycznego między ścieżkami przewodzącymi,
- E - Badanie przejścia elektrycznego
- F - skrzyżowanie ścieżek przewodzących o szerokości 0.5 mm
Pomiar rezystancji izolacji
- G - ścieżki przewodzące o szerokościach 0.2 mm i 0.4 mm
- badanie stopnia odwzorowania kształtu .

Test II.

- A - ścieżki przewodzące o szerokościach 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 mm
- B - szklivo izolacyjne: 1x1 mm, 1.5x1.5 mm; 2x2 mm.



Rys. 3.

Etapy technologiczne wytwarzania wielowarstwowego układu.

/ S - suszenie, W - wypalanie /.

DP 8380 oraz palladowo - srebrową DP 8363. Konkretny układ wykonywano stosując tylko jeden rodzaj pasty konduktywnej. Pierwszą warstwę konduktywną wypalano zawsze w temperaturze 850°C. Wszystkie pozostałe wypały przeprowadzano w temperaturze 850°C w przypadku pasty konduktywnej złotej, lub 830°C w przypadku pasty palladowo-srebrowej. Wyjątkowo, dla pasty izolacyjnej 7, poszczególne warstwy wypalano w temperaturze 800°C.

4. PROGRAM BADAŃ

Wykonanie wielowarstwowego układu możliwe jest jedynie przy odpowiednim doborze materiałów warstwy izolacyjnej i konduktywnej. Od materiału stosowanego na warstwę izolacyjną wymaga się następujących własności:

- dużej rezystancji skrośnej i powierzchniowej
- małej przenikalności elektrycznej celem ograniczenia wpływu niepożądanego sprzężenia elektrycznego różnych obwodów przez pojemność w miejscu skrzyżowania ścieżek konduktywnych
- stabilności parametrów elektrycznych i wymiarów geometrycznych w czasie wypalania następnych warstw przewodzących i izolacyjnych
- odporności na działanie czynników atmosferycznych a w szczególności małych wartości absorpcji lub adsorpcji wody
- odpowiedniej temperatury mięknięcia dostosowanej do temperatury i czasu wypalania warstwy
- dużej lepkości w czasie wypalania, z uwagi na konieczność wykonania w warstwie otworów o małych średnicach, które umożliwiają uzyskanie połączenia elektrycznego między różnymi warstwami konduktywnymi
- takiej gładkości i płaskości powierzchni, aby możliwe było nadrukowanie kolejnej warstwy.

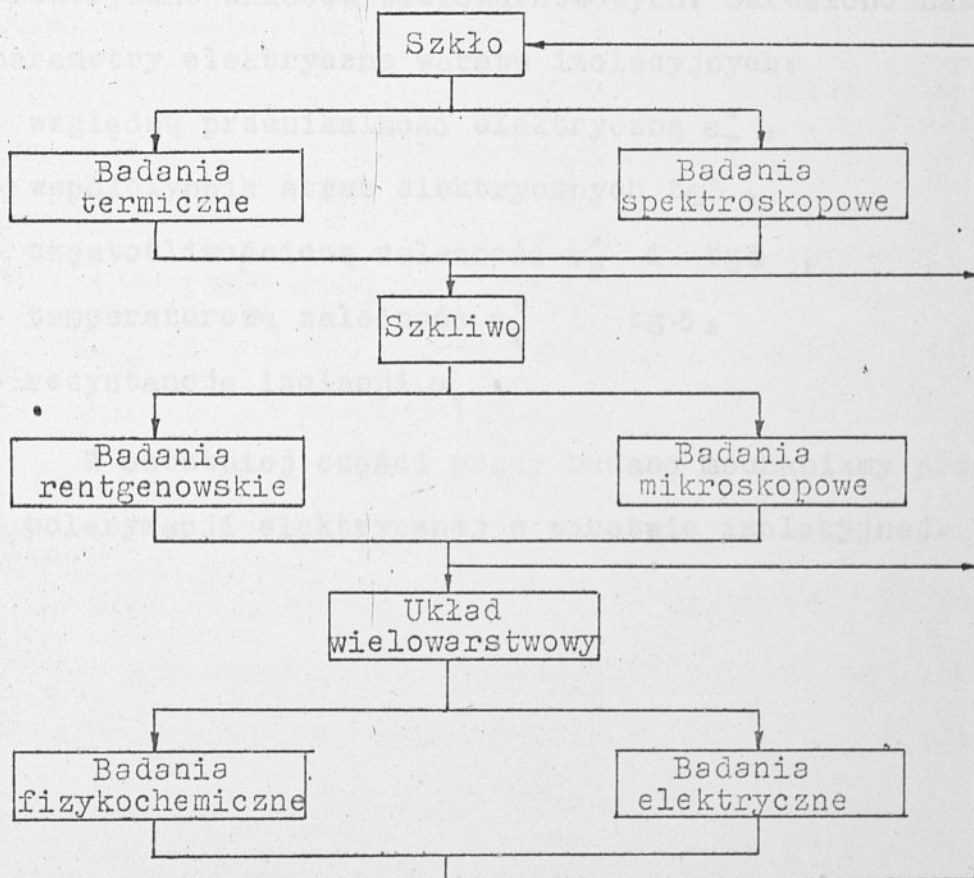
Materiał warstwy konduktywnej nie może reagować chemicznie z warstwą izolacyjną ani też dyfundować w głąb tej warstwy. Ścieżki konduktywne powinny mieć jak najmniejszą rezystancję.

Na wartość tej rezystancji nie może mieć istotnego wpływu proces wytwarzania warstwy izolacyjnej.

Wykonano szereg prac doświadczalnych, których celem było wytworzenie układu wielowarstwowego spełniającego podane powyżej wymagania. Zastosowano typowe pasty konduktywne. Natomiast szczególną uwagę poświęcono opracowaniu past izolacyjnych.

Wykonane prace można podzielić na 3 etapy (rys.4):

- I - badanie własności szkła
- II - badanie własności warstwy izolacyjnej
- III - badanie własności warstwy izolacyjnej w układzie wielowarstwowym.



Rys. 4.
Schemat programu badań.

W pierwszym etapie pracy szkła o wybranym składzie mielono po wytopieniu, a następnie uzyskany proszek badano metodą termicznej analizy różnicowej i spektroskopową.

W drugim etapie wykonywano z tych proszków pastę izolacyjną, którą nanoszono na podłoże i po wypaleniu badano warstwę metodą rentgenograficzną oraz przy pomocy mikroskopu scanningowego. Wyniki pomiarów uzyskane w pierwszym i drugim etapie posłużyły do wybrania dwóch składów szkieł do dalszych badań.

W trzecim etapie badano wielowarstwowe układy metal-izolator-metal. Najpierw, w oparciu o wyniki pomiarów elektrycznych w zakresie bardzo małych częstotliwości, określono warunki wstępnego wygrzewania szkła. W drugiej części oceniono własności elektryczne układów wielowarstwowych. Określono następujące parametry elektryczne warstw izolacyjnych:

- względną przenikalność elektryczną ϵ_r' ,
- współczynnik strat elektrycznych $\text{tg} \delta$,
- częstotliwościową zależność ϵ_r' i $\text{tg} \delta$,
- temperaturową zależność ϵ_r' i $\text{tg} \delta$,
- rezystancję izolacji ρ_v .

W ostatniej części pracy badano mechanizmy przewodnictwa i polaryzacji elektrycznej w warstwie izolacyjnej.

5. MATERIAŁ WARSTWY IZOLACYJNEJ

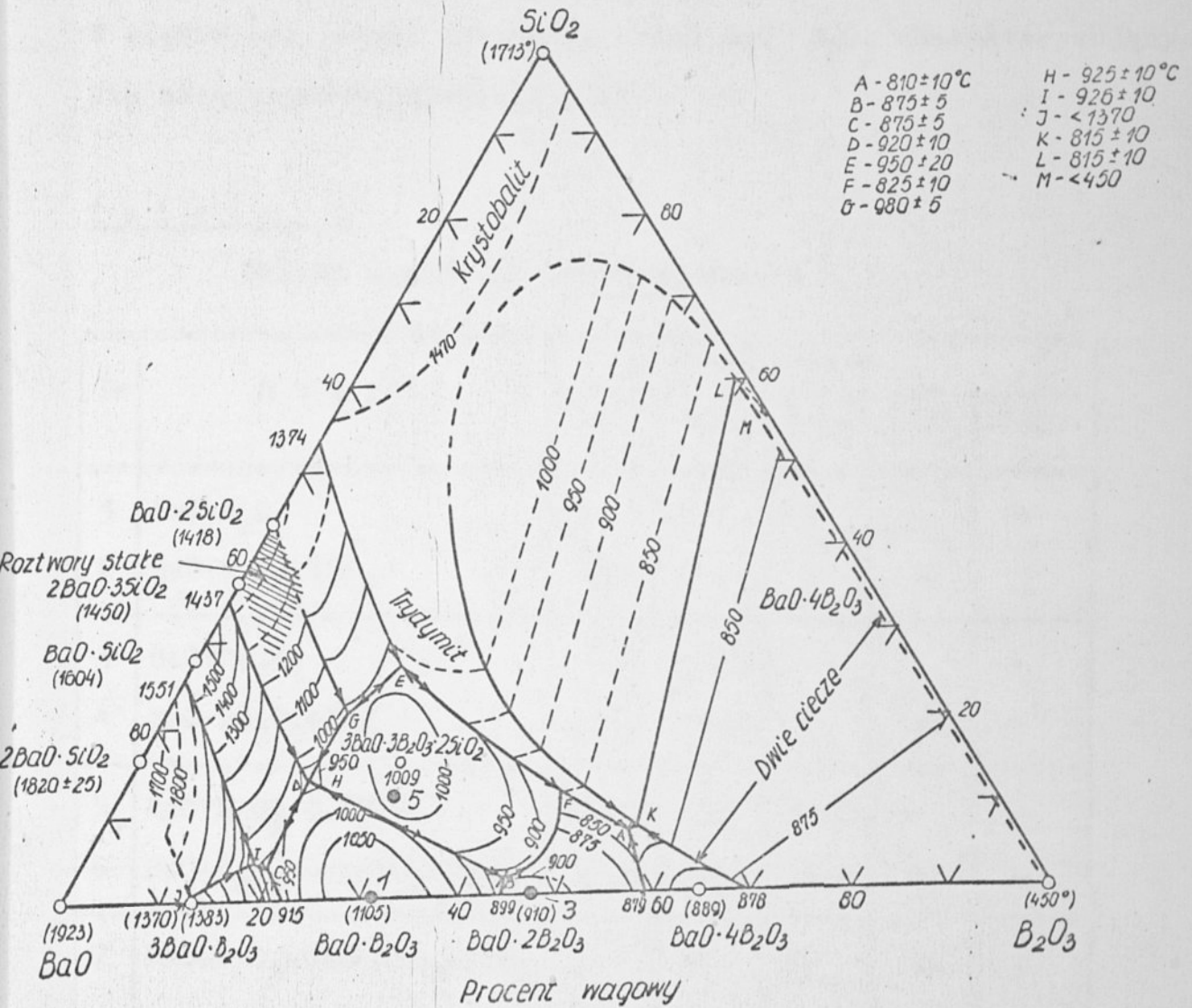
Podstawowym materiałem z którego wykonywano warstwy izolacyjne było szkło borowo-krzemowe. Wybór ten został podyktowany jego dobrymi własnościami elektrycznymi oraz możliwością łączenia ze stosowanymi w technice grubowarstwowej pastami konduktywnymi, ponieważ w skład tych past wchodzi niewielkie ilości szkła borowo-krzemowego [26-29].

Na rys.5 podany został układ trójskładnikowy, w którym zaznaczono badane składy szkieł [30]. Szkła wybierano w taki sposób, aby proces ich krystalizacji zachodził w czasie wypalania warstwy, a temperatura mięknięcia odpowiadała temperaturze wypalania warstwy.

W układzie wielowarstwowym temperatura wypalania warstwy izolacyjnej powinna być zbliżona do temperatury wypalania warstwy konduktywnej (800 - 850°C). W lewej części układu trójskładnikowego proces krystalizacji zachodzi w zbyt wysokich temperaturach, w prawej, przy dużej ilości SiO₂, krystalizacja zachodzi w małym stopniu. W szkło stosowanym do wytwarzania warstwy izolacyjnej układu wielowarstwowego proces krystalizacji powinien zachodzić w wystarczającym stopniu w czasie wypalania warstwy. Pozwala to na wielokrotne wypalanie warstwy w tej samej temperaturze i wykonanie całego układu wielowarstwowego przy użyciu jednej pasty izolacyjnej.

Wybrane składy szkieł zamieszczono w tabeli 1.

Część badanych szkieł zawierała TiO₂ w ilości 10 proc. wag. Dwutlenek tytanu spełniał rolę katalizatora krystalizacji. Mała ilość TiO₂ nie ma wyraźnego wpływu na przenikalność elektryczną



Rys. 5.

Układ fazowy BaO-B₂O₃-SiO₂ [30].

i stratność szkielek [31],[32], natomiast w istotny sposób przyspiesza proces krystalizacji [33-35].

W większości szkielek występuje układ $BaO \cdot B_2O_3$ charakteryzujący się małą higroskopijnością [36].

T a b e l a 1

Składy chemiczne badanych szkielek

Nr	S z k ł o	procent wagowy				
		BaO	B_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO
1	$BaO \cdot B_2O_3$	69	31	-	-	-
2	$BaO \cdot B_2O_3 + TiO_2$	63,2	26,8	-	10	-
3	$BaO \cdot 2B_2O_3$	52,5	47,5	-	-	-
4	$BaO \cdot 2B_2O_3 + TiO_2$	48,1	41,9	-	10	-
5	$BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2$	60,7	27,5	11,8	-	-
6	$BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0,5SiO_2 + TiO_2$	55,7	25,3	9,0	10	-
7	$BaO - B_2O_3 - CaO - SiO_2 - TiO_2$	43	21	19	10	7

Szkło 7 zawiera w swoim składzie tlenek CaO. W niektórych szklekach równoczesna obecność tlenków BaO i CaO poprawia własności elektryczne. Szklek takie charakteryzują się mniejszą stratnością i mniejszą zależnością stratności od częstotliwości [37].

Wszystkie badane szklek wypalano w tyglach kwarcowych w temperaturze $1100^{\circ}C$ w czasie 1 godz. Materiałami wyjściowymi

do topienia szkła były następujące związki chemiczne (czyste):
węglan barowy BaCO_3 , kwas borowy H_3BO_3 , krzemionka SiO_2 ,
dwutlenek tytanu TiO_2 , węglan wapnia CaCO_3 .

Dla sporządzania pasty szkła mielono w młynach korundowych i następnie mieszano z nośnikiem organicznym (terpineol z dodatkiem etylocelulozy). Szkła, z których wykonano próbki do pomiarów elektrycznych wygrzewano wstępnie przez 1 godz. w temperaturze 750°C . Celem tego procesu było uzyskanie częściowej krystalizacji szkła. (rozdz.7.1)

6. WŁASNOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SZKIEŁ ORAZ WYKONANYCH Z NICH WARSTW

Celem przeprowadzonych badań fizykochemicznych było ustalenie, dostępnymi metodami, struktury i własności badanych substancji oraz wybranie na tej podstawie szkieł do dalszych badań nad wytworzeniem układu wielowarstwowego.

6.1 Termiczna analiza różnicowa

Celem badań prowadzonych metodą termicznej analizy różnicowej (DTA) było oznaczenie charakterystycznych temperatur szkieł. Metoda DTA ma tę przewagę nad badaniami wiskozymetrycznymi i dylatometrycznymi, że pozwala badać materiał w szerokim zakresie temperatur - od temperatury pokojowej aż do temperatury topnienia szkła.

Interpretację krzywych DTA szkieł podaje w swojej pracy Yamamoto [38]. Autor ten podaje warunki w jakich prowadził pomiar: szybkość podwyższania temperatury $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; rozmiary ziarn szkła 200 mēh. Wyznaczone w ten sposób temperatury charakterystyczne wykazują zgodność ± 5 proc. z wynikami badań wiskozymetrycznych. Dobór odpowiednich warunków pomiaru jest bardzo ważny, ponieważ położenie i wysokość piku egzotermicznego na krzywej DTA zależy od rozmiarów ziarn szkła i szybkości wzrostu temperatury [39]. Voldan [40] badając krystalizację szkieł krzemowych $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ stwierdził, że przy zmianie średnicy ziarn od $40\ \mu\text{m}$ do $1400\ \mu\text{m}$ zmienia się temperatura krystalizacji T_m w zakresie $870^{\circ}\text{C} - 960^{\circ}\text{C}$.

Dusollier [41] określił zmiany T_m dla szkła $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ ($T_m = 832^\circ\text{C}$ i 920°C dla ziarn $60\ \mu\text{m}$ i $360\ \mu\text{m}$).

Ze zwiększaniem szybkości podwyższania temperatury stopień przereagowania substancji w jednostce czasu zwiększa się przy równoczesnym wzroście przestrzennego gradientu temperatury. Wskutek tego piki na krzywych DTA, odpowiadające reakcjom chemicznym stają się wyższe, ulegają poszerzeniu i przesuwają się w kierunku wyższych temperatur [39]. Kissinger [42] wypro-wadził równanie wyrażające zależność temperatury pików od szybkości ogrzewania:

$$\frac{d \ln\left(\frac{\Phi'}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{E_a}{R}$$

gdzie

Φ - szybkość ogrzewania

T_m - temperatura pików

E_a - energia aktywacji

R - stała gazowa

Matusita [43] badając $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ stwierdził, że położenie pików odpowiadających krystalizacji przesuwa się od $T_m = 600^\circ\text{C}$ (dla $1^\circ\text{C}/\text{min}$) do $T_m = 780^\circ\text{C}$ (dla $40^\circ\text{C}/\text{min}$). W innej swojej pracy [44] Matusita podał, że ze wzrostem średnicy kationu tlenku dodawanego do szkła również rośnie temperatura krystalizacji.

Badania, których wyniki zamieszczono w niniejszej pracy, przeprowadzono w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej na aparacie

Derivatograph OD 102 produkcji węgierskiej. Do badań brano próbkę o ciężarze 1 g, sproszkowanego szkła przesianego przez sito 260 mesh. Krzywą DTA zdejmowano przy czułości 1/15 i szybkości narostu temperatury 10°C/min. Wielkość ziarn w próbce odpowiadała wielkości w paście; szybkość wzrostu temperatury była taka, jak w pracy Yamamoto [38], co pozwoliło na wykorzystanie jego sposobu interpretacji wyników.

Na krzywych DTA występuje efekt egzotermiczny odpowiadający temperaturze transformacji i drugi, silniejszy, efekt egzotermiczny odpowiadający temperaturze krystalizacji. Ponadto występują efekty endotermiczne - pierwszy odpowiadający dylatometrycznemu punktowi mięknięcia według Littletona, drugi - topnieniu powstałej fazy krystalicznej [45-47].

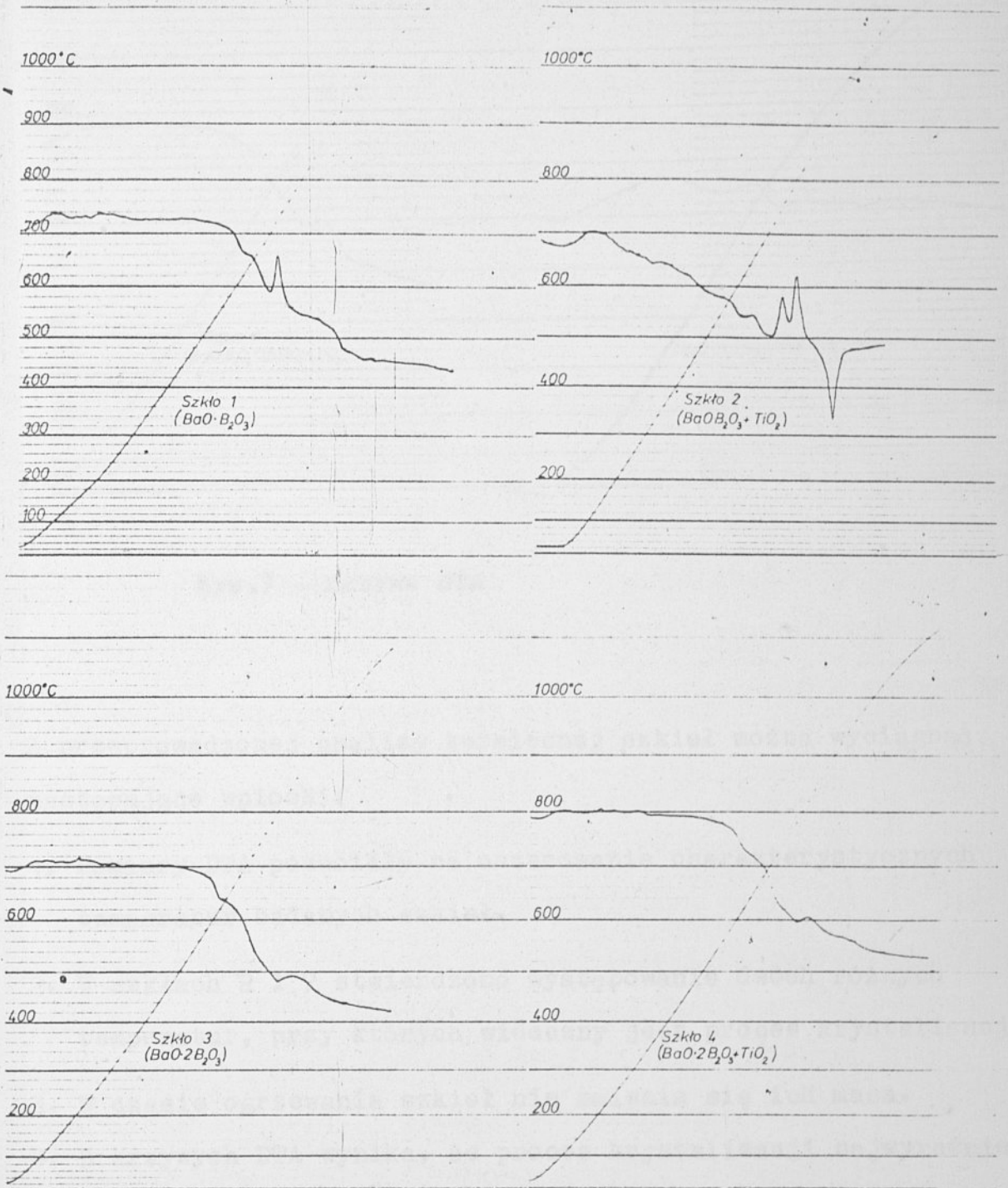
Krzywe TG i DTG nie odchylają się od poziomu zerowego, co oznacza, że w czasie ich ogrzewania nie występują straty na ciężarze związane z ulatnianiem się składników lub innymi procesami.

W tabeli 2 zestawiono dla różnych szkieł charakterystyczne temperatury odczytane z krzywych DTA (rys.6 i 7).

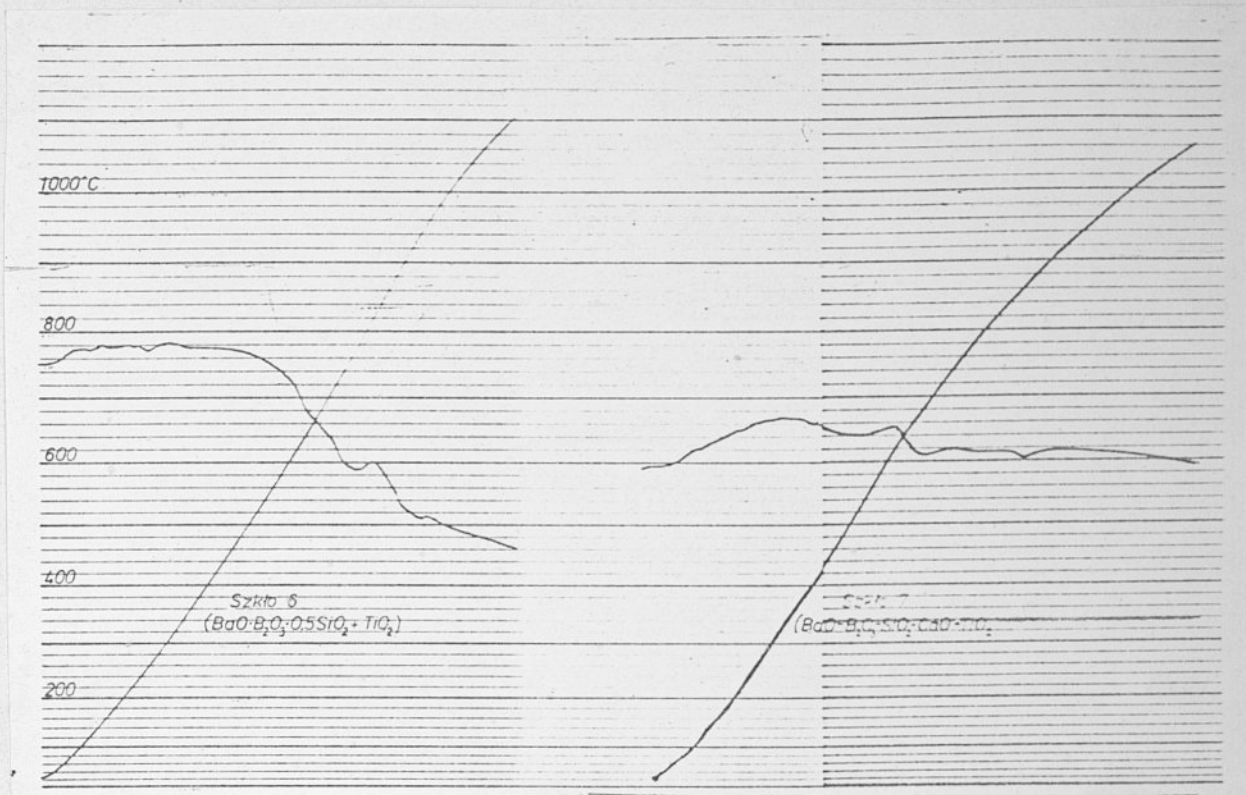
T a b e l a 2

Wyniki termicznej analizy różnicowej / T w °C/

Szkło	1	2	3	4	6	7
Efekt transformacji	460	450	465	460	440	360
Punkt mięknięcia dylatometrycznego	620	450	365	460	650	510
Punkt mięknięcia wg Littletona	700	780	790	780	770	680
Efekt krystalizacji	730	750 805	850	820	820	730 830



Rys.6. Krzywe DTA



Rys.7. Krzywe DTA

Z przeprowadzonej analizy termicznej szkieł można wyciągnąć następujące wnioski:

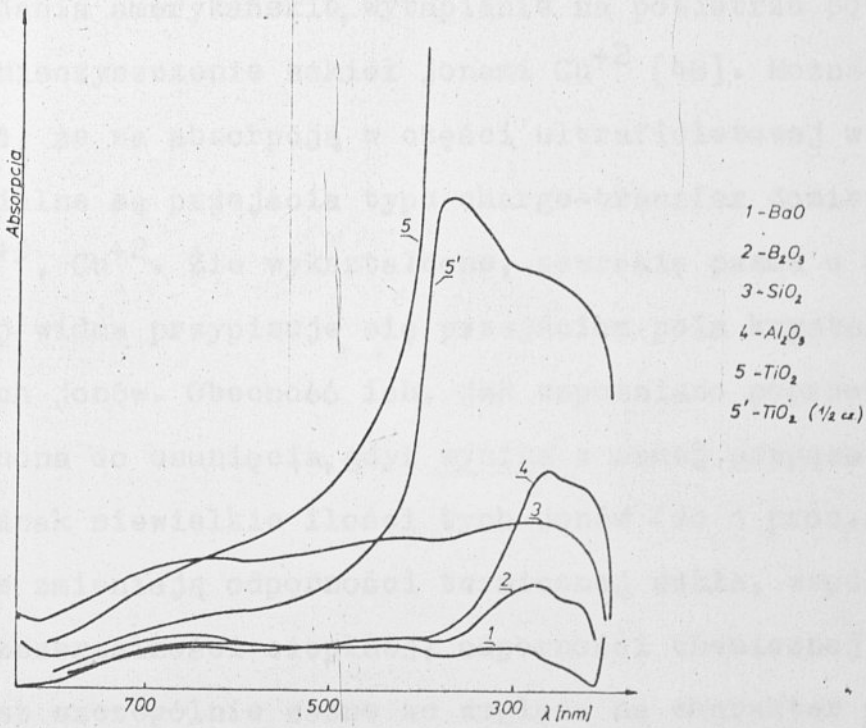
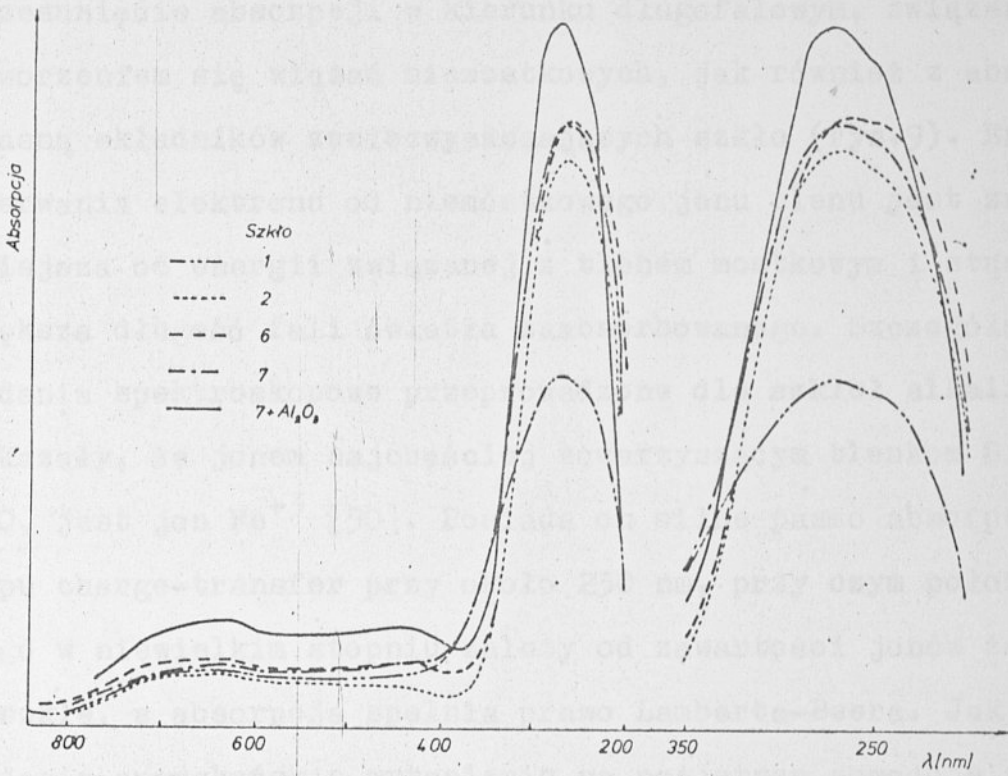
1. Pomiary DTA pozwoliły na oszacowanie charakterystycznych temperatur badanych szkieł.
2. W szkiełach 2 i 7 stwierdzono występowanie dwóch różnych temperatur, przy których widoczny jest proces krystalizacji.
3. W czasie ogrzewania szkieł nie zmienia się ich masa.
4. Z krzywych DTA wynika, że proces krystalizacji najwyraźniej zachodzi w szkle 1 i 2.

6.2 Spektroskopia

6.2.1. Widma w zakresie widzialnym i ultrafioletu

Jedną z charakterystycznych cech szkieł borowo-krzemowych jest ich transmisja w zakresach bliskiego ultrafioletu oraz widzialnym (180-1000 nm). Transmisja ta jest jednak funkcją czystości materiałów wyjściowych i metodyki eksperymentu. Obecność jonów metali np. Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cu^{+} , Cu^{+2} , Ti^{+3} , Ti^{+4} , Pt^{+4} , Sn^{+4} , Ce^{+4} w ilości 0.05 ppm [48] powoduje absorpcję w omawianym obszarze spektralnym. Często absorpcję w tym zakresie wiązano z podstawowymi składnikami szkła, co prowadziło do błędnych wniosków. W niniejszej pracy wykorzystano ten zakres do badania tlenków wyjściowych oraz odpowiednich szkieł. Analizę spektroskopową wykonano przy pomocy przyrządu produkcji japońskiej firmy Hitachi, model 356 w zakresie 200-800 nm, stosując metodę widm refleksyjnych. Wyniki przedstawia rysunek 8.

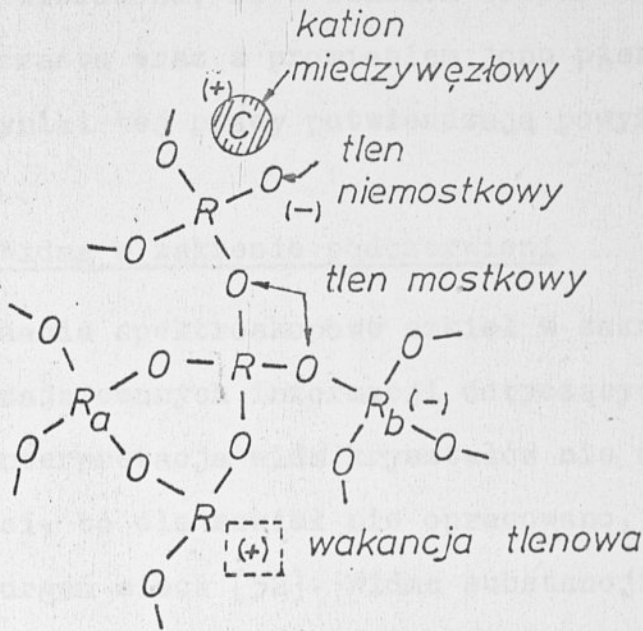
Jak widać z rysunku, zarówno same tlenki jak i szkła absorbują w omawianym zakresie spektralnym. Szerokie intensywne pasmo absorpcyjne przy ~ 280 nm nie zmienia praktycznie swego położenia, natomiast wzrasta jego intensywność w zależności od koncentracji tlenków w danym szkłe. Zmienia się również nieco jego szerokość przy przejściu np. od szkła zawierającego CaO do BaO . Wynika stąd, że w badanych szklach obecne są jony metali przejściowych w postaci zanieczyszczeń. Zawartość tych jonów przesunęła granicę absorpcji aż do 800 nm. Czyste tlenki (np. kwarc) absorbują jedynie w ultrafiolecie do ok. 180 nm [48],[49]. Są to przejścia typu przeniesienia elektronu oraz



Rys.8. Widma w zakresie widzialnym i ultrafioletu

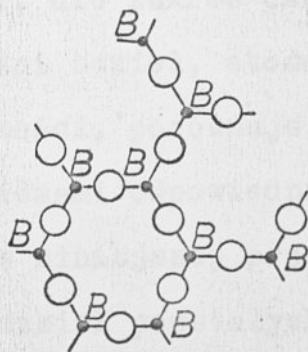
związane z własną powłoką wewnętrzną. Powstanie szkła powoduje przesunięcie absorpcji w kierunku długofalowym, związane z utworzeniem się wiązań niemostkowych, jak również z absorpcją własną składników zanieczyszczających szkło (rys.9). Energia oderwania elektronu od niemostkowego jonu tlenu jest znacznie mniejsza od energii związanej z tlenem mostkowym i stąd wynika większa długość fali światła zaabsorbowanego. Szczegółowe badania spektroskopowe przeprowadzone dla szkieł alkalicznych wykazały, że jonem najczęściej towarzyszącym tlenkom SiO_2 , B_2O_3 jest jon Fe^{+3} [50]. Posiada on silne pasmo absorpcyjne typu charge-transfer przy około 230 nm, przy czym położenie jego w niewielkim stopniu zależy od zawartości jonów żelaza w szkłe, a absorpcja spełnia prawo Lamberta-Beera. Jak wykazały badania amerykańskie, wytapianie na powietrzu powoduje również zanieczyszczenie szkieł jonami Cu^{+2} [48]. Można stąd wnioskować, że za absorpcją w części ultrafioletowej widma odpowiedzialne są przejścia typu charge-transfer domieszkowych jonów Fe^{+3} , Cu^{+2} . Źle wykształcone, szerokie pasma w części widzialnej widma przypisuje się przejściom pola krystalicznego omawianych jonów. Obecność ich, jak wspomniano poprzednio, jest trudna do usunięcia, gdyż wynika z samej preparatyki szkieł. Jednak niewielkie ilości tych jonów (do 1 proc.) praktycznie nie zmieniają odporności termicznej szkła, współczynnika jego rozszerzalności cieplnej, odporności chemicznej a także, co jest szczególnie ważne ze względu na charakter przedstawionej pracy, przewodnictwa elektrycznego [49].

Porównanie absorpcji dla szkła zawierającego wapń i bar pozwala zaobserwować zależność szerokości pasma od promienia



Rys. 9.

Schemat szkła tlenkowego [48] / R, R_a, R_b = atomy więzbotwórcze = Si, B, Al, ...; C = atom modyfikujący = Ca, Ba, Li, .../ .



Rys. 10.

Typowa konfiguracja szkła borowego [52] .

jonu. Stwierdzono, że w szklach sodowo-krzemowych szerokość pasma wzrasta wraz z promieniem jonu pierwiastka alkalicznego [51]. Wyniki tej pracy potwierdzają powyższy wniosek.

6.2.2. Widma w zakresie podczerwieni

Badania spektroskopowe szkieł w zakresie podczerwieni dostarczają cennych informacji dotyczących ich struktury. O ile interpretacja widm kryształów nie nastręcza już większych trudności, to dla szkieł nie opracowano, jak dotąd, ogólnej teorii drgań sieci [52]. Widma substancji krystalicznych charakteryzują się stosunkowo wąskimi pasmami. Przejście do stanu szklistego powoduje poszerzenie pasm i obniżenie ich intensywności tym bardziej, im wyższy jest stopień nieuporządkowania. Wynika to z faktu, że położenia atomów w sieci szkła podlegają znacznie większym wahaniom aniżeli w kryształach. Dla oceny położenia pasm w szklach nie podaje się na ogół pojedynczych wartości, ale zakres częstości. Jakościowa metoda interpretacji własności szkieł, stosowana z braku ścisłych matematycznych zależności, porównuje charakterystyki spektralne czystych tlenków z widmami odpowiednich szkieł. Metodę tą zastosowano również w niniejszej pracy. Widma BaO , B_2O_3 , TiO_2 i SiO_2 oraz siedmiu szkieł powstałych z ich kombinacji otrzymywano na aparacie typu Zeiss UR-20 po uprzednim sprasowaniu w bromku potasu w stosunkach 1:1 i 1:2. W przypadku szkieł oznaczonych numerami 1, 2, 5 i 7 widma zdejmowano dwukrotnie. Na rysunkach odpowiada to linii ciągłej i przerywanej. W pierwszym przypadku wytapiano szkło w temp. $1100^{\circ}C$ i szybko chłodzono, w drugim dodatkowo ogrzewano do $850^{\circ}C$. Szkieł 3, 4 i 5

nie badano dwukrotnie, gdyż wstępne pomiary rentgenograficzne wykazały zupełny brak struktury krystalicznej.

Położenia pasm w samych tlenkach zgadzają się na ogół z danymi literaturowymi [35],[52]. W widmach krzemionki obserwuje się pasma charakterystyczne dla tetraedrycznej struktury SiO_n .

Na rysunku 11 obserwuje się następujące typy drgań:

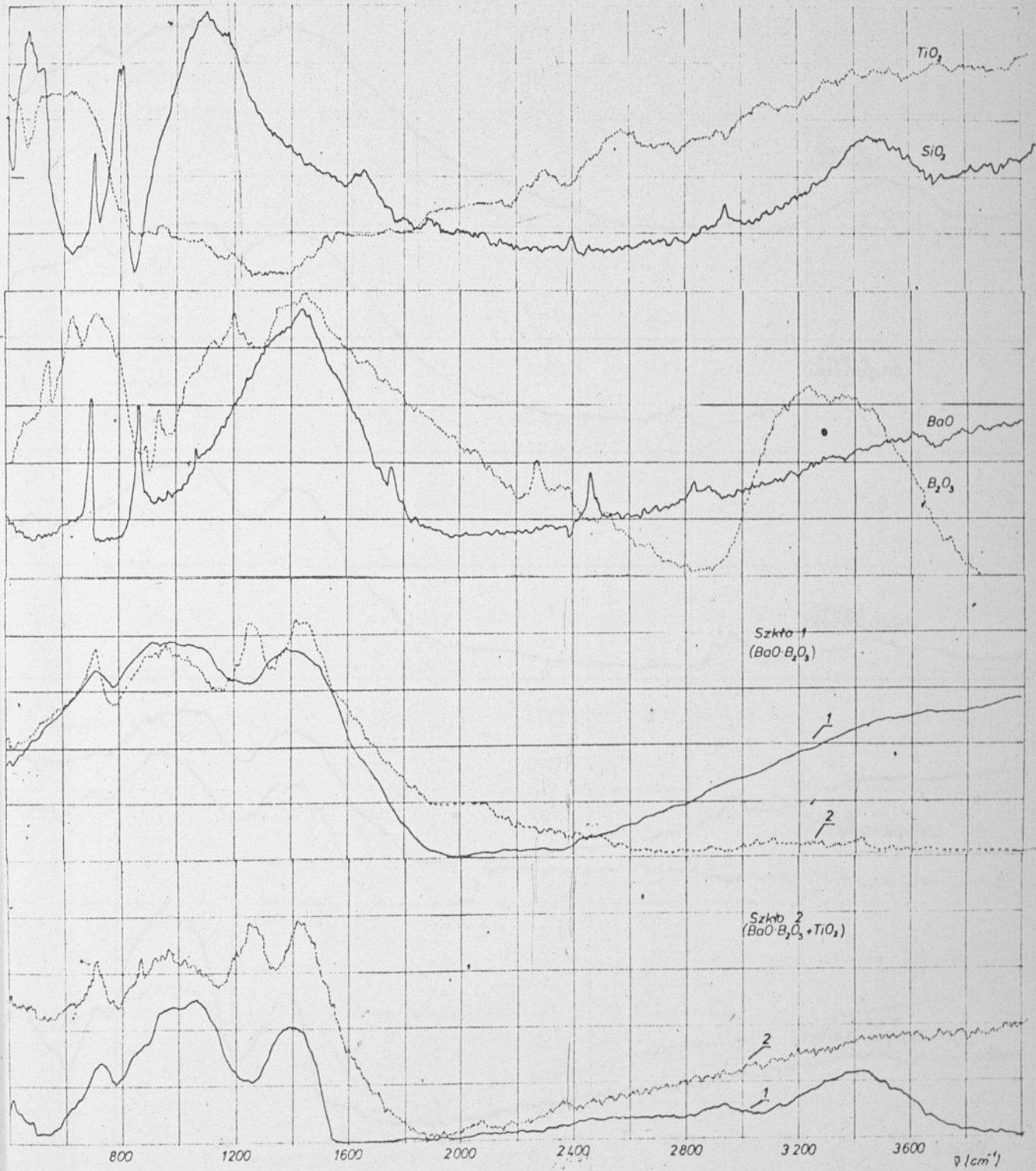
- a) antysymetryczne drganie walencyjne ν SiO (1100 cm^{-1})
- b) symetryczne drganie walencyjne ν SiO bardzo silnie uzależnione od temperatury (800 cm^{-1})
- c) deformacyjne drganie zginające δ Si-O-Si (500 cm^{-1})

Oprócz powyższych pasm na rysunku widać również charakterystyczne pasmo dla drgania walencyjnego grup OH^- (3450 cm^{-1}) oraz deformacyjnego Me-OH (1650 cm^{-1}). Niewielka ilość wody, bardzo łatwa do wykrycia w podczerwieni, często towarzyszy różnym związkom chemicznym.

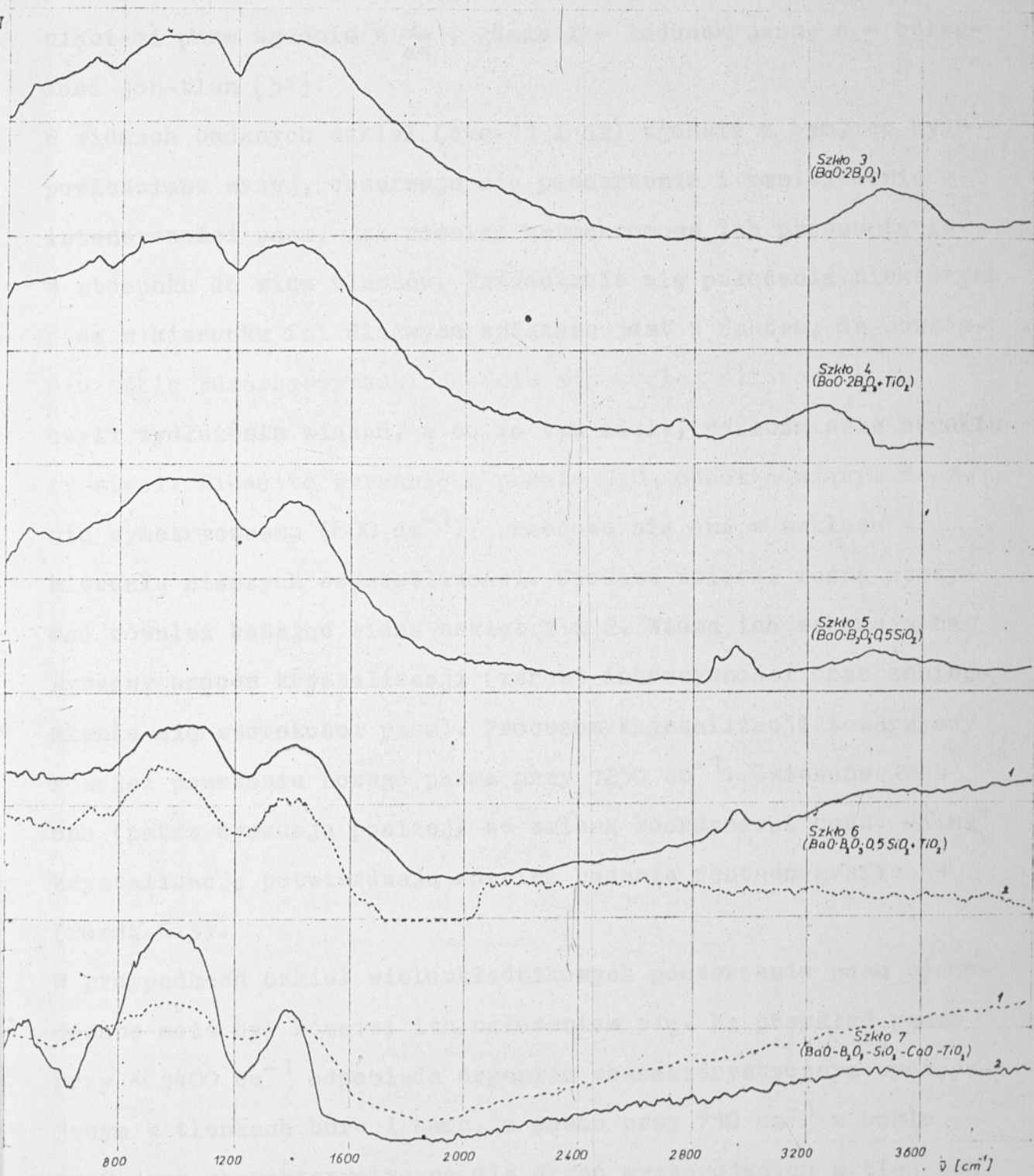
Również widmo B_2O_3 (rys.11), to praktycznie charakterystyka spektralna kwasu bornego H_3BO_3 . Widać na nim charakterystyczne pasma odpowiadające drganiom ν_{as} B-O (1450 cm^{-1}), drganiu zginającemu (750 cm^{-1}) oraz pasma odpowiadające grupom OH^- : $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ OH^- walencyjne oraz 1200 cm^{-1} OH^- zginające.

Zarówno w tlenku, jak i kwasie bornym występuje pokazana schematycznie na rysunku 10 jednakowa koordynacja jonów boru i tlenu [52].

Przypadek ten odpowiada liczbie koordynacji boru równej 3. Dachille i Roy [53] badając widma tlenku boru pod wysokimi ciśnieniami stwierdzili zmianę koordynacji boru z 3 na 4. Jak się okazuje, zmiana taka niekiedy występuje również w szklach.



Rys.11. Widma w zakresie podczerwieni



Rys.12. Widma w zakresie podczerwieni

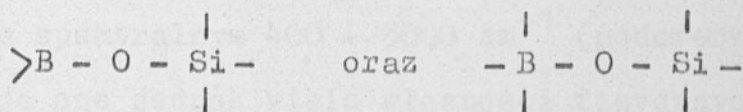
Widma tlenków baru i tytanu podano na rys. 11. Tlenek wapnia posiada widmo analogiczne do tlenku baru z nieznacznymi przesunięciami pasm zgodnie z $\frac{Z}{a^2}$, gdzie Z - ładunek jonu, a - odległość jon-tlen [54].

W widmach badanych szkieł (rys. 11 i 12) zgodnie z tym, co było powiedziane wyżej, obserwuje się poszerzenie i zmniejszenie intensywności pasm, jak również batochromowe ich przesunięcie w stosunku do widm tlenków. Przesuwanie się położenia niektórych pasm w kierunku fal dłuższych związane jest z faktem, że powstaniu szkła towarzyszy zmniejszenie się stałej siłowej drgań, czyli wydłużenie wiązań, a co za tym idzie, rozluźnienie struktury sieci. Widać to wyraźnie w paśmie SiO_2 odpowiadającym drganiu symetrycznemu (800 cm^{-1}); przesuwają się one w szklach w kierunku niższych częstotliwości. Ciekawe wnioski można otrzymać również badając widma szkieł 1 i 2. Widma ich wskazują na wyraźny proces krystalizacji (wzrost intensywności oraz zmniejszenie się szerokości pasm). Procesom krystalizacji towarzyszy również powstanie nowego pasma przy 1250 cm^{-1} . Związane jest ono (patrz dyskusja poniżej) ze zmianą koordynacji boru. Silną krystalizację potwierdzają również badania rentgenograficzne (rozdz. 6.3).

W przypadkach szkieł wieloskładnikowych poszerzenie pasm spowodowane może być również ich nałożeniem się. Na przykład pasmo przy $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom charakterystycznym występującym w tlenkach boru i baru, a pasmo przy 710 cm^{-1} w szkłe nr 2 jest charakterystyczne dla drgań występujących w tlenkach B, Ba, Ti. Szczegółowa analiza szkieł borowo-krzemowych pozwoliła stwierdzić, że w niektórych kompozycjach następuje zmiana

koordynacji boru z 3 na 4. Jak wynika z danych przedstawionych w monografii [35] dla grup BO_3 charakterystyczna jest absorpcja w części podczerwonej widma w zakresie $1400-1470\text{ cm}^{-1}$, natomiast dla grup BO_4 w zakresie $1000-1250\text{ cm}^{-1}$. Zgodne jest to z faktem, że dla wyższych liczb koordynacji stała siłowa jest mniejsza, tzn. że absorpcja zachodzi dla fal dłuższych (o mniejszych częstościach drgań). W przypadku badanych szkieł stwierdzono, że dla szkieł 1 i 2 otrzymuje się wyraźne pasmo charakterystyczne dla grup BO_4 , natomiast dla szkieł 3 i 4 występuje w tym miejscu przebiegięcie. Widma pozostałych szkieł nie wykazują pasma przy 1250 cm^{-1} . Wynika stąd wniosek, że powstaniu krystalicznej fazy szkła towarzyszy gęstsze upakowanie, czego dowodem jest obecność grup BO_4 , a raczej form $\begin{array}{c} >B-O-B- \\ | \\ \vdots \end{array}$.

W omawianych szklach występuje również pasmo przy ok. 1000 cm^{-1} , które w przypadku szkieł borowo-krzemowych posiada wyjątkowo dużą szerokość. Jak wykazały badania [52] w widmach tych szkieł tworzy się nowe pasmo charakterystyczne dla ugrupowań



posiadające drganie o powyższej częstości. Atom boru dąży do tego, aby otoczyć się maksymalnie innymi atomami, stąd oprócz tradycyjnego partnera w postaci atomu tlenu posiada również atom krzemu. Tą charakterystyczną własnością atomów boru tłumaczy się szczególnie dobrą wytrzymałość szkieł borowo-krzemowych na duże różnice temperatur oraz ich dobrą odporność chemiczną.

Zarówno w samych tlenkach, jak i szklach zaobserwowano pasma charakterystyczne dla grup OH^- pochodzących z wody. W

normalnych warunkach topione szkła zawierają małą ilość wody od 0.02 - 0.2 proc.wag, która jest łatwa do wyznaczenia w podczerwieni. W wyniku reakcji chemicznej tlenków z wodą grupy OH^- wbudowują się w strukturę szkła. Na szerokość i natężenie pasm grup OH^- duży wpływ posiada skład chemiczny szkła.

Podstawowa charakterystyczna częstość $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadająca drganiu walencyjnemu grup OH^- została zaobserwowana w SiO_2 i B_2O_3 oraz w szklach 2,3,4 i 6. W BaO , B_2O_3 , SiO_2 oraz szkło nr 6 obserwuje się drgania przypisywane tworzeniu się wiązań wodorowych (2700 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} oraz 2100 cm^{-1}).

Na podstawie przeprowadzonych badań spektroskopowych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Tlenki używane do syntezy szkieł posiadają w swoim składzie pierwiastki towarzyszące (głównie żelazo) silnie absorbujące w zakresie widzialnym i ultrafioletu. Absorpcja ta spowodowana jest również zanieczyszczeniami wynikającymi z warunków eksperymentu. Pierwiastki te na ogół nie absorbują w typowym zakresie spektralnym $400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (podczerwień). Nie zmieniają one jednak wielu własności fizycznych i chemicznych szkieł, między innymi przewodnictwa elektrycznego.
2. Badania w podczerwieni pozwoliły stwierdzić zachowanie w szklach podstawowych typów drgań charakterystycznych dla tlenków, co wskazuje na pewne uporządkowanie struktury szkła. Niemniej jednak pasma szkieł są bardzo szerokie, a jedynie w dwóch przypadkach (szkła nr 1 i 2 wygrzewane w $T_w = 850^\circ\text{C}$) stwierdzono wyraźny proces krystalizacji.

3. W niektórych szklach stwierdzono zmianę koordynacji atomów boru oraz powstanie nowych pasm charakterystycznych dla szkła borowo-krzemowego.
4. Zaobserwowano w widmie pasma charakterystyczne dla wbudowanych w szkło jonów OH^- .

6.3 Rentgenografia

Celem pomiarów rentgenograficznych było określenie charakteru badanych substancji (szklista, krystaliczna) oraz ich składu fazowego. Badania wykonano w Oddziale Technologii i Materiałoznawstwa Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu dyfraktometrem rentgenowskim firmy DRON. Stosowano lampę kobaltową, a jej promieniowanie przepuszczano przez filtr Fe. Warunki pomiaru były następujące: napięcie anodowe 45 kV, prąd anodowy 20 mA, szybkość przesuwu licznika $2^\circ/\text{min}$ w przedziale kątowym $15^\circ - 70^\circ$.

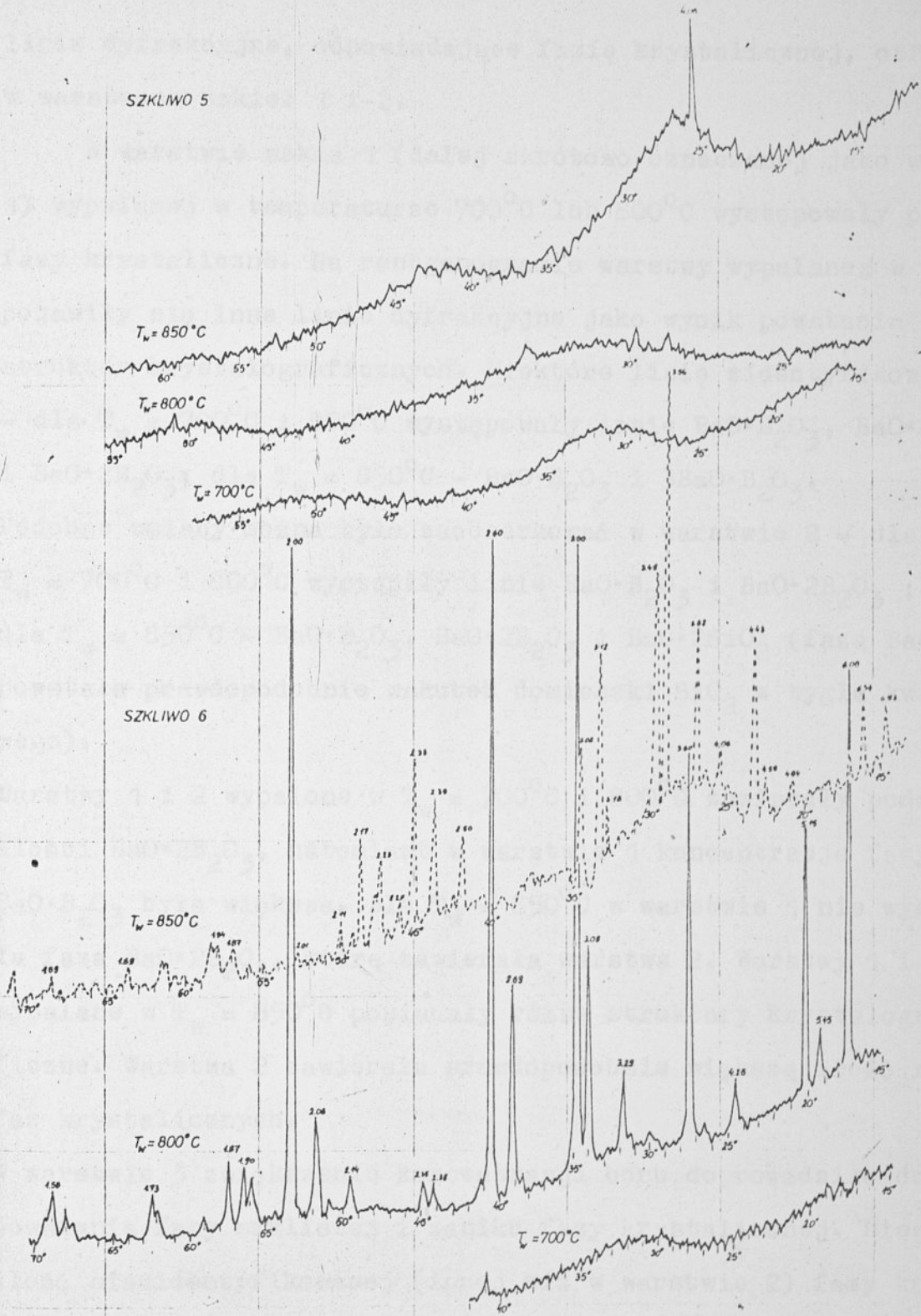
Wykonano analizę rentgenograficzną proszków szkieł wyjściowych oraz warstw izolacyjnych nadrukowanych i wypalonych na płytkach alundowych. Warstwy wypalano w trzech różnych maksymalnych temperaturach ($T_w = 700^\circ\text{C}$, 800°C i 850°C) w czasie $\Delta t_w = 10$ min. Wyniki badań zamieszczono w tabelach 3 i 4, natomiast na rys. 13 przedstawiono typowy rentgenogram. W próbkach proszków szkieł wyjściowych obserwowano wyłącznie pasmo pochodzące od fazy szklistej. Podobne efekty występowały również w warstwach szkieł 3 i 5 ($T_w = 700^\circ\text{C}$, 800°C i 850°C) oraz szkieł 4, 6 i 7 ($T_w = 700^\circ\text{C}$). W pozostałych warstwach izolacyjnych stwierdzono obecność faz krystalicznych. Najsilniejsze

Wyniki pomiarów rentgenograficznych (d - odległość między-
płaszczyznowa, I/I_m - względna intensywność)

Nr szkła	T_w [°C]	1						2						4					
		700		800		850		700		800		850		800		850			
		d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]	d [Å]	I/I_m [%]		
		6,24	20	6,24	16	4,21	33	6,35	13	6,35	19	6,35	100	5,42	8	6,35	22		
		3,62	87	3,63	87	4,08	42	5,48	3	5,43	100	4,45	26	3,52	16	4,07	46		
		3,53	100	3,53	100	3,62	9	3,62	46	4,20	5	4,20	84	3,25	100	3,79	100		
		3,32	12	3,32	6	3,53	44	3,53	29	3,84	23	4,07	89	2,30	6	2,54	20		
		3,13	17	3,13	20	2,96	59	3,13	12	3,63	60	3,84	12	2,19	14	1,78	15		
		3,06	26	3,06	35	2,93	6	3,06	100	3,53	31	3,62	69	1,82	4				
		2,93	9	2,93	12	2,76	12	2,50	12	3,13	18	3,47	53	1,69	6				
		2,51	36	2,51	43	2,51	7	2,36	8	3,06	51	3,30	62	1,64	10				
		2,37	15	2,37	21	2,47	100	2,08	13	2,98	29	3,14	29						
		2,13	91	2,13	70	2,42	46	2,02	9	2,75	47	3,08	33						
		2,08	30	2,08	37	2,34	4			2,50	17	2,74	18						
		2,02	17	2,02	18	2,13	6			2,36	13	2,50	18						
		1,83	11	1,83	14	2,02	9			2,14	8	2,39	34						
		1,44	12	1,44	7	1,86	36			2,08	13	2,34	18						
						1,75	5			2,02	8	2,21	12						
						1,63	3			1,86	14	2,15	23						
						1,44	3			1,83	37	2,12	65						
												2,01	12						
												1,86	13						
												1,77	6						
												1,74	7						
												1,58	23						

Wyniki pomiarów rentgenograficznych (d - odległość międzypłaszczyznowa,
I/I_m - względna intensywność)

Nr. szkła T _w [°C]	6				7(a)				7(c)				7	
	800		850		800		850		800		850		750(Δt _w =60min)	
	d [Å]	I/I _m [%]	d [Å]	I/I _m [%]	d [Å]	I/I _m [%]	d [Å]	I/I _m [%]	d [Å]	I/I _m [%]	d [Å]	I/I _m [%]	d [Å]	I/I _m [%]
6,94	12	6,05	58	5,92	9	6,02	17	6,02	26	6,02	40	6,02	11	
6,35	20	5,45	8	5,16	66	5,18	78	5,20	67	5,18	28	5,12	32	
4,94	6	5,15	39	3,89	17	4,25	6	3,80	4	4,25	2	3,44	8	
4,59	9	4,25	8	3,76	19	3,93	7	3,29	3	3,80	4	2,98	24	
4,43	41	3,80	57	3,24	39	3,80	17	3,06	5	3,29	2	2,57	100	
4,07	9	3,29	11	3,03	100	3,29	22	2,98	49	3,06	3	1,99	24	
3,82	38	3,09	32	2,96	27	3,14	11	2,68	6	2,98	67	1,72	7	
3,57	100	3,00	100	2,66	24	3,07	46	2,59	100	2,67	7			
3,50	57	2,69	31	2,57	84	3,00	33	2,07	4	2,58	53			
3,16	12	2,60	98	2,37	5	2,68	17	1,98	44					
3,13	52	2,38	4	2,29	5	2,60	100			2,06	3			
3,02	33	2,33	4	2,20	5	2,39	4			2,00	100			
2,50	17	2,14	5	2,12	15	2,14	8	1,86	2	1,97	2			
2,40	28	2,06	15	2,11	5	2,06	9	1,74	14	1,91	2			
2,33	40	2,00	99	2,08	4	2,00	21			1,73	6			
2,29	8	1,91	7	2,04	16	1,92	8			1,50	14			
2,23	18	1,90	8	1,98	15	1,86	9							
2,17	25	1,87	10	1,95	5	1,73	8							
2,12	7	1,73	7	1,90	12	1,58	4							
1,88	7	1,58	7	1,88	5	1,57	4							
1,85	8			1,85	16									
1,69	4			1,72	5									
1,59	4			1,60	5									
				1,56	9									



Rys.13. Rentgenogramy warstw 5 i 6

linie dyfrakcyjne, odpowiadające fazie krystalicznej, otrzymano w warstwach szkła 1 i 2.

W warstwie szkła 1 (dalej skrótowo oznaczanej jako warstwa 1) wypalanej w temperaturze 700°C lub 800°C występowały podobne fazy krystaliczne. Na rentgenogramie warstwy wypalanej w 850°C pojawiły się inne linie dyfrakcyjne jako wynik powstania nowych struktur krystalograficznych. Niektóre linie zidentyfikowano - dla $T_w = 700^{\circ}\text{C}$ i 800°C występowały linie $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ i $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; dla $T_w = 850^{\circ}\text{C}$ - $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ i $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.

Podobne zmiany można było zaobserwować w warstwie 2 - dla $T_w = 700^{\circ}\text{C}$ i 800°C wystąpiły linie $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ i $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; dla $T_w = 850^{\circ}\text{C}$ - $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ i $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ (faza $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ powstała prawdopodobnie wskutek domieszki SiO_2 z tygla kwarcowego).

Warstwy 1 i 2 wypalone w $T_w = 700^{\circ}\text{C}$ i 800°C zawierały podobne ilości $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, natomiast w warstwie 1 koncentracja fazy $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ była większa. Dla $T_w = 850^{\circ}\text{C}$ w warstwie 1 nie wystąpiła faza $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, którą zawierała warstwa 2. Warstwy 1 i 2 wypalane w $T_w = 850^{\circ}\text{C}$ posiadały różne struktury krystalograficzne. Warstwa 2 zawierała prawdopodobnie większą ilość różnych faz krystalicznych.

W warstwie 3 zwiększenie koncentracji boru doprowadziło do powstania fazy szklistej i zaniku fazy krystalicznej. Niewielka ilość niezidentyfikowanej (innej niż w warstwie 2) fazy krystalicznej pojawiła się w próbce 4.

Warstwa z dodatkiem SiO_2 (warstwa 5) zawierała tylko fazę szklistą.

Dodatek TiO_2 powodował powstanie dużej ilości niezidentyfikowanej fazy krystalicznej (szkło 6 i 7).

Dodatek CaO (szkło 7) nie zmienił (w porównaniu ze szkłem 6) położenia najbardziej intensywnych linii dyfrakcyjnych. W warstwie 6 można było stwierdzić występowanie małych ilości $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ ($T_w = 800^\circ\text{C}$) i $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($T_w = 850^\circ\text{C}$). Złożony układ fazowy (szkło 6 i 7) uniemożliwił dokładną identyfikację występujących połączeń krystalicznych. Połączenia te różnią się, pod względem rentgenograficznym, od typowych struktur krystalicznych powstających w układzie $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [30]. W warstwach 6 i 7 nie stwierdzono występowania BaTiO_3 ani też rutylu, względnie anatasu, w postaci których najczęściej występuje w szkłe TiO_2 .

Podsumowując wyniki badań analizy rentgenograficznej można stwierdzić, że

- 1 - dodanie do szkła TiO_2 powoduje zwiększenie ilości fazy krystalicznej (szkło 2,4,6)
- 2 - zwiększenie ilości B_2O_3 (szkło 3) lub SiO_2 (szkło 5) zmniejsza ilość fazy krystalicznej
- 3 - sproszkowane szkła wyjściowe nie zawierają faz krystalicznych
- 4 - największy stopień skryształizowania wykazuje warstwa ze szkła 1 i 2 (przy przyjęciu intensywności linii jako kryterium stopnia kryształizacji)
- 5 - warstwy wypalane w temperaturach 850°C i 800°C zawierają różne fazy krystaliczne
- 6 - warstwy wypalane w temp. 700°C z wyjątkiem warstw ze szkła 1 i 2 nie zawierają faz krystalicznych.

6.4 Badania mikroskopowe

Badania wykonano w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej przy pomocy mikroskopu scanningowego f-my JEOL - typ JSM-35 produkcji japońskiej.

Wykonano zdjęcia, które pozwoliły obserwować bezpośrednio powstałe w warstwie ziarna, ich kształt, rozmiar i rozmieszczenie. Badane warstwy wytwarzano w typowy sposób na podłożach z ceramiki /obróbka termiczna $T_w = 850^{\circ}\text{C}$, $\Delta t_w = 10 \text{ min}$ /. Próbki trawiono w 1 proc. kwasie HCl w czasie 1 min. Na powierzchnię próbek naporowano cienką warstwę Al [56]. Na rysunkach 14-16 przedstawiono zdjęcia wykonane na mikroskopie scanningowym. Obraz został utworzony przez elektrony wtórne /SEI/ lub odbite /BEI/.

Szkło 1 /rys.14/

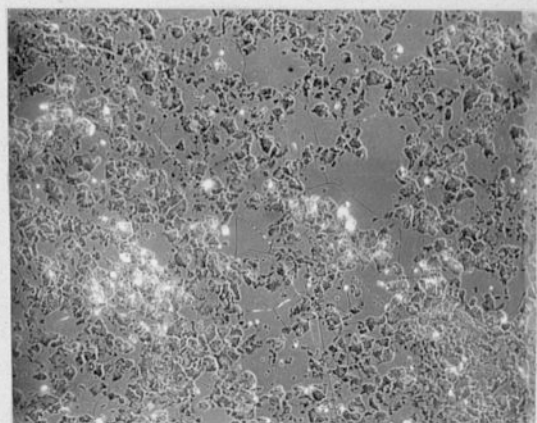
W warstwie występują nierównomiernie rozmieszczone kryształy. Tworzą one skupiska rozdzielone obszarami szklawa. Kryształy mają kształt nieregularnych ziarn o długości kilku μm . Widoczne są pęknięcia warstwy.

Szkło 2 /rys.14/

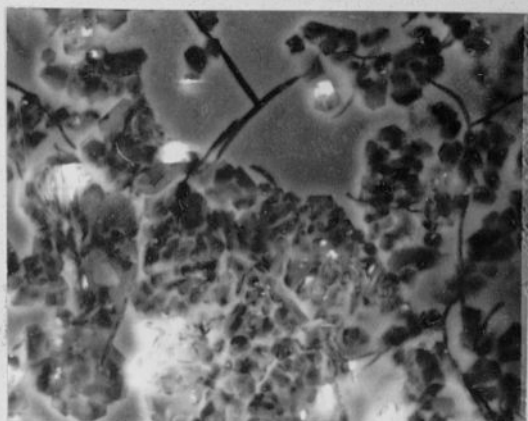
Na całej obserwowanej powierzchni występują kryształy w kształcie igieł o długości dochodzącej do 15 μm . Nie widać pęknięć warstwy. Badania rentgenograficzne i spektroskopowe potwierdzają istnienie krysztalitów.

Szkło 3 /rys.14/

Obraz mikroskopowy wskazuje na występowanie jedynie fazy szklistej.



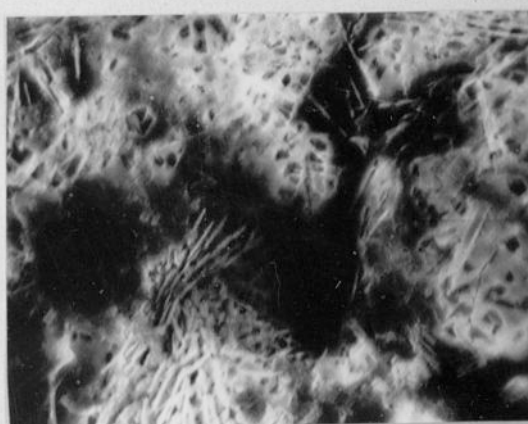
a/ 100x /SEI/



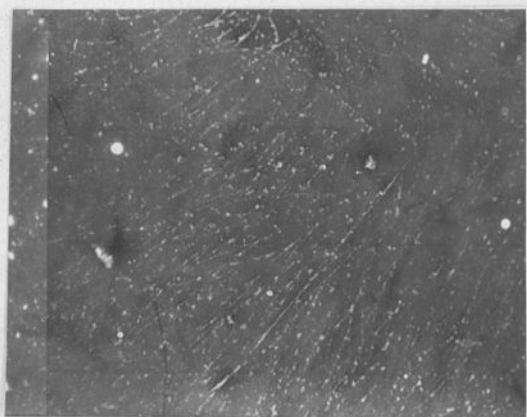
a/ 1000x /SEI/



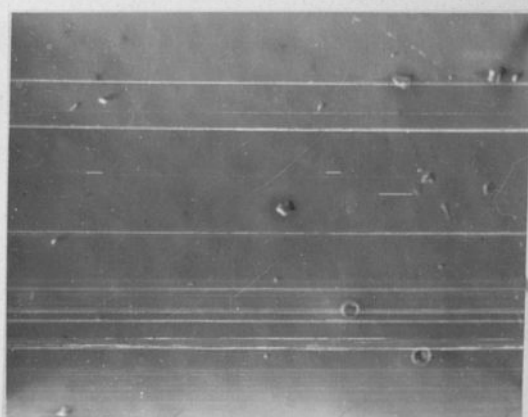
b/ 100x /BEI/



b/ 1000x /SEI/



c/ 100x /SEI/

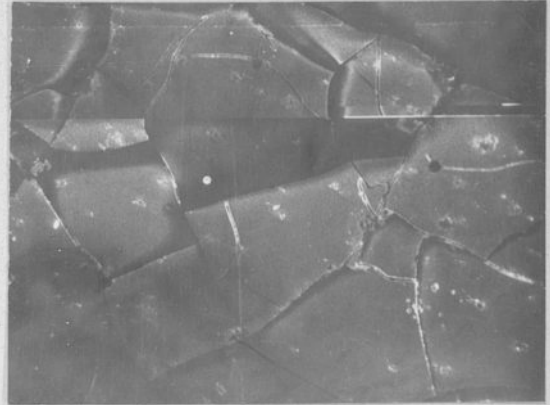


d/ 100x /BEI/

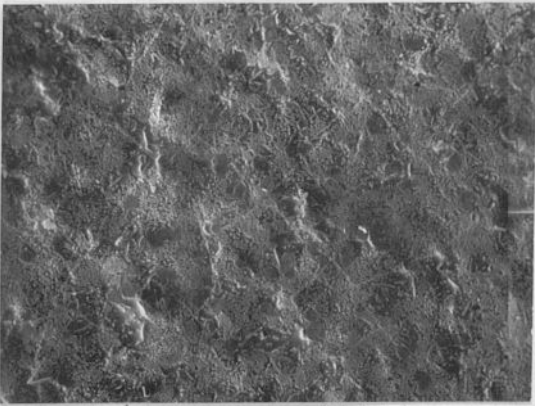
Rys. 14. Zdjęcia warstwy izolacyjnej wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego: a/ szkliwo 1, b/ szkliwo 2, c/szkliwo 3, d/ szkliwo 4 /patrz tabela 1/.



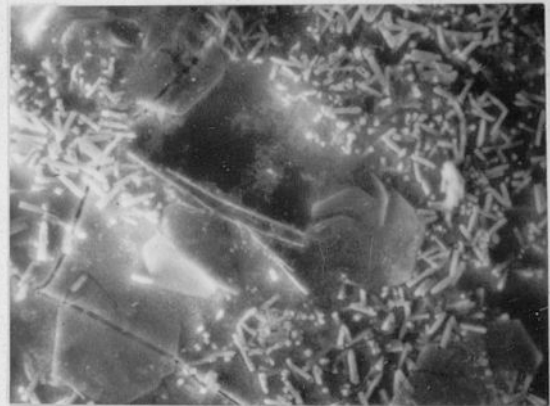
a/ 20x /SEI/



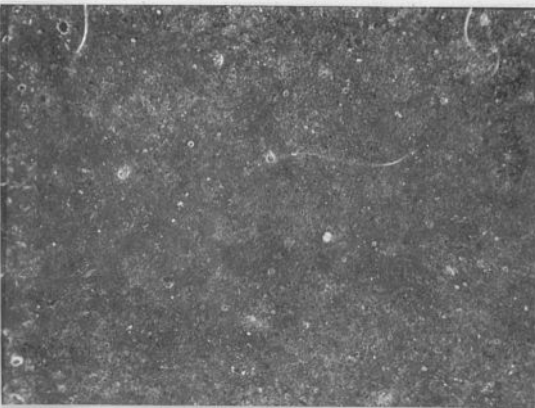
a/ 100x /SEI/



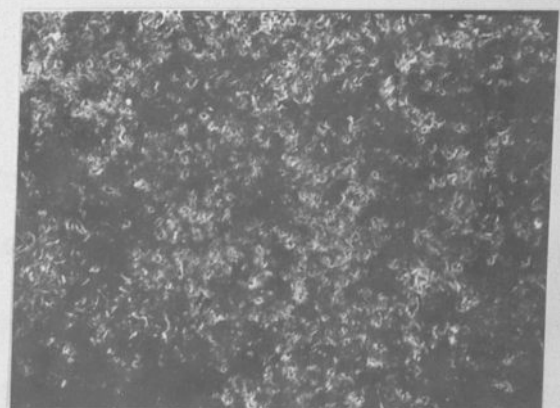
b/ 100x /SEI/



b/ 1000x /SEI/



c/ 60x /SEI/

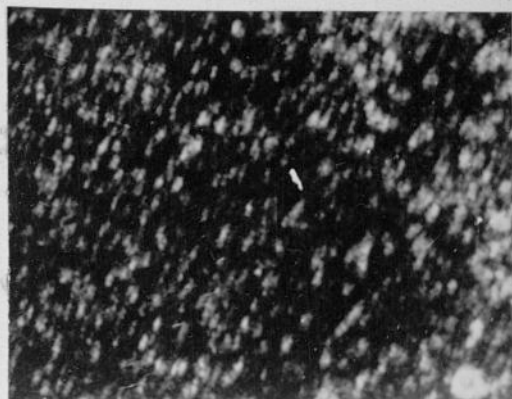


c/ 1000x /SEI/

Rys. 15. Zdjęcia warstwy izolacyjnej wykonane przy pomocy mikroskopu scanningowego: a/ szkliwo 5, b/ szkliwo 6, c/szkliwo 6 po wstępnym wygrzewaniu.



a/ 2500x /SEI/



b/ 2500x /SEI/

Rys. 16. Zdjęcia warstwy izolacyjnej wykonane przy pomocy mikroskopu scanningowego: a/szklivo 7, b/ szklivo 7 po wstępnym wygrzewaniu.

Szkło 4 (rys. 14)

W warstwie występuje jedynie faza szklista. Widoczne są ślady zanieczyszczeń.

Szkło 5 (rys. 15)

Na zdjęciu widać wyraźne pęknięcia warstwy. Nie stwierdzono obecności krystalitów. Badania rentgenograficzne potwierdzają tę informację.

Szkło 6 (rys. 15)

W warstwie występują podłużne krystality o długości maksymalnej około 5 μm . Ponadto istnieją miejsca z fazą szklistą.

W warstwie wykonanej ze szkła 6 po wstępnym wygrzewaniu (750°C, 1 godz) (rys. 15) występują znacznie drobniejsze krystality. Długość ziarn dochodzi do 1 μm . Ziarna rozmieszczone są bardziej równomiernie w przestrzeni. Występują na całej oglądanej powierzchni.

Szkło 7 (rys. 16)

W warstwie występują nierównomiernie rozmieszczone krystality o długościach dochodzących do około 10 μm .

W warstwie ze szkła po wstępnym wygrzewaniu (rys.16) występują małe kryształity ($< 0,5 \mu\text{m}$) rozmieszczone równomiernie w obserwowanym polu.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji na mikroskopie scanningowym można wyciągnąć następujące wnioski:

1. W warstwie ze szkła 3,4 i 5 występuje wyłącznie faza szklista.
2. Największe kryształity zaobserwowano w warstwie ze szkła 2.
3. W warstwie ze szkieł 1 i 2 kryształity rozmieszczone są nierównomiernie
4. Wstępne wygrzewanie szkieł zmniejsza rozmiary kryształitów i poprawia równomierność ich rozmieszczenia.

6.5 Wybór szkła

Na podstawie wyników badań przedstawionych w rozdziale 6.1 - 6.4 do dalszych prac nad wykonaniem układu wielowarstwowego metal-izolator wybrano szkła 6 i 7.

Badania rentgenograficzne wykazały, że w warstwach izolacyjnych wykonanych ze szkieł 3 i 5 brak jest faz krystalicznych, co jest warunkiem koniecznym zastosowania szkieł w układzie wielowarstwowym. W warstwie izolacyjnej ze szkła 4 proces krystalizacji zachodził w bardzo małym stopniu.

Badania rentgenograficzne, spektroskopowe i termiczne wykazały, że proces krystalizacji najbardziej jest zaawansowany w szkłe 1 i 2. Obserwacje przy pomocy mikroskopu scanningowego pozwoliły stwierdzić, że w warstwie ze szkła 1 występują nierównomiernie rozmieszczone kryształity o długości kilku μm .

W warstwie ze szkła 2 krystalizy są w kształcie bardzo długich igieł (do 15 μm). Większość struktur metal-izolator-metal wykonanych z tych szkieł, była zwarta. Tak więc szkła 1 i 2 okazały się nieprzydatne. Dlatego w dalszej części pracy badano dokładniej tylko szkła 6 i 7. Określono warunki wstępnego wygrzewania tych szkieł (rozdział 7) oraz oceniono własności elektryczne wykonanych z nich struktur metal-izolator-metal (rozdział 8).

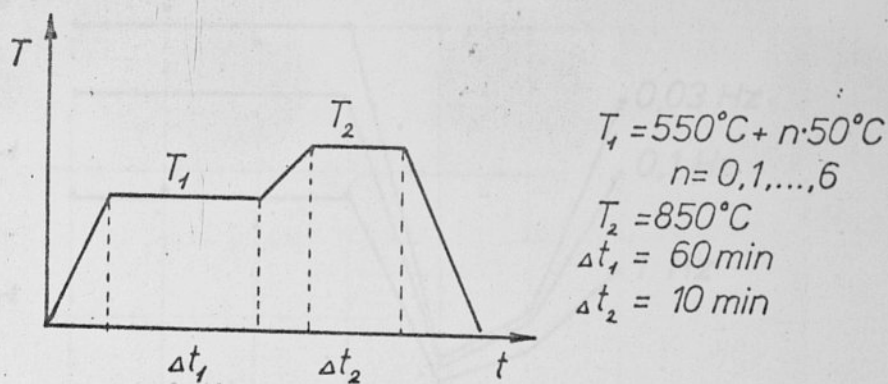
7. DOSKONALENIE PARAMETRÓW SZKŁA KRYSTALICZNEGO

Celem wytworzenia szkła krystalicznego o dobrych własnościach elektrycznych należy tak dobrać parametry obróbki termicznej szkła, aby powstało w nim jak najwięcej bardzo małych, rozłożonych równomiernie w całej objętości krystalitów. [57]. Proces krystalizacji przebiega zwykle w dwóch etapach [26]: W czasie pierwszego etapu, nieco poniżej punktu mięknięcia szkła, TiO_2 tworzy dobrze zdyspergowany osad koloidalny, który zapoczątkowuje, w czasie podwyższania temperatury (etap 2), heterogeniczny wzrost kryształów ze szkła.

W technologii grubowarstwowej proces wypalania trwa stosunkowo krótko, a typowe charakterystyki temperaturowe pieców produkcyjnych nie uwzględniają warunków koniecznych do wytworzenia szkła krystalicznego o dobrych własnościach. W związku z tym zachodzi konieczność uprzedniego wygrzewania szkła wchodzącego w skład pasty izolacyjnej.

W pracy zastosowano metody elektryczne do określenia wpływu wstępnego wygrzewania szkła na stopień jego krystalizacji. Jest to istotnym osiągnięciem tej pracy, ponieważ udało się powiązać parametry elektryczne z cechami strukturalnymi warstwy. Z wyników termicznej analizy różnicowej oraz badań rentgenograficznych trudno z góry wnioskować o własnościach elektrycznych warstwy izolacyjnej.

Wykonano serie testowych kondensatorów grubowarstwowych, w których warstwą izolacyjną było szkliwo 7, a warstwą konduktywną PdAg. Sposób wygrzewania warstwy izolacyjnej ilustruje rysunek 17.



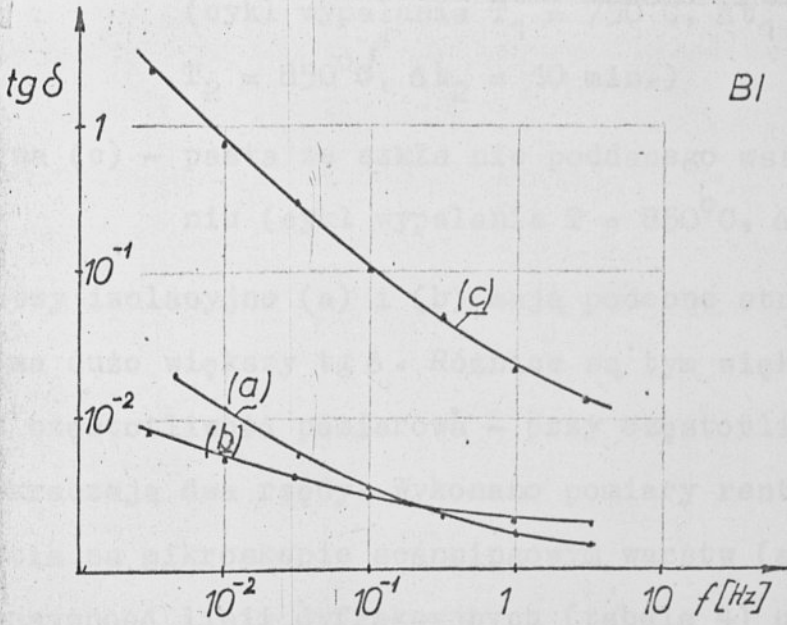
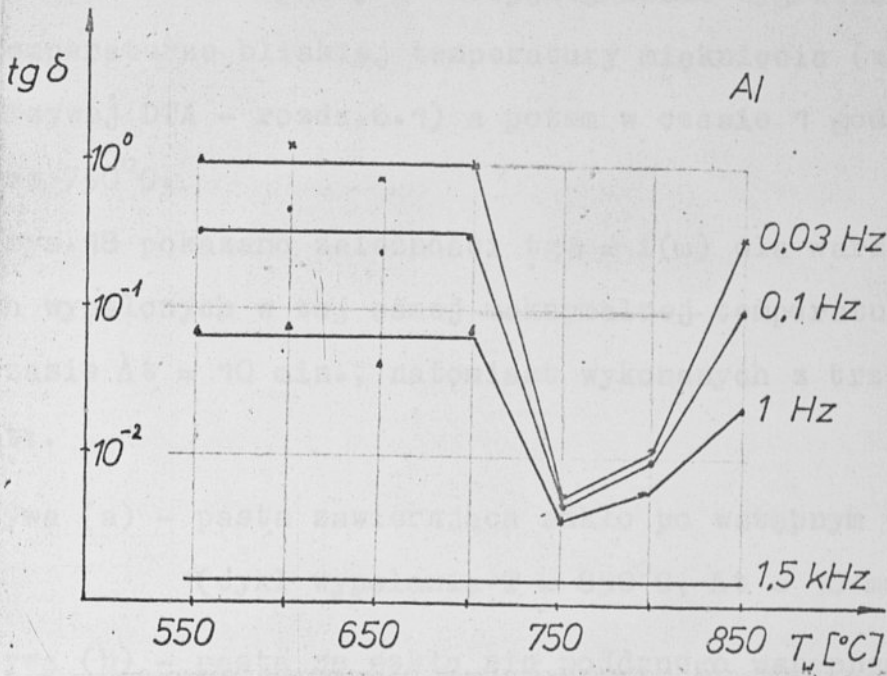
Rys.17. Krzywa wygrzewania warstwy izolacyjnej.

Postawiono hipotezę, że powstające w czasie procesu krystalizacji ziarna sprzyjają pojawieniu się w warstwie izolacyjnej efektów polaryzacji ładunków elektrycznych na granicy faz (tzw. makrostrukturalnej polaryzacji Maxwella-Wagnera).

Oprócz tego w warstwie powinny wystąpić straty przewodnościowe.

Zwykle oba, podane wyżej efekty, odgrywają znaczną rolę w zakresie małej częstotliwości i dlatego pomiary elektryczne, mające na celu optymalizację parametrów wstępnego wygrzewania szkła, wykonywano w zakresie bardzo małych częstotliwości zmian pól elektrycznych. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys.18 [58]. Na wykresie $\text{tg}\delta = f(T_w)$, gdzie $T_w = T_1$ (temperatura wygrzewania warstwy w czasie 1 godz.), widać wyraźną zależność stratności od temperatury wstępnego wygrzewania.

Różnice są tym większe, im mniejsza jest częstotliwość pomiarowa.



Rys. 18. Zmiany $\text{tg } \delta$ warstw izolacyjnych /szkło 7/ w funkcji temperatury wygrzewania T_w /wykres A/ i częstotliwości /wykres B/. Objasnienia w tekście.

Przed wykonaniem pasty izolacyjnej szkło wygrzewano najpierw w temperaturze bliskiej temperatury mięknięcia (wyznaczonej z krzywej DTA - rozdz.6.1) a potem w czasie 1 godz. w temperaturze 750°C.

Na rys.18 pokazano zależności $\text{tg}\delta = f(\omega)$ dla warstw izolacyjnych wypalonych w tej samej maksymalnej temperaturze 850°C w czasie $\Delta t = 10$ min., natomiast wykonanych z trzech różnych past:

krzywa (a) - pasta zawierająca szkło po wstępnym wygrzewaniu
(cykl wypalania $T = 850^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10$ min.)

krzywa (b) - pasta ze szkła nie poddanego wstępnemu wygrzewaniu
(cykl wypalania $T_1 = 750^\circ\text{C}$, $\Delta t_1 = 60$ min.,
 $T_2 = 850^\circ\text{C}$, $\Delta t_2 = 10$ min.)

krzywa (c) - pasta ze szkła nie poddanego wstępnemu wygrzewaniu (cykl wypalania $T = 850^\circ\text{C}$, $\Delta t = 10$ min.).

Warstwy izolacyjne (a) i (b) mają podobne stratności, warstwa (c) ma dużo większy $\text{tg}\delta$. Różnice są tym większe, im mniejsza jest częstotliwość pomiarowa - przy częstotliwości $f = 3 \times 10^{-3}$ Hz przekraczają dwa rzędy. Wykonano pomiary rentgenograficzne i zdjęcia na mikroskopie scanningowym warstw (a) i (c).

Intensywność linii dyfrakcyjnych (tabela 4) uzyskanych w czasie analizy rentgenowskiej warstwy (c) jest znacznie większa niż warstwy (a). Przyjmując intensywność linii jako kryterium oceny stopnia krystalizacji wydaje się, że warstwa (c) zawiera więcej fazy krystalicznej. Większy stopień skryształizowania warstwy (c) można prawdopodobnie wytłumaczyć tym, że w czasie

wstępnego wygrzewania powstaje w temperaturze 750°C inna struktura krystaliczna niż w temperaturze 850°C . W czasie wypalania warstwy (a) w temperaturze 850°C istniejąca już faza krystaliczna znacznie utrudnia proces tworzenia fazy krystalicznej charakterystycznej dla temperatury 850°C . O powstawaniu różnych struktur krystalicznych w temperaturach 750°C i 850°C świadczą różne proporcje między intensywnościami linii na dyfraktogramach. Potwierdzają to również wyniki termicznej analizy różnicowej szkła 7 (rozdz.6.1) - na krzywej DTA występują dwa piki egzotermiczne w temperaturze 730°C i 830°C .

Zdjęcia wykonane na mikroskopie scanningowym (rys.16) wskazują na występowanie w warstwie (c) kryształitów o długościach dochodzących do około $10\ \mu\text{m}$. Kryształity rozmieszczone są nierównomiernie. W warstwie (a) występują małe kryształity ($< 0,5\ \mu\text{m}$) rozmieszczone równomiernie w obserwowanym polu.

Wyniki badań przedstawionych w rozdz.7 zastosowano w praktyce. Wszystkie szkła, z których składały się pasty izolacyjne wykonywane w Instytucie Technologii Elektronowej, wygrzewano wstępnie w opisany sposób. Wyniki pomiarów elektrycznych warstw izolacyjnych zamieszczono w rozdziale 8.

8. WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNE STRUKTUR METAL-IZOLATOR-METAL

Zmierzono parametry elektryczne struktur wykonanych z past izolacyjnych opracowanych w Instytucie Technologii Elektronowej (ITE) Politechniki Wrocławskiej, Przemysłowym Instytucie Elektroniki (PIE) w Krakowie oraz firmach zachodnich Du Pont i Englehard. Wszystkie układy wykonano w taki sam sposób (rozdział 3). Rodzaje badanych past izolacyjnych zestawiono w tabeli 5.

T a b e l a 5

Zestawienie badanych past izolacyjnych

Pasta izolacyjna	Firma
33/47 33/48	Engelhard
8190, 9429	Du Pont
2b, 5", 5"N	PIE
6, 7	ITE

Składy szkielek PIE podano w pracy [59]. Są to szkła borowo-
-ołowiowo-krzemowe.

8.1 Przyrządy pomiarowe.

Elektryczne parametry struktur metal-izolator-metal
mierzone:

1. Półautomatycznym mostkiem transformatorowym BM 484 firmy Tesla (CSRS)
Częstotliwość pomiarowa 1592 Hz ($\omega = 10^4$ Hz). Zakres pomiaru pojemności: $2 \cdot 10^{-4}$ pF - 10 μ F z niedokładnością ± 0.05 proc. (1 pF - 10 μ F). Zakres pomiaru konduktancji: 2pS - 0.1S z niedokładnością ± 0.005 proc. ± 0.005 nS (10nS - 100nS).
2. Mostkiem bardzo małej częstotliwości zbudowanym w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej [60],[61]. Zakres pomiaru pojemności 50 pF - 1000 pF z niedokładnością $\leq \pm 1$ proc. Zakres pomiaru rezystancji izolacji: $10^7 \Omega$ - $10^{14} \Omega$ z niedokładnością $\leq \pm 5$ proc.
3. Mostkiem Scheringa typ 941/417 firmy Urlich (NRD). Zakres pomiaru pojemności: 1 pF - 1000 μ F z niedokładnością $\leq \pm 0.2$ proc. dla $C < 1 \mu$ F, ± 1 proc. dla $C \geq 1 \mu$ F. Zakres pomiaru $\text{tg } \delta$: 10^{-4} - 1 z niedokładnością ± 1 proc. $\pm 10^{-4}$.
4. Miernikiem dobroci typ TF 1245 firmy Marconi Instruments Ltd. Zakres pomiaru pojemności: 0 - 500 pF z niedokładnością $\leq \pm 0.5$ proc. Zakresy pomiaru dobroci 50, 100, 200, 300, 400, 500 z niedokładnością ± 5 proc. ± 5 .
5. Elektrometrem Model 33 C Vibron (Anglia). Zakres pomiaru napięcia 10/30/100/300/1000 mV z niedokładnością $\leq \pm 2$ proc. Rezystancja wejściowa $10^9 \Omega$, $10^{10} \Omega$, $10^{11} \Omega$, $10^{12} \Omega$.

6. Mostkiem Wheatstone'a typ MW-4.

Zakres pomiaru rezystancji $(0.5 - 5)\Omega$ z niedokładnością $\pm 2\%$
 $(5 - 50)\Omega$ z niedokładnością $\pm 1\%$

8.2 Pomiary w zmiennym polu elektrycznym.

Mierzono parametry kondensatorów o powierzchni czynnej okładek $S = 1 \text{ cm}^2$ (test I A, rys.2), których izolacje wykonano stosując kompozycje wymienione w rozdz.8.1. Wyznaczono zmiany stratności i względnej przenikalności elektrycznej w funkcji częstotliwości.

Parametry elektryczne każdej serii kondensatorów mierzono mostkiem półautomatycznym firmy TESLA przy częstotliwości zmian pola elektrycznego $f = 1592 \text{ Hz}$. Dla partii próbek wyznaczono średnią wartość pojemności C_{gr} , wariancję s^2 i współczynnik zmienności v rozkładu pojemności, średnią stratność $\text{tg } \delta_{\text{gr}}$, względną przenikalność elektryczną ϵ_r' . Grubość warstwy izolacyjnej mierzono zegarowym czujnikiem mikrometrycznym z niedokładnością $\pm 1 \mu\text{m}$.

Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 6.

Wariancję licząco ze wzoru:

$$s^2 = [E(\bar{x}^2) - E(x)^2] \cdot \frac{n}{n-1}$$

gdzie $E(x)$ - wartość oczekiwana
 n - liczność próbki

Współczynnik zmienności obliczano ze wzoru:

$$v = \frac{s}{E(x)} \cdot 100 [\%] = \frac{s}{C_{\text{gr}}} \cdot 100 [\%]$$

Własności elektryczne badanych struktur grubowarstwowych
($f = 1592 \text{ Hz}$)

Lp.	Szklivo	Materiał elektrod	$C_{\text{sr}} [\text{pF}]$	$s^2 [\text{pF}^2]$	$v [\%]$	$\text{tg} \delta_{\text{sr}} 10^4$	n	ϵ_r'	$d [\mu\text{m}]$
1.	33/47	PdAg	542,3	334,6	3,4	35	14	10	16
2.	33/47	Au	552,9	148,5	2,2	11	12	10	16
3.	33/48	PdAg	352,5	324,2	5,1	37	8	11	28
4.	33/48	Au	336,4	235,7	4,6	32	6	10,5	28
5.	8190	PdAg	242,2	23,3	2,0	74	6	7,5	28
6.	8190	Au	222,3	-	-	67	2	7	28
7.	9429	PdAg	254,7	886,3	11	8	20	11,5	40
8.	9429	Au	281,7	-	-	8	2	12	38
9.	5"N	PdAg	124,2	83,84	7,3	25	20	7	50-60
10.	5"	PdAg	165,6	76,06	5,0	15	8	8,1	44
11.	5"	Au	207,7	221,8	7,1	10	11	9,5	40
12.	2b	PdAg	259,6	43,9	2,6	18	13	13	45
13.	I	PdAg	101,7	12,6	3,5	11	8	8	70
14.	II	PdAg	289,6	506,8	7,8	16	20	11,5	35

Uwaga: Warstwę dielektryczną 33/47 drukowano przez sito 330 mesh, pozostałe warstwy dielektryczne przez sito 260 mesh.

Wartość wariancji i współczynnika zmienności dostarcza informacji o powtarzalności procesu wytwarzania elementów. Współczynnik zmienności rozkładu pojemności badanych struktur zawiera się w granicach 1,99 - 11. Najlepszą powtarzalność uzyskano dla pasty 8190 (elektrody PdAg), najgorszą dla pasty 9429. Pasty PIE ($v = 2,5\% - 7,3\%$) i pasty ITE ($v = 3,5\% - 7,8\%$) mają porównywalną z pastami firm zachodnich wartość współczynnika zmienności v .

Tangens kąta strat badanych szkliv zawiera się w granicach od 8×10^{-4} (szkliwo 9429) do 74×10^{-4} (szkliwo 8190). Szkliwa PIE i ITE mają bardzo dobrą, małą stratność. [PIE $\text{tg} \delta = 10,5 - 25 \times 10^{-4}$, ITE $\text{tg} \delta = 11 - 16 \times 10^{-4}$]

Względna przenikalność elektryczna zawiera się w granicach od 7 (szkliwo 8190) do 13 (szkliwo 2b). Szkliwa PIE (z wyjątkiem 2b) mają niską przenikalność elektryczną (od 7 do 9,5), dla szkliv ITE $\epsilon_r' = 8$ i 11,5.

Następnie badane kondensatory mierzono w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10^6 Hz ($10^{-2} - 10^2$ Hz mostek b.malej częstotliwości, $10^2 - 10^5$ Hz mostek Scheringa, $5 \times 10^4 - 10^7$ Hz miernik dobroci).

Zależności względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r' i stratności jako funkcji częstotliwości badanych warstw izolacyjnych przedstawiono na rys. 19-22. Największe zmiany mierzonych parametrów występują w zakresie częstotliwości mniejszej od 100 Hz. Pomiary te dostarczają cennych informacji na temat własności elektrycznych badanych szkliv. W porównaniu do zakresu wyższej częstotliwości, jak również pomiarów temperaturowych, występują tutaj znacznie większe różnice $\text{tg} \delta$ poszcze-

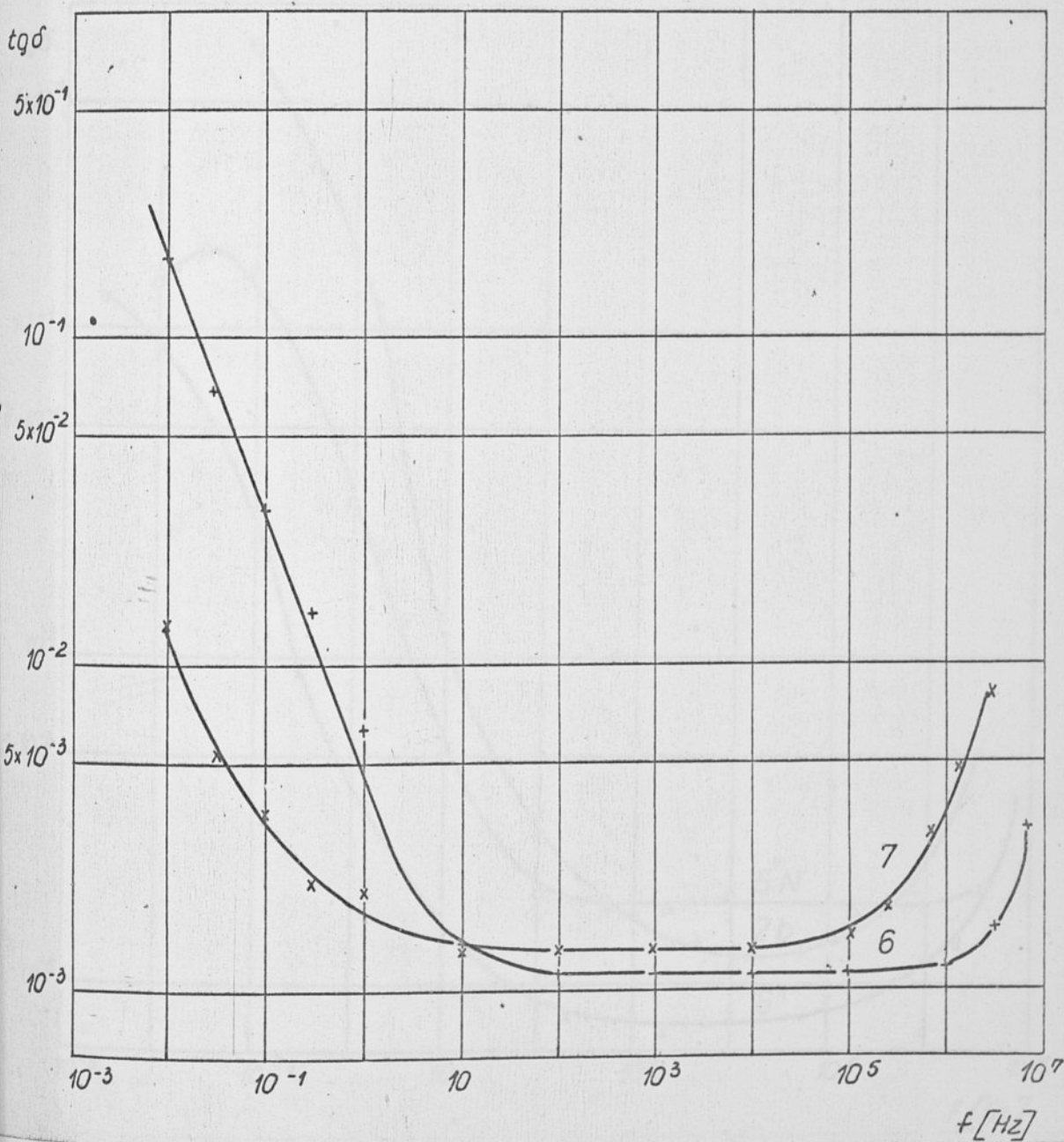
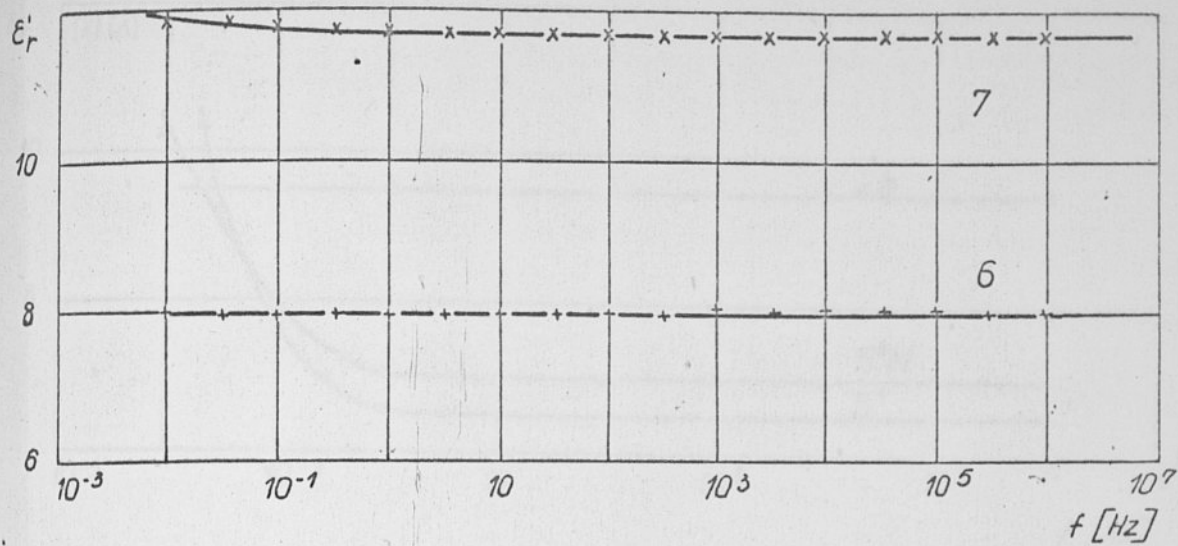
Wartość wariancji i współczynnika zmienności dostarcza informacji o powtarzalności procesu wytwarzania elementów. Współczynnik zmienności rozkładu pojemności badanych struktur zawiera się w granicach 1,99 - 11. Najlepszą powtarzalność uzyskano dla pasty 8190 (elektrody PdAg), najgorszą dla pasty 9429. Pasty PIE ($v = 2,5\% - 7,3\%$) i pasty ITE ($v = 3,5\% - 7,8\%$) mają porównywalną z pastami firm zachodnich wartość współczynnika zmienności v .

Tangens kąta strat badanych szkliv zawiera się w granicach od 8×10^{-4} (szkliwo 9429) do 74×10^{-4} (szkliwo 8190). Szkliwa PIE i ITE mają bardzo dobrą, małą stratność. [PIE $\text{tg} \delta = 10,5 - 25 \times 10^{-4}$, ITE $\text{tg} \delta = 11 - 16 \times 10^{-4}$]

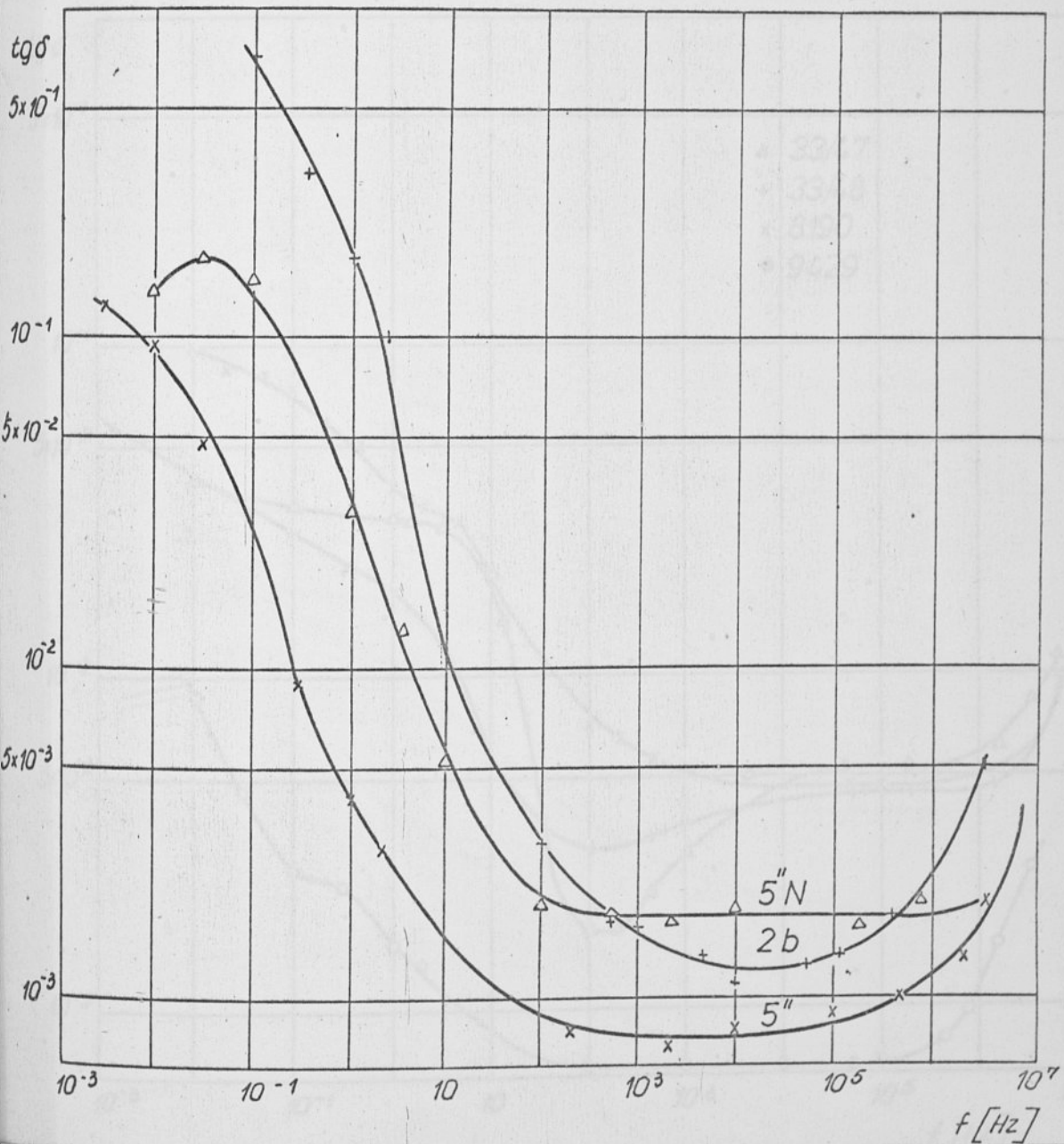
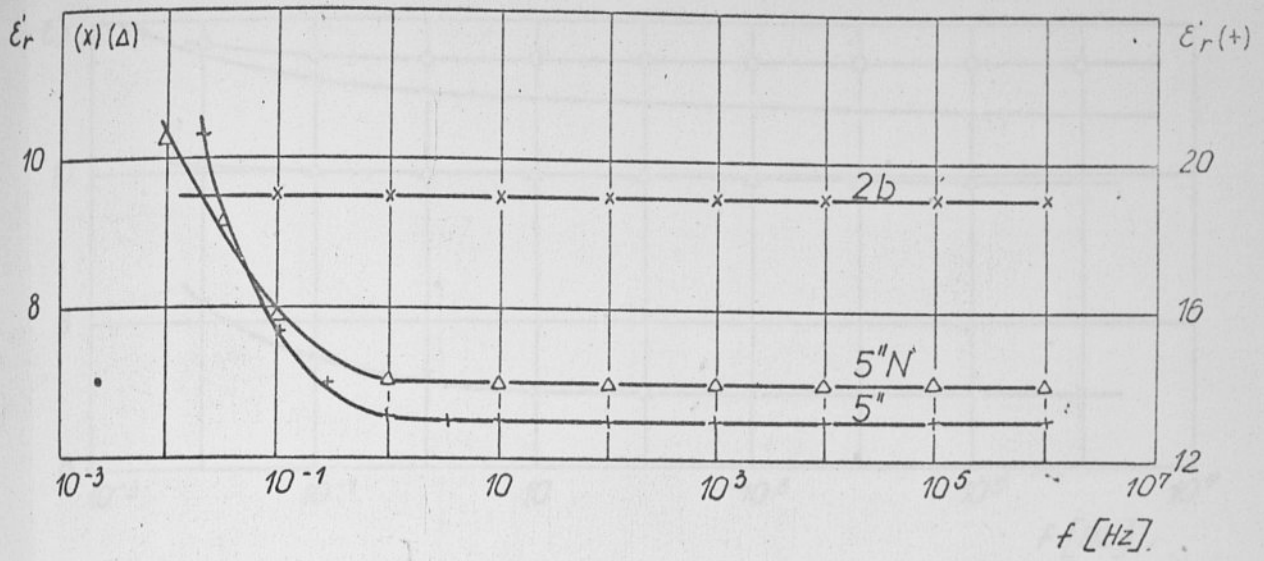
Względna przenikalność elektryczna zawiera się w granicach od 7 (szkliwo 8190) do 13 (szkliwo 2b). Szkliwa PIE (z wyjątkiem 2b) mają niską przenikalność elektryczną (od 7 do 9,5), dla szkliv ITE $\epsilon'_r = 8$ i 11,5.

Następnie badane kondensatory mierzono w zakresie częstotliwości od 10^{-2} Hz do 10^6 Hz ($10^{-2} - 10^2$ Hz mostek b. małej częstotliwości, $10^2 - 10^5$ Hz mostek Scheringa, $5 \times 10^4 - 10^7$ Hz miernik dobroci).

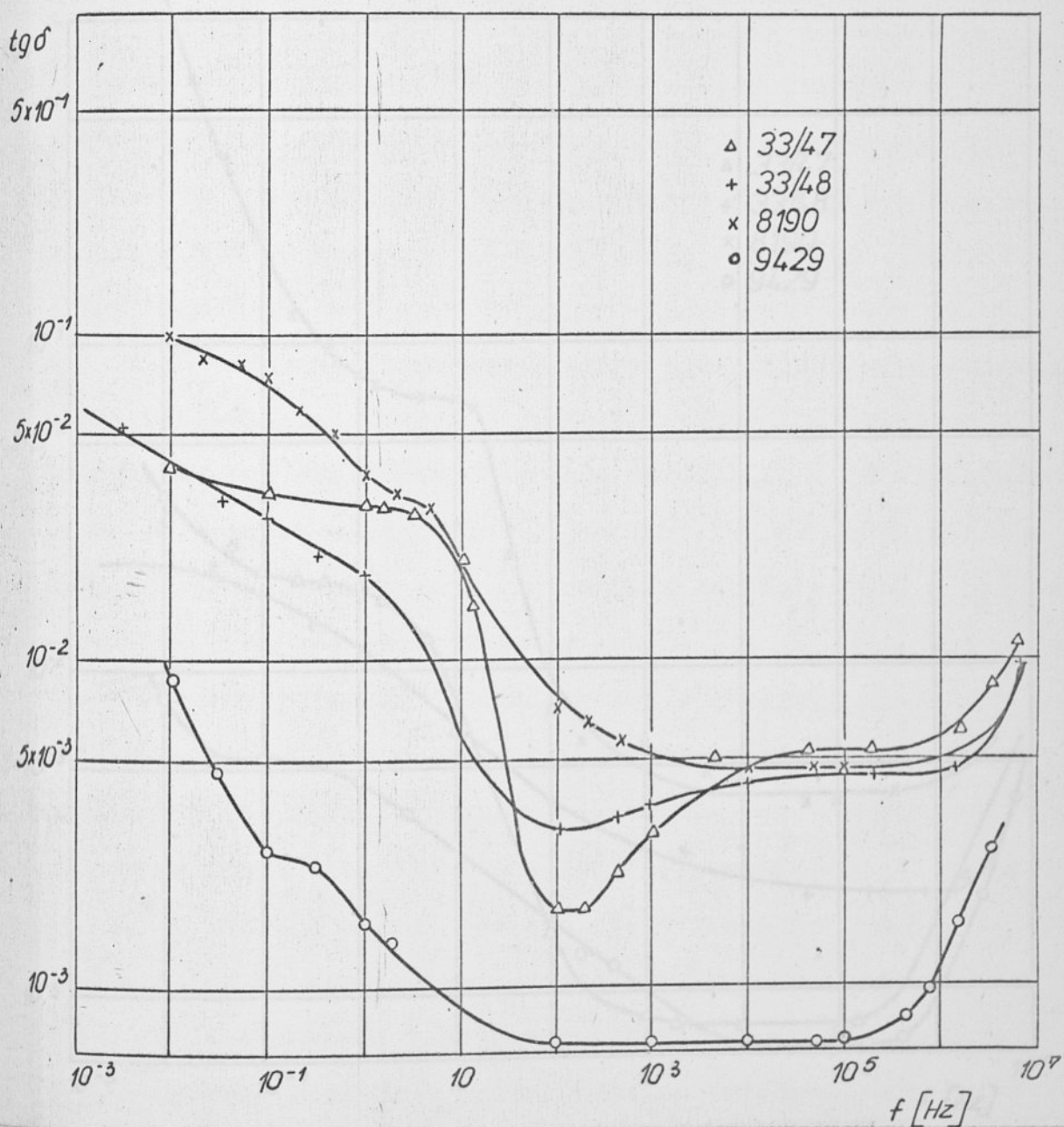
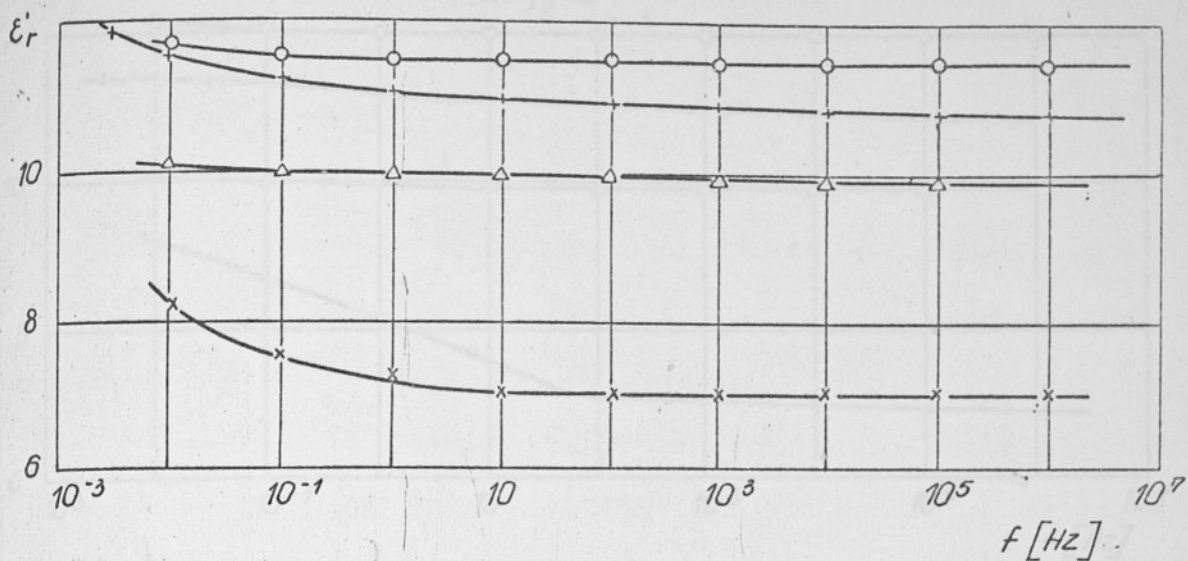
Zależności względnej przenikalności elektrycznej ϵ'_r i stratności jako funkcji częstotliwości badanych warstw izolacyjnych przedstawiono na rys. 19-22. Największe zmiany mierzonych parametrów występują w zakresie częstotliwości mniejszej od 100 Hz. Pomiarы te dostarczają cennych informacji na temat własności elektrycznych badanych szkliv. W porównaniu do zakresu wyższej częstotliwości, jak również pomiarów temperaturowych, występują tutaj znacznie większe różnice $\text{tg} \delta$ poszcze-



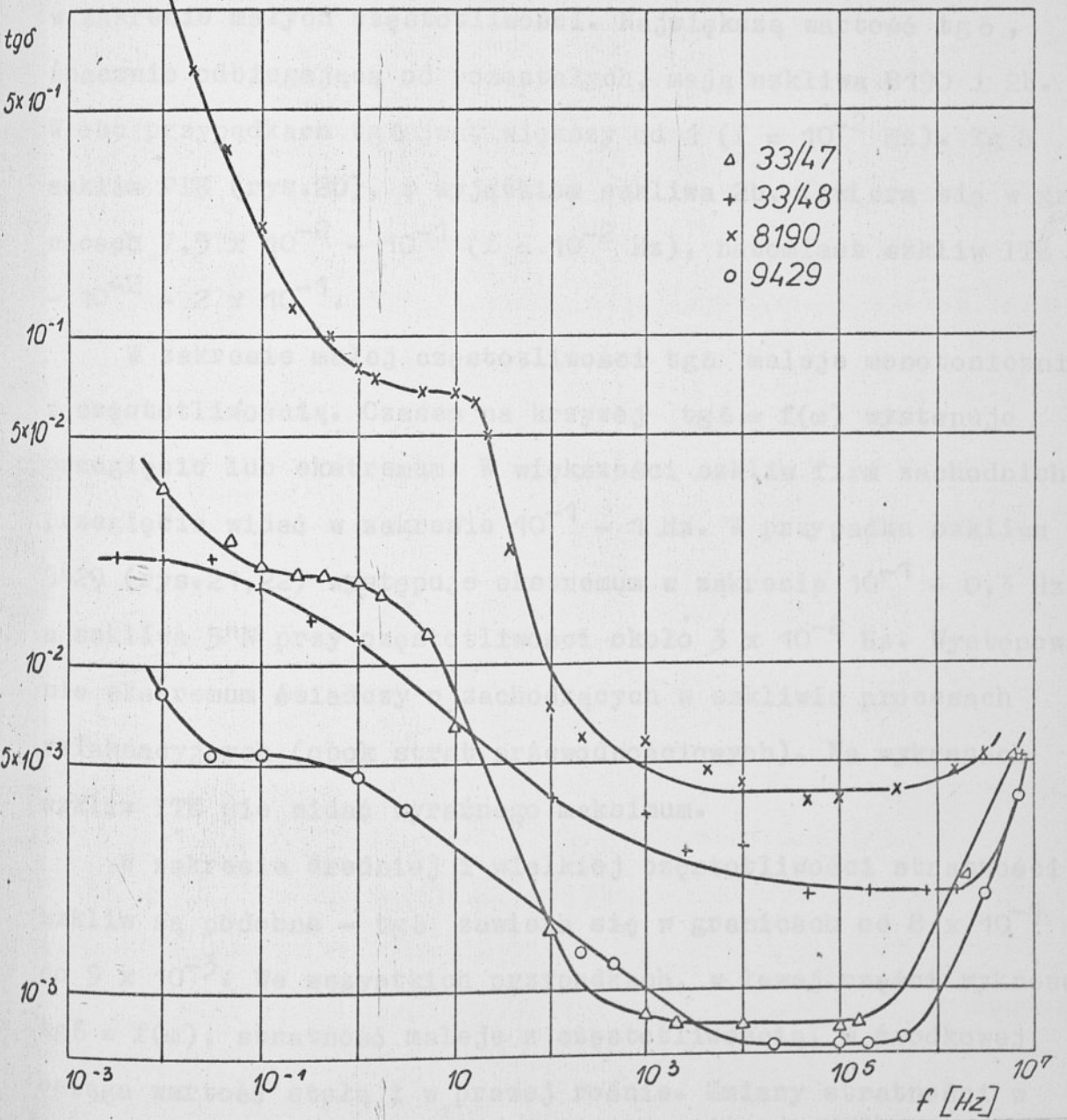
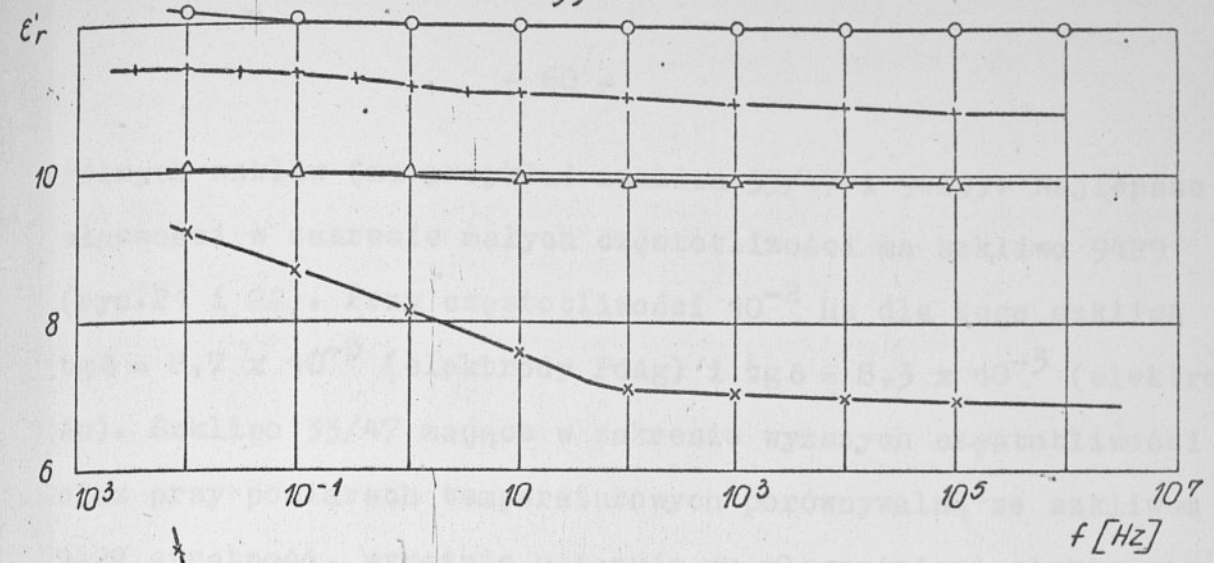
Rys. 19. Charakterystyki dyspersyjne struktur grubowarstwowych. Warstwy izolacyjne wykonane z past ITE. Elektrody PdAg.



Rys. 20. Charakterystyki dyspersyjne struktur grubowarstwowych. Warstwy izolacyjne wykonane z past PIE. Elektrody PdAg /2b, 5''N/, Au /5''/.



Rys. 21. Charakterystyki dyspersyjne struktur grubowarstwowych. Warstwy izolacyjne wykonane z past firm Du Pont i Engelhard. Elektrody PdAg.



Rys. 22. Charakterystyki dyspersyjne struktur grubowarstwowych. Warstwy izolacyjne wykonane z past firm Du Pont i Engelhard. Elektrody Au.

gólnych szkliv (na przykład szkliwa 33/47 i 9429). Najlepsze własności w zakresie małych częstotliwości ma szkliwo 9429 (rys.21 i 22). Przy częstotliwości 10^{-2} Hz dla tego szkliwa $\text{tg} \delta = 8,7 \times 10^{-3}$ (elektrody PdAg) i $\text{tg} \delta = 8,3 \times 10^{-3}$ (elektrody Au). Szkliwo 33/47 mające w zakresie wyższych częstotliwości oraz przy pomiarach temperaturowych porównywalną ze szklivem 9429 stratność, wyraźnie ustępuje mu własnościami elektrycznymi w zakresie małych częstotliwości. Największą wartość $\text{tg} \delta$, znacznie odbiegającą od pozostałych, mają szkliwa 8190 i 2b. W obu przypadkach $\text{tg} \delta$ jest większy od 1 ($f = 10^{-2}$ Hz). $\text{Tg} \delta$ szkliv PIE (rys.20), z wyjątkiem szkliwa 2b, zawiera się w granicach $7,5 \times 10^{-2} - 10^{-1}$ ($f = 10^{-2}$ Hz), natomiast szkliv ITE - $10^{-2} - 2 \times 10^{-1}$.

W zakresie małej częstotliwości $\text{tg} \delta$ maleje monotonicznie z częstotliwością. Czasem na krzywej $\text{tg} \delta = f(\omega)$ występuje przegięcie lub ekstremum. W większości szkliv firm zachodnich przegięcie widać w zakresie $10^{-1} - 1$ Hz. W przypadku szkliwa 9429 (rys.21,22) występuje ekstremum w zakresie $10^{-1} - 0,3$ Hz, a szkliwa 5"N przy częstotliwości około 3×10^{-2} Hz. Występowanie ekstremum świadczy o zachodzących w szklivie procesach relaksacyjnych (obok strat przewodnościowych). Na wykresach szkliv ITE nie widać wyraźnego maksimum.

W zakresie średniej i wielkiej częstotliwości stratności szkliv są podobne - $\text{tg} \delta$ zawiera się w granicach od 8×10^{-4} do 5×10^{-3} . We wszystkich przypadkach, w lewej części wykresu $\text{tg} \delta = f(\omega)$, stratność maleje z częstotliwością, w środkowej osiąga wartość stałą i w prawej rośnie. Zmiany stratności w zakresie małej częstotliwości spowodowane są zmniejszaniem się

strat przewodnictwa [62]. Część wykresu, w której stratność nie zależy od częstotliwości jest charakterystyczna dla przewodnictwa hoppingowego [63].

Wzrost stratności w zakresie wielkiej częstotliwości spowodowany jest wpływem rezystancji elektrod i doprowadzeń (patrz dodatek). Po odjęciu udziału tego składnika, stratność warstwy izolacyjnej pozostaje stała. Mierzona w tym zakresie stratność w małym stopniu odpowiada rzeczywistej i dlatego na wykresach różnych szkliv otrzymano zbliżone wartości $\text{tg}\delta$.

Względna przenikalność elektryczna ϵ_r' mierzonych szkliv początkowo, w zakresie m.cz., maleje ze wzrostem częstotliwości. Zmiany ϵ_r' są małe w przypadku, kiedy w warstwie izolacyjnej występują tylko straty przewodnictwa (rys.22). W wyniku polaryzacji relaksacyjnych przenikalność zmienia się w większym stopniu. Największe zmiany ϵ_r' w funkcji częstotliwości występują w szklivie 2b (rys.20). Powyżej częstotliwości $1 - 10^2$ Hz przenikalność elektryczna jest stała. Dokładniejszą analizę mechanizmów przewodnictwa w szklivach PIE i ITE zamieszczono w rozdziale 9.

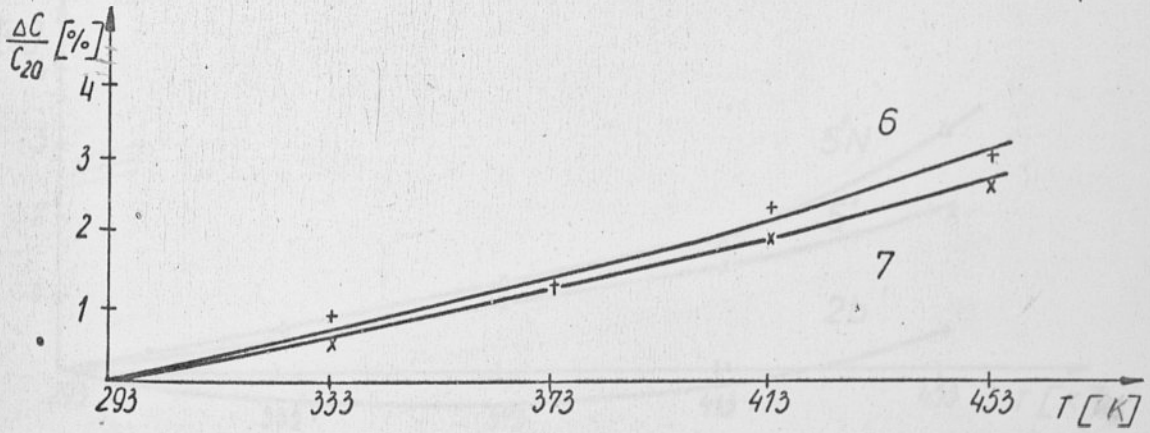
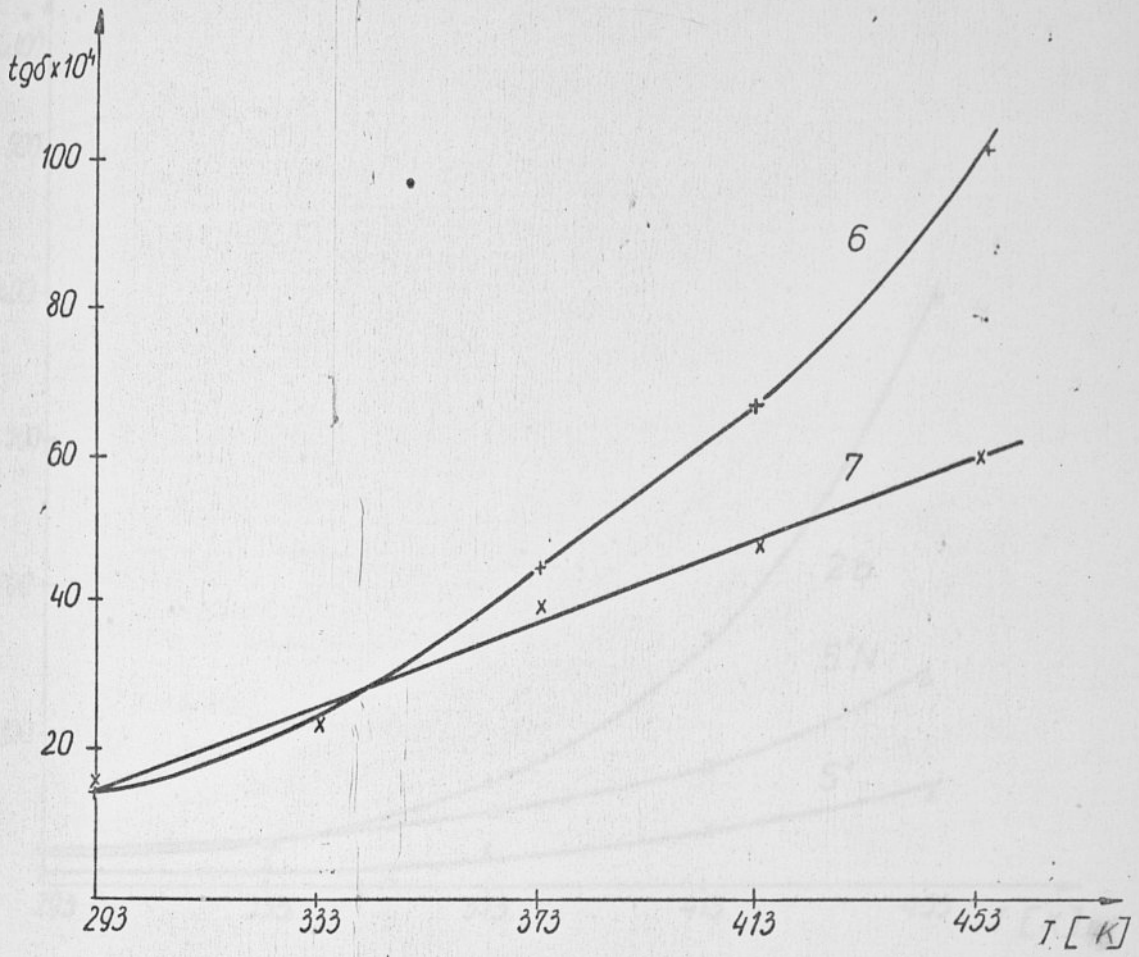
8.3 Pomiary temperaturowe.

Pomiary wykonywano w zakresie temperatur 293 K - 453 K ($20^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$). Parametry elektryczne mierzone przy pomocy mostka BM 484 ($f = 1592$ Hz).

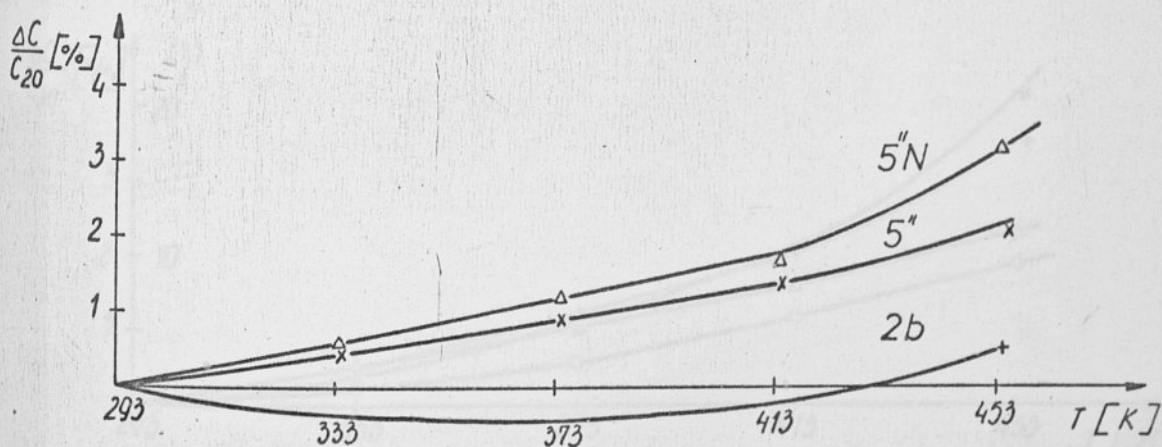
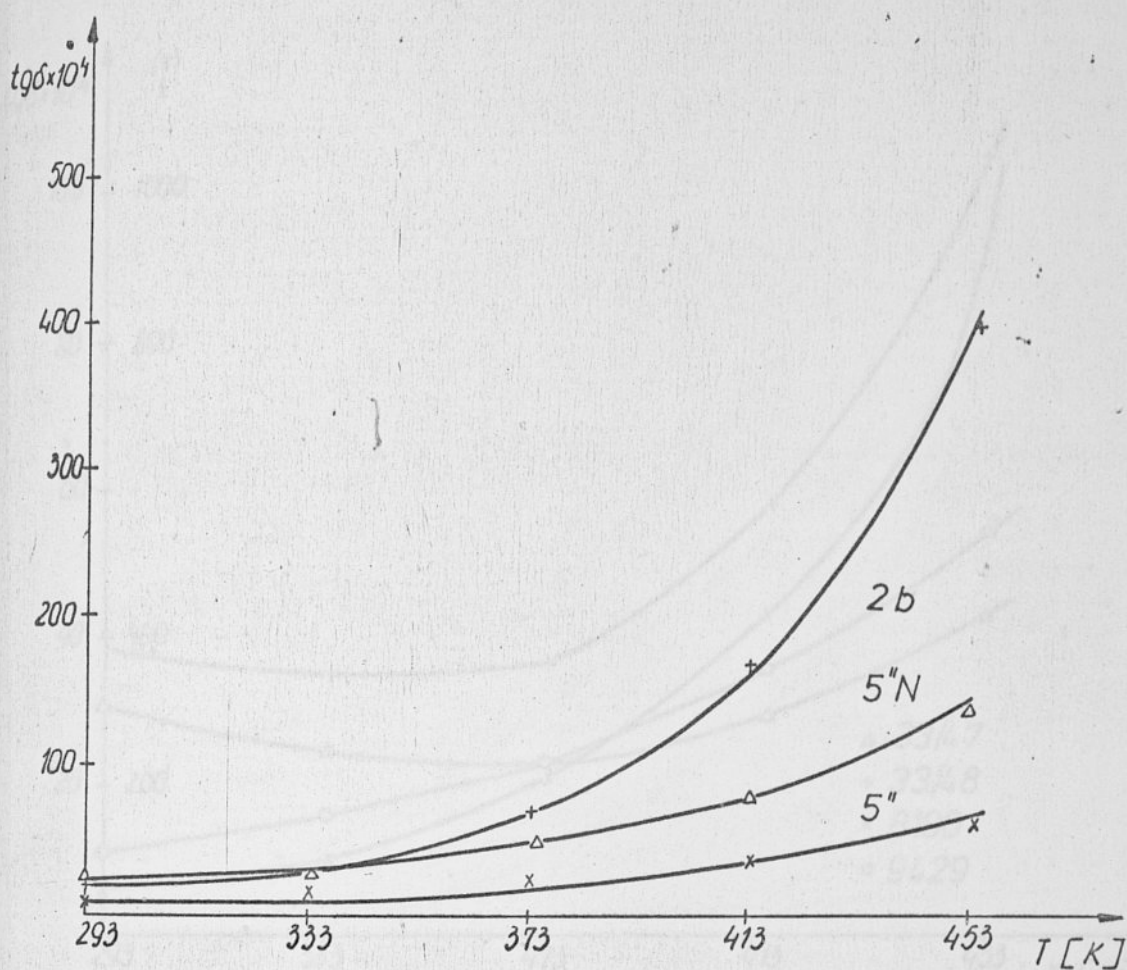
Na rysunkach 23-26 przedstawiono wyniki pomiarów. Wykreślono zależności $\text{tg}\delta = f(T)$ i $\frac{\Delta C}{C_{20}} = f(T)$ gdzie:

T - temperatura

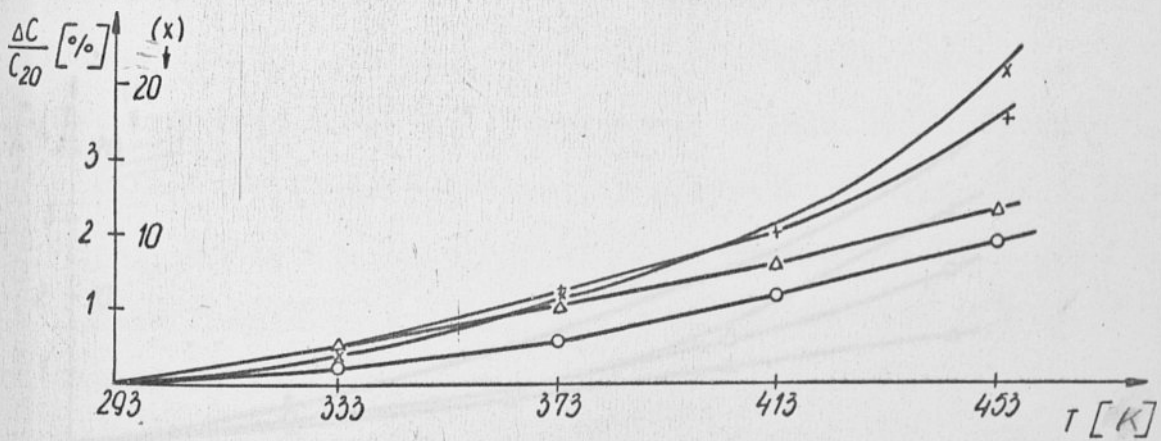
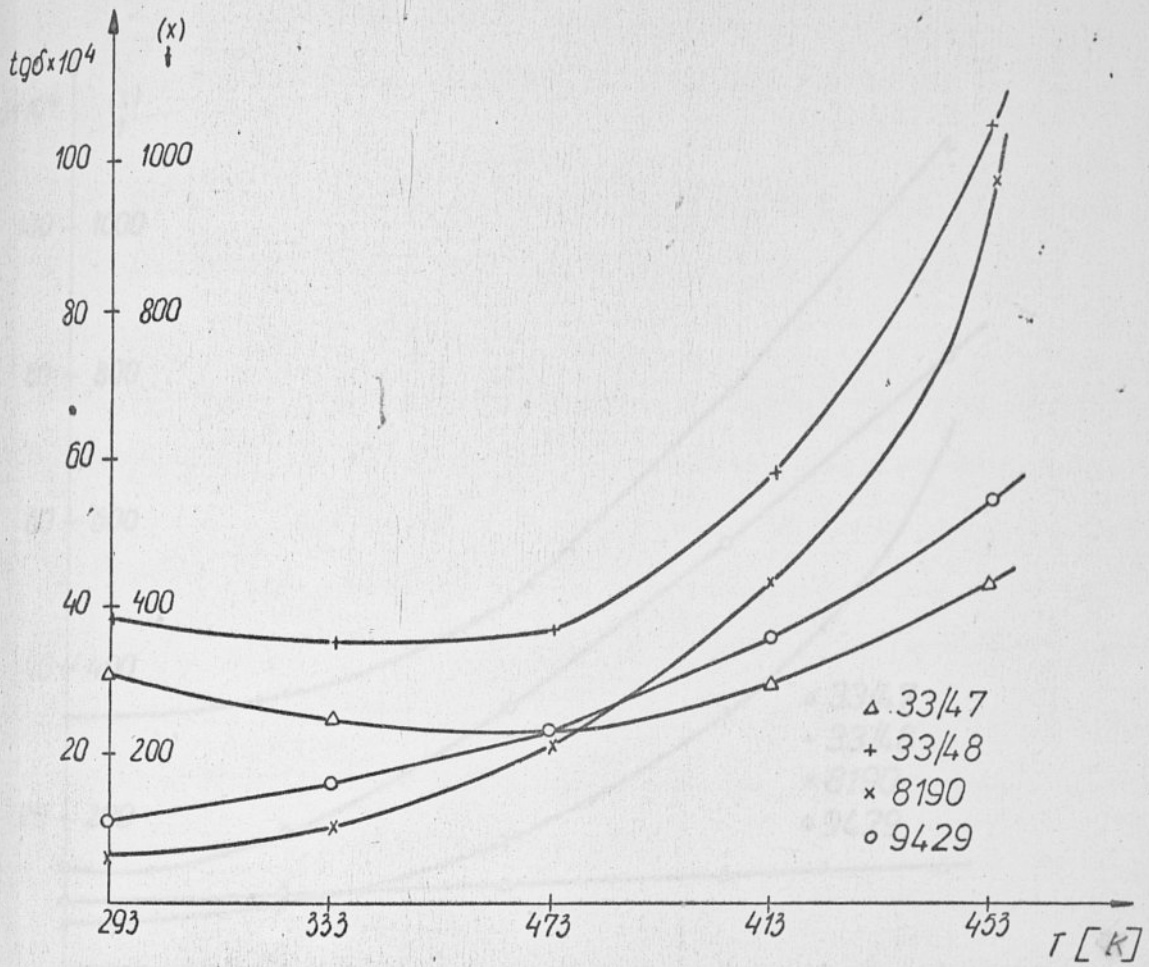
$$\Delta C = C_T - C_{20}$$



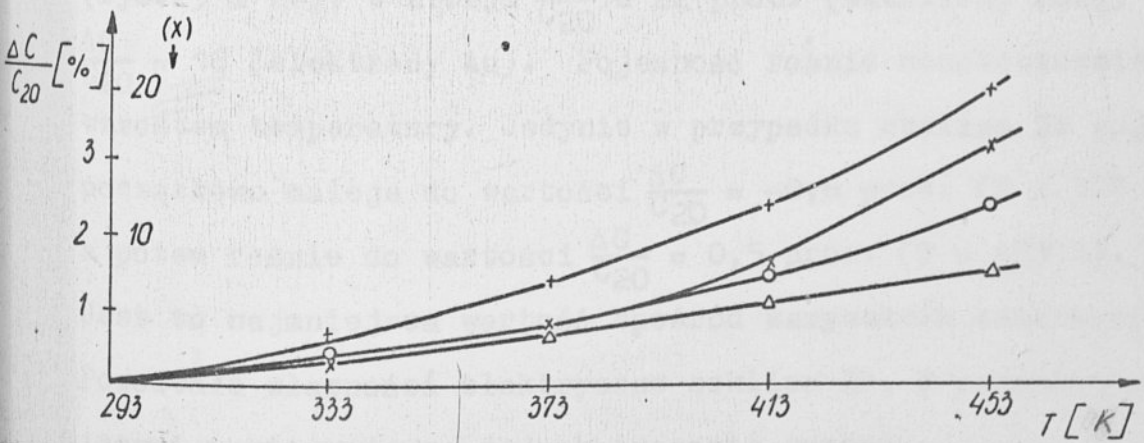
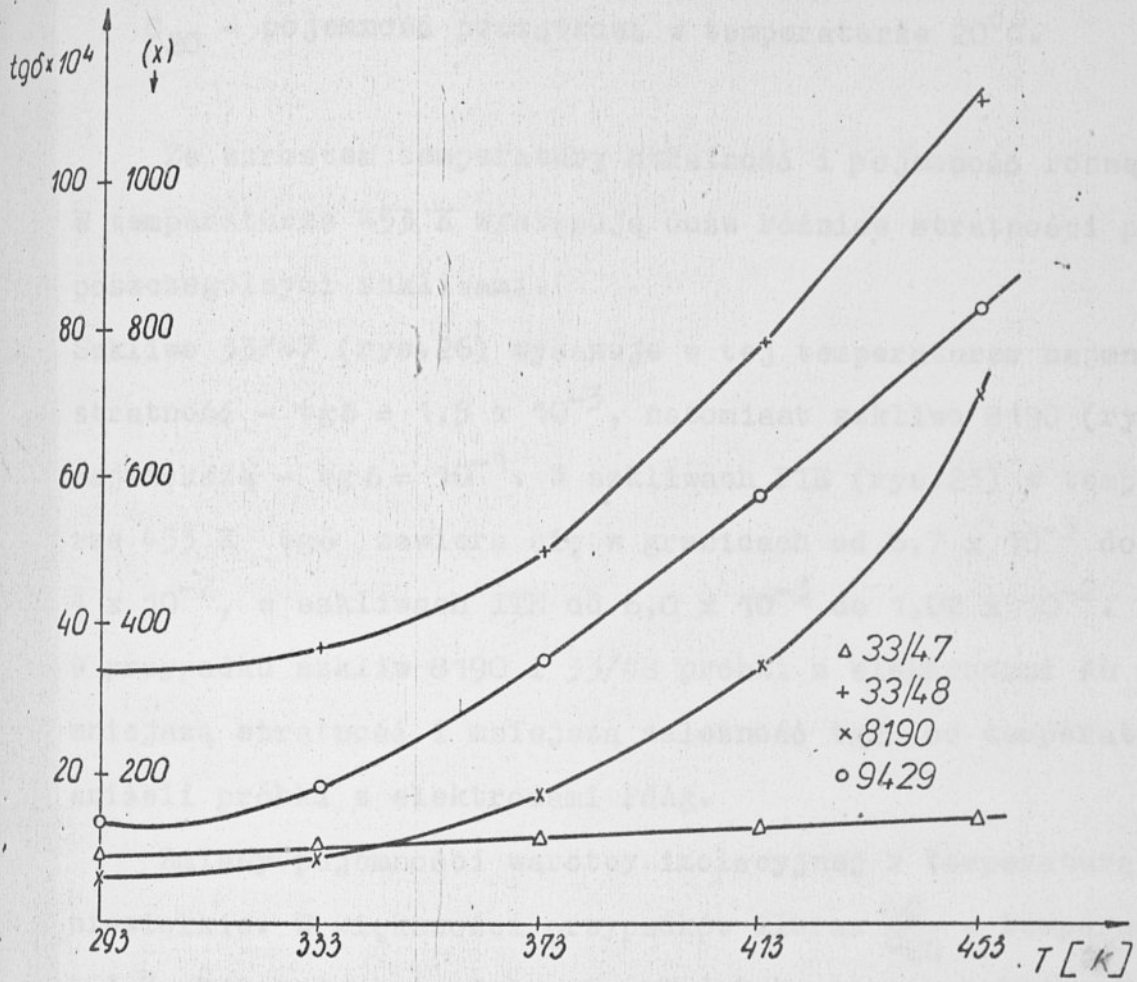
Rys. 23. Zmiany pojemności i stratności struktur grubowarstwowych w funkcji temperatury. Warstwy izolacyjne wykonane z past ITE. Elektrody PdAg.



Rys. 24. Zmiany pojemności i stratności struktur grubowarstwowych w funkcji temperatury. Warstwy izolacyjne wykonane z past PIE. Elektrody PdAg /2b, 5''N/, Au /5''/.



Rys. 25. Zmiany pojemności i stratności struktur grubowarstwowych w funkcji temperatury. Warstwy izolacyjne wykonane z past firm Du Pont i Engelhard. Elektrody PdAg.



Rys. 26. Zmiany pojemności i stratności struktur grubowarstwowych w funkcji temperatury. Warstwy izolacyjne wykonane z past firm Du Pont i Engelhard. Elektrody Au.

C_T - pojemność w temperaturze T

C_{20} - pojemność początkowa w temperaturze 20°C.

Ze wzrostem temperatury stratność i pojemność rosną.

W temperaturze 453 K występują duże różnice stratności pomiędzy poszczególnymi szklivami.

Szklivo 33/47 (rys.26) wykazuje w tej temperaturze najmniejszą stratność - $\text{tg} \delta = 1,5 \times 10^{-3}$, natomiast szklivo 8190 (rys.25) największą - $\text{tg} \delta = 10^{-1}$. W szklivach PIE (rys.23) w temperaturze 453 K $\text{tg} \delta$ zawiera się w granicach od $6,7 \times 10^{-3}$ do 4×10^{-2} , w szklivach ITE od $6,0 \times 10^{-3}$ do $1,02 \times 10^{-2}$.

W przypadku szkliv 8190 i 33/48 próbki z elektrodami Au mają mniejszą stratność i mniejszą zależność $\text{tg} \delta$ od temperatury, aniżeli próbki z elektrodami PdAg.

Zmiany pojemności warstwy izolacyjnej z temperaturą są niewielkie. W większości przypadków iloraz $\frac{\Delta C}{C_{20}}$ w temperaturze 453 K jest mniejszy od 4 proc. Wyjątek stanowi szklivo 8190 (rys.25 i 26), w którym $\frac{\Delta C}{C_{20}} = 22$ proc. (elektrody PdAg) i $\frac{\Delta C}{C_{20}} = 16$ (elektrody Au). Pojemność rośnie monotonicznie ze wzrostem temperatury. Jedynie w przypadku szkliva 2b pojemność początkowo maleje do wartości $\frac{\Delta C}{C_{20}} = -0,6$ proc. (T = 373 K), a potem rośnie do wartości $\frac{\Delta C}{C_{20}} = 0,5$ proc. (T = 453 K). Jest to najmniejsza wartość spośród wszystkich zmierzonych. Pozostałe własności elektryczne szkliva 2b, w porównaniu z innymi szklivami, są jednak znacznie gorsze. Podsumowując wyniki pomiarów temperaturowych można stwierdzić, że szkliva firm zachodnich oraz opracowane w PIE i ITE mają porównywalne własności elektryczne.

8.4 Parametry elektryczne wielokrotnie wypalanej warstwy izolacyjnej.

Biorąc pod uwagę zastosowanie badanych past w układach wielowarstwowych zmierzono zmiany parametrów elektrycznych warstwy izolacyjnej i konduktywnej spowodowane kolejnymi wypałami. Badano pasty izolacyjne 5"N PIE i 7 ITE oraz pasty konduktywne PdAg 8363 DP. Próbki wypalano w typowy sposób (rozd.3) w temperaturze 830°C (warstwy 5"N) i 800°C (warstwy 7).

Mierzono stratność i pojemność kondensatora z warstwą izolacyjną mostkiem BM 484 (rozd.8.1). Ponadto określono zmiany rezystancji ścieżek konduktywnych o długości 100 kwadratów (rys.1 test I).

Każdorazowo mierzono próbki o liczności 20 sztuk.

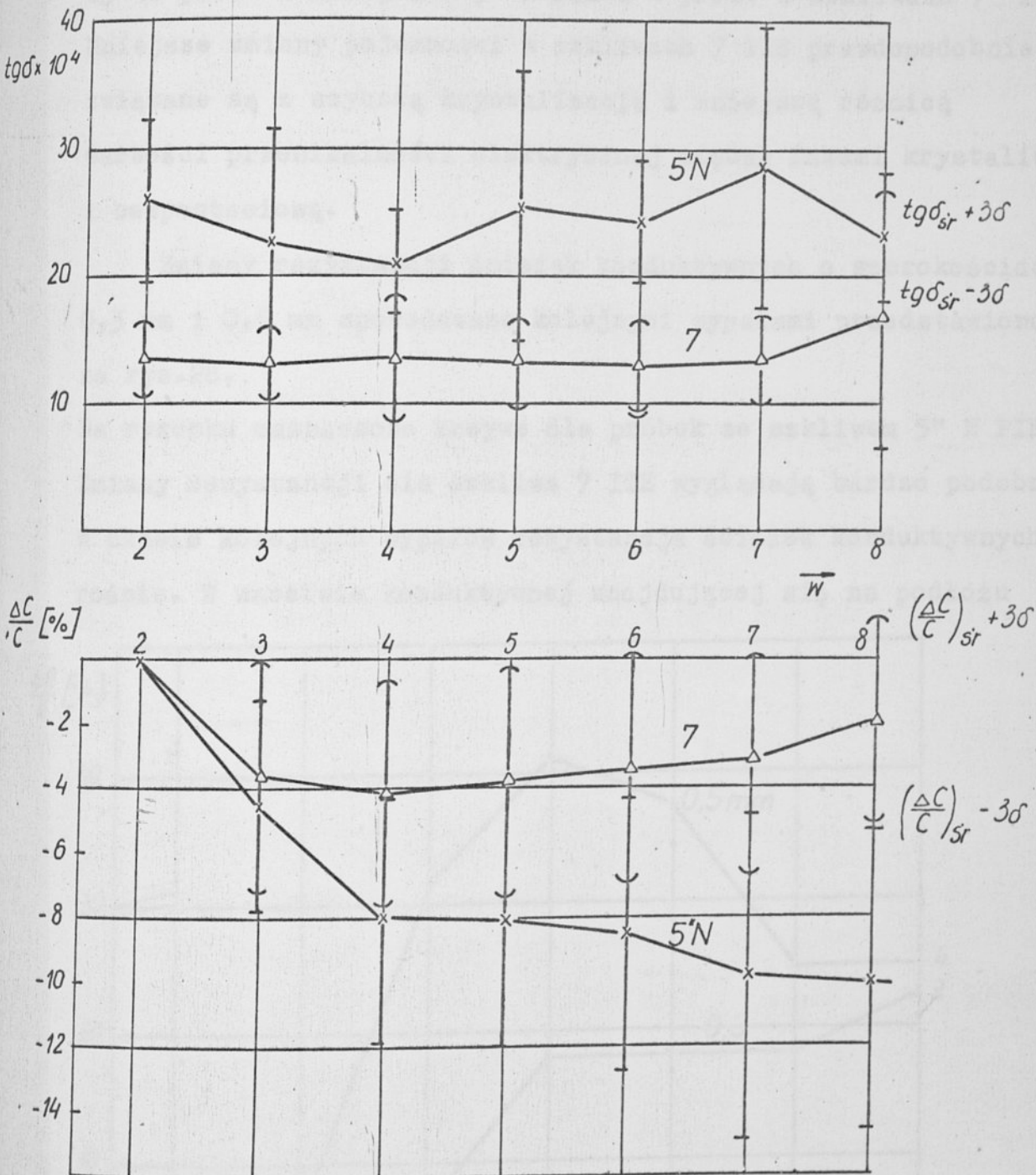
Na rys.27 przedstawiono zależności $\text{tg}\delta = f(W)$ i $\frac{\Delta C}{C_0} = f(W)$, gdzie:

W = ilość wypałów warstwy dielektrycznej

C_0 - pojemność badanego kondensatora przed testem (tzn. po dwukrotnym wypaleniu warstwy dielektrycznej - 1° wypał warstwy izolacyjnej, 2° - wypał górnej elektrody).

$\Delta C = C_w - C_0$ (C_w - pojemność po W wypałach)

Stratność warstwy izolacyjnej w niewielkim stopniu zależała od kolejnych wypałów. $\text{Tg}\delta$ warstwy 5"N PIE zawierał się w granicach $20 - 30 \cdot 10^{-4}$, a warstwy 7 ITE w granicach $13 - 18 \cdot 10^{-4}$. Pojemność układu testowego po kolejnych wypałach malała. Było to spowodowane wzrostem stopnia krystalizacji. Fazy krystaliczne mają mniejszą przenikalność elektryczną od



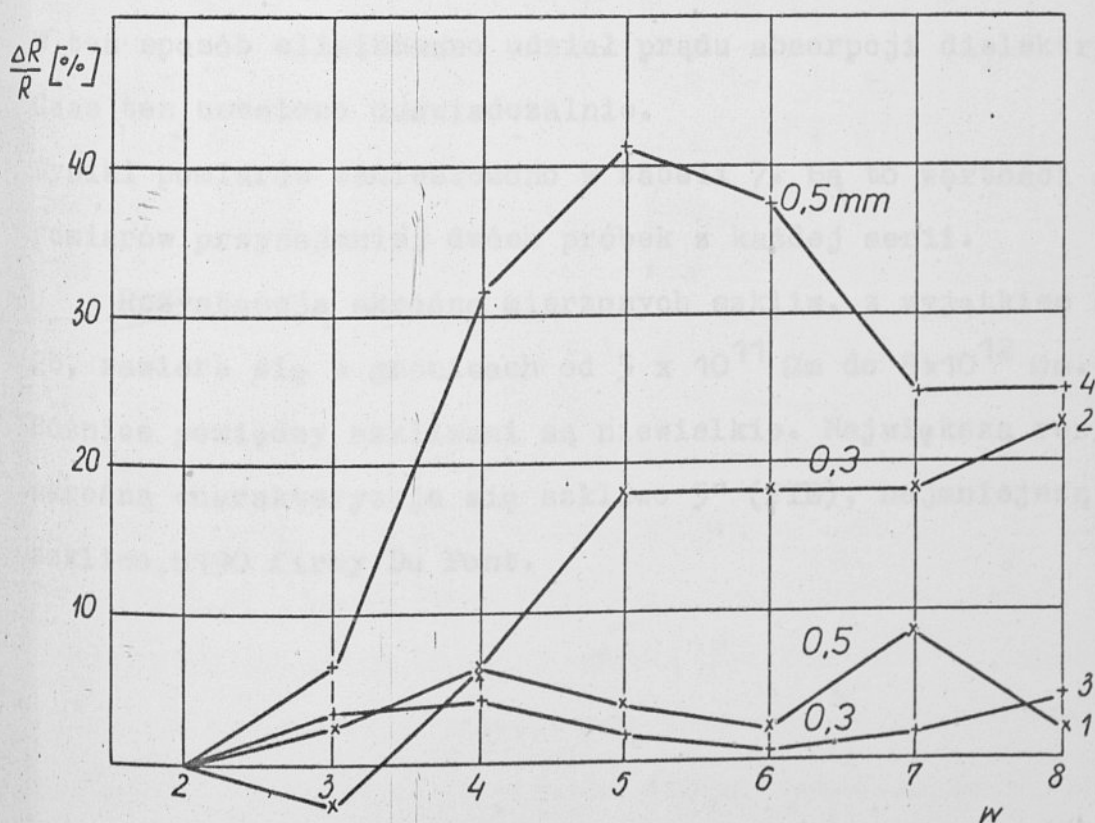
Rys. 27. Zmiany pojemności i stratności warstwy izolacyjnej w funkcji ilości wypałów /W/.

bezpostaciowych. Największe zmiany pojemności wystąpiły w czasie pierwszych wypałów.

Maksymalne wartości względnych zmian pojemności nie przekraczały 10 proc. w szklivach 5" N PIE i 4 proc. w szklivach 7 ITE. Mniejsze zmiany pojemności w szklivach 7 ITE prawdopodobnie związane są z szybszą krystalizacją i mniejszą różnicą wartości przenikalności elektrycznej między fazami krystaliczną i bezpostaciową.

Zmiany rezystancji ścieżek konduktywnych o szerokościach 0,3 mm i 0,5 mm spowodowane kolejnymi wypałami przedstawiono na rys.28.

Na rysunku zaznaczono krzywe dla próbek ze szklivem 5" N PIE. Zmiany rezystancji dla szkliwa 7 ITE wyglądają bardzo podobnie. W czasie kolejnych wypałów rezystancja ścieżek konduktywnych rośnie. W warstwie konduktywnej znajdującej się na podłożu



Rys. 28. Zmiany rezystancji ścieżek konduktywnych w funkcji ilości wypałów /1,3 - ścieżki na podłożu; 2,4 - na szklivie /.

zmiany są mniejsze niż w warstwie na szklivię. Względne zmiany rezystancji ścieżki konduktywnej związanej z podłożem są mniejsze niż 8 proc., a ze szklivem mniejsze niż 42 proc. Ścieżka konduktywna na podłożu jest chroniona warstwą szkliwa, ścieżka górna w czasie kolejnych wypałów ulega utlenieniu i jej rezystancja rośnie.

8.5 Pomiar rezystancji skrośnej.

Rezystancję skrośną warstwy izolacyjnej mierzono elektrometrem typu Vibron Electrometr Model 33 C pomiędzy dwiema krzyżującymi się ścieżkami konduktywnymi o szerokości 0,5 mm (rys.1 test I E).

Do próbek przykładano napięcie stałe równe 100 V. Pomiar wykonywano po 20 minutach od chwili przyłożenia napięcia do próbki. W ten sposób eliminowano udział prądu absorpcji dielektrycznej. Czas ten ustalono doświadczalnie.

Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 7. Są to wartości średnie pomiarów przynajmniej dwóch próbek z każdej serii.

Rezystancja skrośna mierzonych szkliw, z wyjątkiem szkliwa 2b, zawiera się w granicach od $5 \times 10^{11} \Omega$ do $8 \times 10^{12} \Omega$. Różnice pomiędzy szkliwami są niewielkie. Największą rezystancją skrośną charakteryzuje się szkliwo 5" (PIE), najmniejszą szkliwo 8190 firmy Du Pont.

Tabela 7

Wyniki pomiarów rezystancji skrośnej

Lp.	Szklivo	Materiał elektrod	R [Ω]	ρ_V [Ωm]
1	33/47	PdAg	2×10^{14}	3×10^{12}
2	33/47	Au	5×10^{14}	5×10^{12}
3	33/48	PdAg	2×10^{14}	2×10^{12}
4	33/48	Au	2×10^{14}	2×10^{12}
5	8190	PdAg	7×10^{13}	5×10^{11}
6	8190	Au	2×10^{14}	2×10^{12}
7	9429	PdAg	2×10^{14}	1×10^{12}
8	9429	Au	1×10^{14}	8×10^{11}
9	5"	PdAg	$1,6 \times 10^{15}$	8×10^{12}
10	5"Ñ	PdAg	1×10^{14}	7×10^{11}
11	5"	Au	2×10^{14}	1×10^{12}
12	2b	PdAg	7×10^{12}	4×10^{10}
13	6	PdAg	4×10^{14}	$1,4 \times 10^{12}$
14	7	PdAg	2×10^{14}	$1,3 \times 10^{12}$

8.6 Pomiar rezystancji ścieżek konduktywnych.

Zmierzono rezystancję ścieżek konduktywnych o szerokości 0,3 i 0,5 mm (rys.1 test I B) i długości 100 kwadratów. Do pomiaru rezystancji używano mostka Wheatstone'a typ MW-4. Mierzono rezystancję ścieżek konduktywnych naniesionych na podłoże i na szklivo. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 8. Dla każdego z rozkładów rezystancji wyznaczono wariancję i współczynnik zmienności.

Wyniki pomiarów rezystancji ścieżek konduktywnych

Lp.	Szkli- wo	Materiał elektrod	Ścieżka na podło- żu szer. 0,3 mm			Ścieżka na szkli- wie szer. 0,3 mm			Ścieżka na pod- łożu szer. 0,5 mm			Ścieżka na szkli- wie szer. 0,5 mm			Li- czność próbki n
			$R_{\text{śr}}$	s^2	v	$R_{\text{śr}}$	s^2	v	$R_{\text{śr}}$	s^2	v	$R_{\text{śr}}$	s^2	v	
			[Ω]	[Ω^2]	[%]	[Ω]	[Ω^2]	[%]	[Ω]	[Ω^2]	[%]	[Ω]	[Ω^2]	[%]	
1.	33/47	PdAg	-	-	-	11,0	1,27	10,2	11,7	0,53	6,2	15,9	1,21	6,9	20
2.	33/47	Au	0,95	0,0006	2,6	0,71	0,0011	4,8	1,09	0,0007	2,5	0,94	0,0003	1,9	20
3.	33/48	PdAg	13,9	3,77	13,9	11,5	0,52	6,3	12,0	0,31	4,6	15,8	0,33	3,6	20
4.	33/48	Au	0,97	0,0005	2,4	0,76	0,0007	3,5	1,12	0,0004	1,8	0,98	0,0008	2,9	20
5.	8190	PdAg	11,9	0,24	4,1	3,5	0,007	2,5	12,1	0,31	4,6	6,2	0,37	9,8	6
6.	8190	Au	0,93	0,0006	2,6	0,4	-	-	1,05	0,0012	3,2	0,48	0,0005	4,9	6
7.	9429	PdAg	18,4	73,84	46,8	12,8	5,97	19,1	45,9	321	39,1	21,2	38,8	29,4	20
8.	9429	Au	0,64	-	-	0,66	-	-	0,66	-	-	0,81	-	-	2
9.	5"	PdAg	19,3	6,509	13,2	3,26	0,171	12,7	18,5	20,5	24,5	5,4	0,448	11,8	20
10.	5"N	PdAg	15,8	2,43	9,9	15,4	4,46	13,7	16,6	1,27	6,8	21,2	4,22	9,7	8
11.	5"	Au	0,63	0,0672	10,6	0,63	0,0917	14,6	0,66	0,0008	4,5	0,80	0,0021	5,7	11
12.	2b	PdAg	17,3	69,34	48,2	93,9	729,8	28,7	47,8	1073,4	68,5	121,6	724,13	22,1	13
13.	6	PdAg	13,3	2,87	12,7	2,01	0,041	10,1	11,8	2,19	12,5	2,9	0,0483	7,6	8
14.	7	PdAg	7,8	0,285	6,8	6,29	0,595	12,2	8,0	0,115	4,2	8,5	14,9	45,5	20

$R_{\text{śr}} = E(x)$ średnia rezystancja ścieżki konduktywnej o dług. 100 kwadratów

$s^2 = \text{wariancja}$ $s^2 = [E(x) - E(x)^2] \cdot \frac{n}{n-1}$

v = współczynnik zmienności $v = \frac{s}{R_{\text{śr}}} \cdot 100$ [proc.]

Warstwy konduktywne Au mają lepsze własności od warstw PdAg. Wartość rezystancji na kwadrat ścieżek Au zawiera się w granicach od $4 \times 10^{-3} \Omega/\square$ do $1,1 \times 10^{-2} \Omega/\square$, ścieżek PdAg $2 \times 10^{-2} \Omega/\square$ do $1,2 \Omega/\square$. Proces wytwarzania ścieżek Au jest bardziej powtarzalny. Współczynnik zmienności kształtuje się w granicach od 1,8 proc. do 14,6 proc. (ścieżki Au) i od 2,5 proc. do 68,5 proc. (ścieżki PdAg).

Rezystywność ścieżek o szerokości 0,5 mm jest większa od rezystywności ścieżek o szer. 0,3 mm. Powodem tego jest niedokładne odtworzenie konturów w czasie drukowania. Występuje tu poszerzenie ścieżki 0,3 mm w stosunku do założonej szerokości. Powtarzalność procesu wytwarzania ścieżek o szer. 0,5 mm jest lepsza. Widać to przy porównywaniu odpowiednich współczynników zmienności.

Warstwy konduktywne wytworzone na szklivach 8190, 5" i 6 mają mniejsze rezystywności od warstw naniesionych na podłoże. Pozostałe szkliva nie wpływają wyraźnie na rezystywność tych warstw.

Próbki z past izolacyjnych firm zachodnich, PIE (z wyjątkiem pasty 2b) oraz ITE mają porównywalne parametry warstw konduktywnych. Dla ścieżek konduktywnych PdAg w układach z pastami firm zachodnich rezystancja na kwadrat R_{\square} wynosi $3,5 \times 10^{-2} - 0,45 \Omega/\square$, współczynnik zmienności v jest równy 2,5 - 46,8 proc. W układach z pastami PIE (bez 2b) $R_{\square} = 2 \times 10^{-2} - 0,12 \Omega/\square$, $v = 6,8 - 24,5$ proc., z pastami ITE $R_{\square} = 3 \times 10^{-2} - 0,21 \Omega/\square$, $v = 4,2 - 45,5$ proc.

8.7 Badania starzeniowe.

Badania starzeniowe wykonano w warunkach stosowanych przez firmę Du Pont [64]. Próbki umieszczano w suszarce w temperaturze 358 K (85°C). Do elektrod badanych kondensatorów (rys.1 test I A) przykładano napięcie stałe 112 V. Pojemność i stratność mierzono w stałej temperaturze mostkiem BM 484 przy częstotliwości pomiarowej $f = 1592$ Hz. Wyniki pomiarów szkliv PIE i ITE przedstawiono na rys.29. Zaznaczono średnie w artości próbek o liczności 10 sztuk. Wykreślono zależności $\frac{C_t - C_0}{C_0} = f(t)$ i $\text{tg}\delta = f(t)$ gdzie:

t - czas trwania próby

C_t - pojemność w chwili t

C_0 - pojemność początkowa

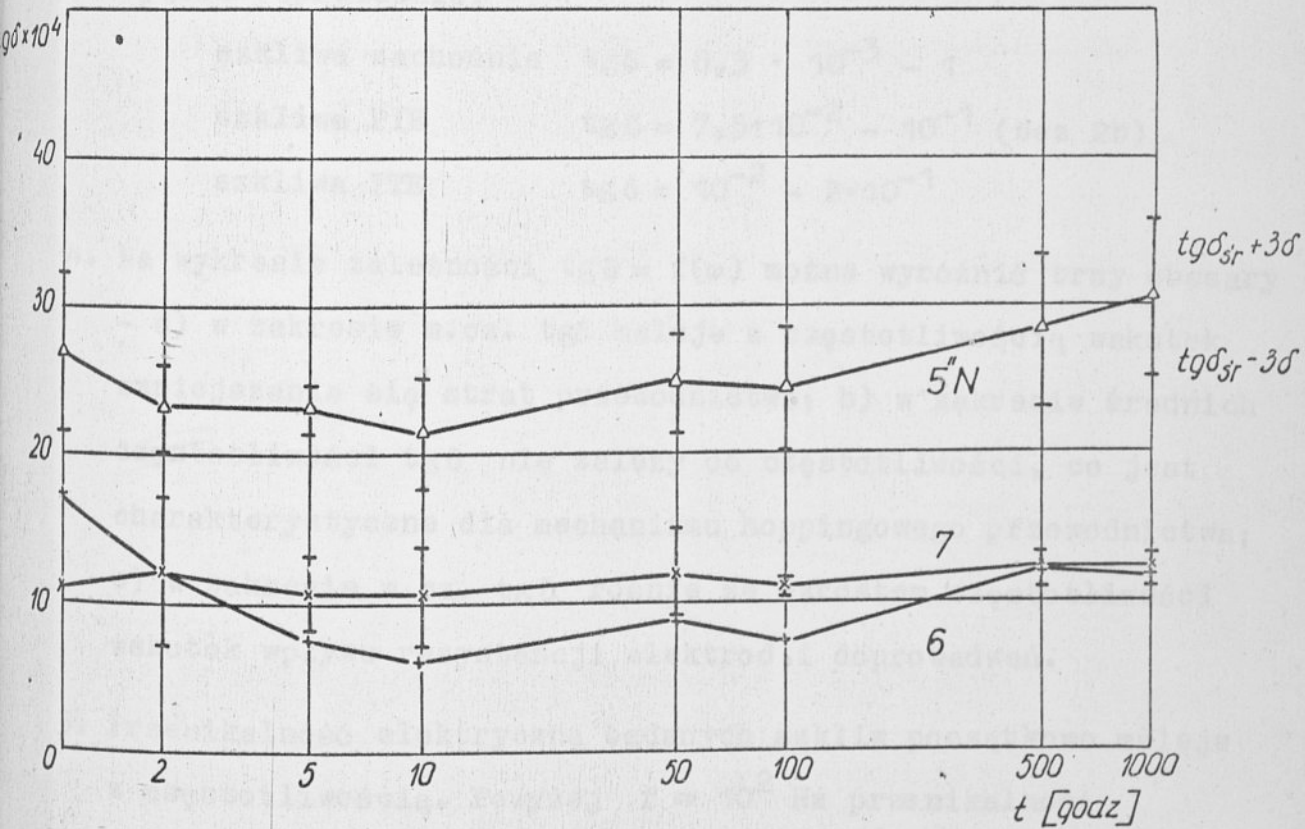
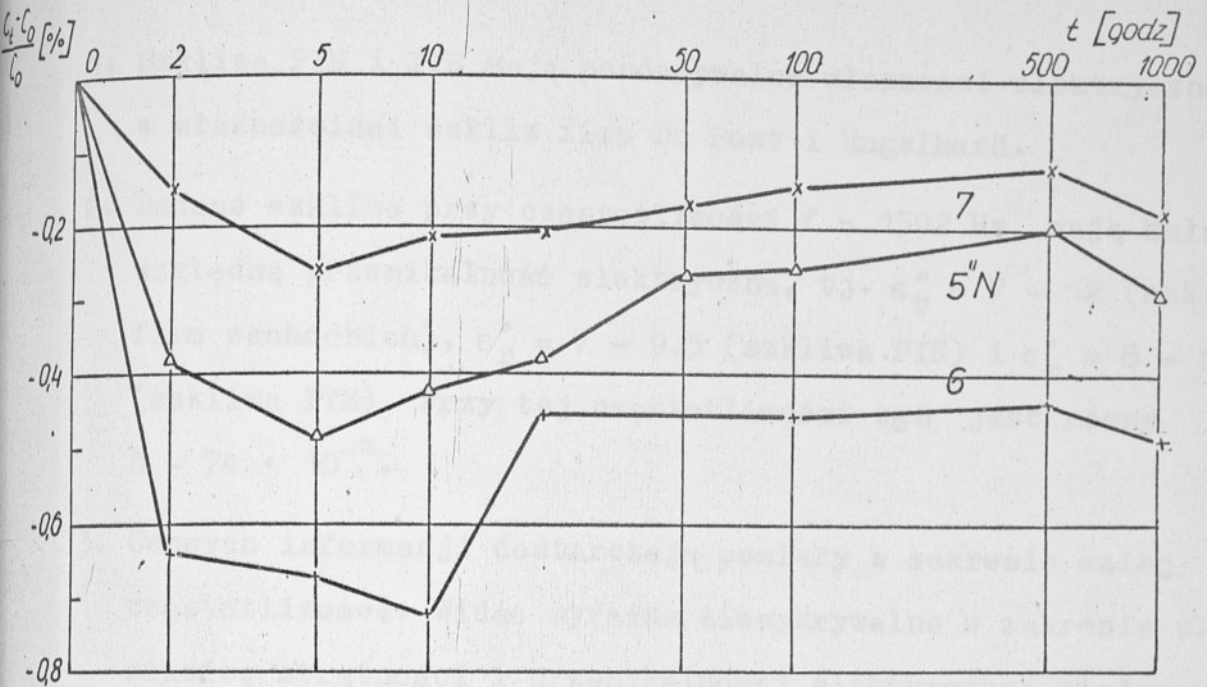
W czasie prób pojemność początkowo maleje (do $t \approx 10$ godz.), a potem ustala się i zmiany są niewielkie. W szklivach PIE i ITE zmiany pojemności $\left| \frac{C_t - C_0}{C_0} \right|$ nie przekraczają + 0,75 proc. (rys.29). W szklivach firm zachodnich zmiany pojemności $\frac{C_t - C_0}{C_0}$ zawierają się w granicach $\pm 0,1$ proc. [64].

W czasie starzenia zmiany stratności są niewielkie, podobne we wszystkich badanych szklivach.

8.8 Porównanie własności elektrycznych struktur wykonanych z różnych past.

W rozdziale 8 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów elektrycznych badanych układów testowych.

Z przeprowadzonych pomiarów można wyciągnąć następujące wnioski:



Rys. 29. Pomiarzy starzeniowe. / C_t - pojemność po czasie t , C_0 - pojemność początkowa./.

1. Szkliva PIE i ITE mają porównywalne własności elektryczne z własnościami szkliv firm Du Pont i Engelhard.
2. Badane szkliva przy częstotliwości $f = 1592$ Hz, mają małą względną przenikalność elektryczną, tj. $\epsilon'_r = 7 - 12$ (szkliva firm zachodnich), $\epsilon'_r = 7 - 9,5$ (szkliva PIE) i $\epsilon'_r = 8 - 11,5$ (szkliva ITE). Przy tej częstotliwości $\text{tg}\delta$ jest równy $8 - 74 \cdot 10^{-4}$.
3. Cennych informacji dostarczają pomiary w zakresie małej częstotliwości. Widać wyraźne, niewykrywalne w zakresie w.cz., różnice stratności i przenikalności elektrycznej między poszczególnymi szklivami. Przy częstotliwości 10^{-2} Hz $\text{tg}\delta$ wynosi odpowiednio:

szkliva zachodnie	$\text{tg}\delta = 8,3 \cdot 10^{-3} - 1$
szkliva PIE	$\text{tg}\delta = 7,5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ (bez 2b)
szkliva ITE	$\text{tg}\delta = 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$
4. Na wykresie zależności $\text{tg}\delta = f(\omega)$ można wyróżnić trzy obszary - a) w zakresie m.cz. $\text{tg}\delta$ maleje z częstotliwością wskutek zmniejszania się strat przewodnictwa; b) w zakresie średnich częstotliwości $\text{tg}\delta$ nie zależy od częstotliwości, co jest charakterystyczne dla mechanizmu hoppingowego przewodnictwa; c) w zakresie w.cz. $\text{tg}\delta$ rośnie ze wzrostem częstotliwości wskutek wpływu rezystancji elektrod i doprowadzeń.
5. Przenikalność elektryczna badanych szkliv początkowo maleje z częstotliwością. Powyżej $f \approx 10^2$ Hz przenikalność praktycznie ma wartość stałą.
6. Ze wzrostem temperatury stratność i przenikalność elektryczna rosną.

7. W temperaturze 453 K występują duże różnice stratności pomiędzy szklivami:

szkliwa zachodnie $\operatorname{tg} \delta = 1,5 \cdot 10^{-3} - 10^{-1}$

szkliwa PIE $\operatorname{tg} \delta = 6,7 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$

szkliwa ITE $\operatorname{tg} \delta = 6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$

8. Zmiany pojemności z temperaturą są nieznaczne. W temp. 453 K $\frac{\Delta C}{C_{20}} \leq 4$ proc. (z wyjątkiem szkliwa 8190, w którym

$$\frac{\Delta C}{C_{20}} = 22 \text{ proc.})$$

9. Wielokrotne wypalanie warstwy izolacyjnej powoduje niewielkie zmiany stratności [$\operatorname{tg} \delta = 2 - 3 \cdot 10^{-3}$ w szkliwie 5"N, $\operatorname{tg} \delta = 13 - 18 \cdot 10^{-4}$ w szkliwie 7], nieznaczne zmniejszanie przenikalności elektrycznej ($|\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0}| \leq 10$ proc. dla 5"N i $|\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0}| \leq 4$ proc. dla 7) oraz wzrost rezystancji ścieżek kondukcyjnych. Zmiany rezystancji warstwy kondukcyjnej na podłożu ($\frac{\Delta R}{R} \leq 8$ proc.), chronionej przed utlenianiem warstwą szkliwa, są mniejsze od zmian rezystancji warstwy na szkliwie ($\frac{\Delta R}{R} \leq 42$ proc.).

10. Rezystancja skrośna badanych warstw dielektrycznych (z wyjątkiem 2b) zawiera się w granicach $\rho_v = 5 \cdot 10^{11} \Omega \text{m} - 8 \cdot 10^{12} \Omega \text{m}$. ($U_{\text{m}} = 100 \text{ V}$)

11. Rezystancja powierzchniowa ścieżek kondukcyjnych:

$$\text{Au} : 4 \cdot 10^{-3} \frac{\Omega}{\square} - 1,1 \cdot 10^{-2} \frac{\Omega}{\square}$$

$$\text{PdAg} : 2 \cdot 10^{-2} \frac{\Omega}{\square} - 1,2 \frac{\Omega}{\square}$$

Pasty kondukcyjne Au są lepsze od past PdAg. Mają większą

konduktywność elektryczną oraz pozwalają na uzyskanie lepszej powtarzalności procesu wytwarzania ścieżek konduktywnych (wyraźnie wskazuje na to obliczony współczynnik zmienności v).

12. Stabilność elektryczna badanych układów testowych jest bardzo dobra.

9. MECHANIZMY PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO I UKŁADY ZASTĘPCZE STRUKTUR METAL-IZOLATOR-METAL

W rozdziale 8 przedstawiono wyniki pomiarów elektrycznych struktur metal-izolator-metal.

Analizując zależności $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ i $\epsilon'_r = f(\omega)$ struktur wykonanych z past PIE i ITE można zaobserwować trzy charakterystyczne zakresy częstotliwości:

zakres A od 3×10^{-3} Hz do $10 - 10^2$ Hz, w którym

ϵ'_r i $\operatorname{tg} \delta$ maleją ze wzrostem częstotliwości

zakres B od $10 - 10^2$ Hz do około 10^5 Hz, gdzie

ϵ'_r i $\operatorname{tg} \delta$ nie zależą od częstotliwości

zakres C powyżej 10^5 Hz, w którym ϵ'_r nie zależy od

częstotliwości, natomiast $\operatorname{tg} \delta$ rośnie ze wzrostem częstotliwości.

W zakresie A, najmniejszych częstotliwości pomiarowych, występują straty typu przewodnościowego związane z przewodnością prądu stałego. Straty te spowodowane są migracją jonów modyfikujących strukturę, a ich cechą charakterystyczną jest następująca zależność [65]:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega RC} \quad (1)$$

W zakresie większych częstotliwości, począwszy od 50 - 100 Hz, w temperaturze pokojowej, straty te można pominąć w porównaniu ze stratami pochodzącymi od różnych mechanizmów polaryzacji [66].

W zakresie A mogą również występować polaryzacje ładunku

przestrzennego i powierzchniowego związane z gromadzeniem się ładunku na granicach różnych faz krystalicznych.

W zakresie C częstotliwości pomiarowych na wynik pomiaru $\text{tg}\delta$ istotny wpływ mają rezystancje elektrod i wyprowadzeń mierzonego kondensatora (patrz dodatek). Po uwzględnieniu wpływu tych rezystancji otrzymuje się identyczne charakterystyki $\text{tg}\delta = f(\omega)$ i $\epsilon'_r = f(\omega)$ jak w zakresie B.

W całym zakresie częstotliwości pomiarowych występuje mechanizm hoppingowy (przeskokowy) przewodnictwa. W zakresie A straty typu przewodnościowego są znacznie większe od strat związanych z mechanizmem hoppingowym i dlatego nie obserwuje się typowych dla hoppingu zależności.

Istota mechanizmu hoppingowego polega na tym, że pod wpływem pola elektrycznego nośniki przeskakują pomiędzy zlokalizowanymi stanami (jest to tunelowanie wspomagane czynnikiem fononowym). W wyniku tych przeskoków otrzymuje się typową zależność [67]:

$$\sigma \sim \omega^n \quad (2)$$

gdzie σ - konduktywność

$$0.5 < n < 1 \quad - \text{ stała.}$$

Po raz pierwszy mechanizm ten wykryto w skompensowanym krzemie [68], gdzie współczynnik n wynosił 0.8.

Warunkiem wystąpienia w materiale przewodnictwa hoppingowego jest spełnienie nierówności [69]:

$$q \xi R \ll kT \quad (3)$$

gdzie ξ - natężenie pola elektrycznego
 R - średnia odległość przeskoku.

Można wyróżnić następujące cechy charakterystyczne przewodnictwa hoppingowego [70]:

- a) mała energia aktywacji, dużo mniejsza od energii jonizacji centrów donorowych lub akceptorowych
- b) bardzo mały spadek polaryzowalności obserwowany przy wzroście częstotliwości
- c) monotoniczny wzrost konduktywności prądu zmiennego ze wzrostem częstotliwości, określony wzorem [71]:

$$\sigma = \epsilon_r'' \Lambda(T) \cdot \omega^n \quad (4)$$

$$0 < n < 1 \quad (\text{przeważnie } 0.6 < n < 0.95)$$

$\Lambda(T)$ - stała w niewielkim stopniu zależna od T

ϵ_r'' - część urojona względnej przenikalności elektrycznej

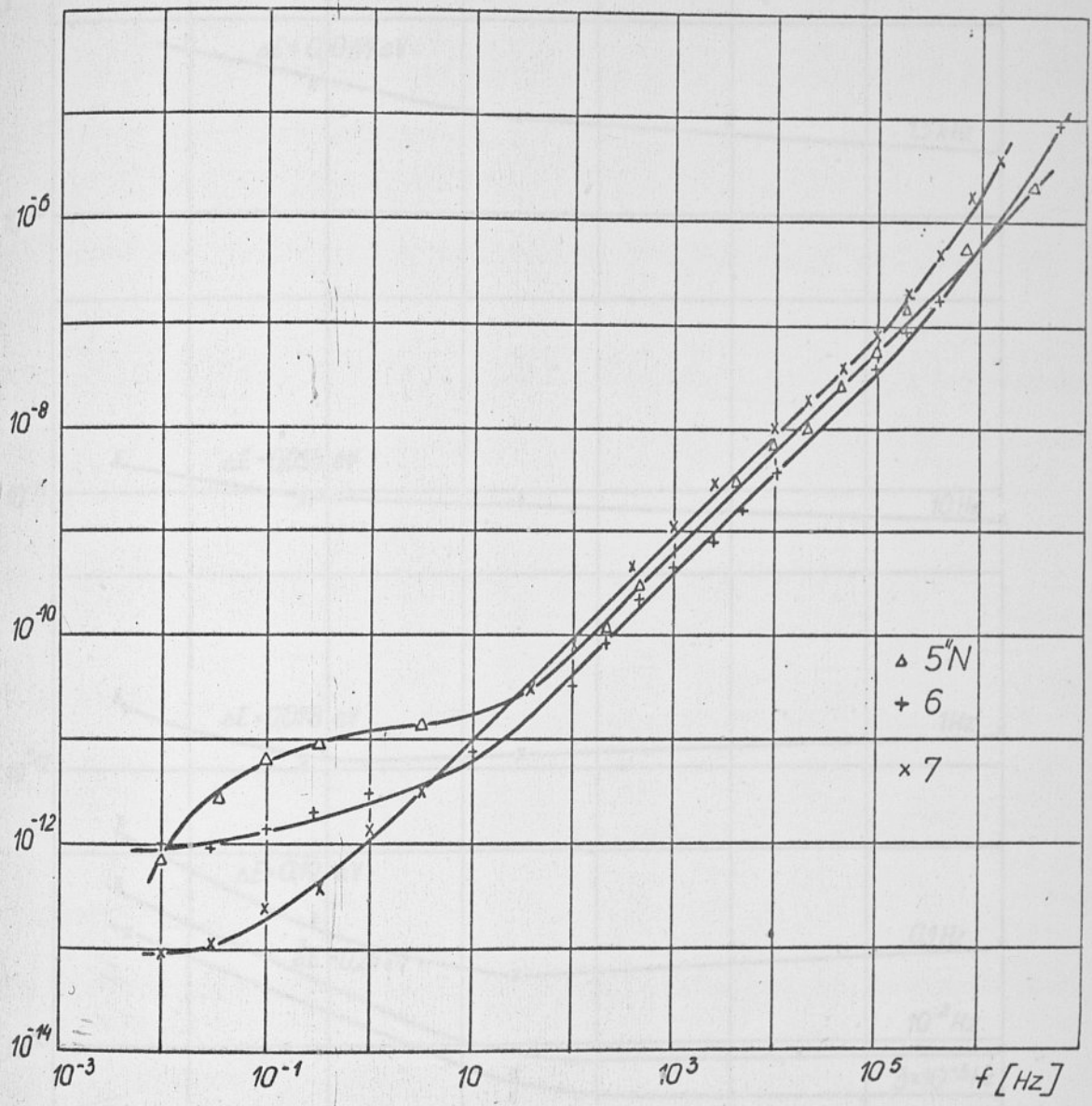
W szerokim zakresie częstotliwości obserwuje się eksperymentalnie następującą zależność

$$\epsilon_r'' = \Lambda(T) \cdot \omega^{n-1} \quad (5)$$

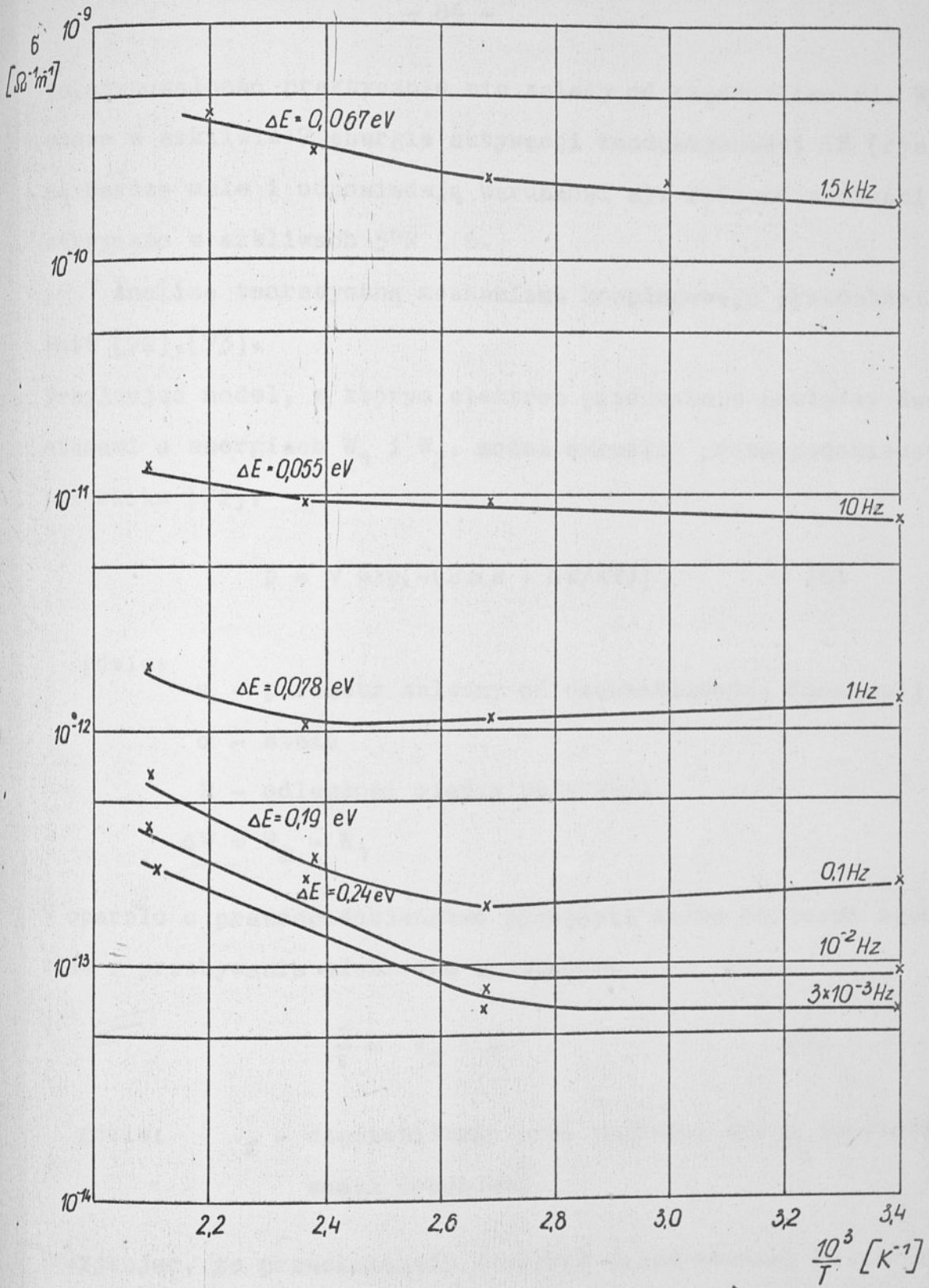
Małą zależność ϵ_r'' od częstotliwości można wyjaśnić przeskokami zlokalizowanych ładunków w przypadkowym układzie centrów dających odpowiedni rozkład czasów przeskoków. Przyjmując odpowiednio duży rozkład odległości między położeniami o różnych energiach względnych, można otrzymać częstotliwościową zależność wyrażoną wzorem (5).

Mierzone struktury grubowarstwowe wykazują w obszarze B częstotliwości, podanej wyżej, charakterystyczne cechy przewodnictwa hoppingowego. Konduktywność jest monotoniczną funkcją częstotliwości (rys.30) określoną wzorem (4) z parametrem $n \approx 1$.

δ [$\Omega \cdot m^{-1}$]



Rys. 30. Zmiany konduktywności struktur grubowarstwowych w funkcji częstotliwości.



Rys. 31. Zmiany konduktywności struktur grubowarstwowych w funkcji odwrotności temperatury /warstwa izolacyjna 7/.

Polaryzowalność praktycznie nie zależy od częstotliwości. Wyznaczone w szklowie 7 energie aktywacji konduktywności ΔE (rys. 31) są bardzo małe i odpowiadają warunkowi a). Podobne wartości ΔE otrzymano w szklivach 5" N i 6.

Analizę teoretyczną mechanizmu hoppingowego przedstawił Mott [72],[73].

Przyjmując model, w którym elektron przeskakuje pomiędzy dwoma stanami o energiach W_1 i W_2 , można określić prawdopodobieństwo przeskoku [72]:

$$p = v \exp[-(2\alpha R + \Delta W/kT)] \quad (6)$$

gdzie:

v - parametr zależny od częstotliwości fononowej

α - stała

R - odległość między pułapkami

$$\Delta W = W_2 - W_1$$

W oparciu o prawdopodobieństwo przejścia można obliczyć średni czas τ przebywania elektronu w pułapce:

$$\frac{1}{\tau} = v_f \cdot p \quad (7)$$

gdzie: v_f - częstotliwość prób wyjścia, równa częstotliwości fononowej

Przyjmując, że przeskakujący pomiędzy dwoma stanami elektron wytwarza drgający dipol można, w oparciu o teorię Debye'a, napisać wyrażenie na przewodność [73]:

$$\sigma(\omega) = \frac{nD^2}{3kT} \frac{1}{1+\exp(\Delta W/kT)} \cdot \frac{\omega^2 \tau}{1+\omega^2 \tau^2} \quad (8)$$

gdzie:

n - ilość stanów w jednostce objętości

D - moment dipolowy

$\Delta W = W_1 - W_2$ gdzie W_1, W_2 - energie dipola w poszczególnych położeniach.

Przyjmując $N(W)dW$ jako gęstość par o różnicy ΔW w przedziale dW i całkując po ΔW otrzymamy [73]:

$$\sigma(\omega) = \frac{0.2 nN(W) \cdot D^2 \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9)$$

Przy przejściu elektronu nad barierą o wysokości U prawdopodobieństwo przejścia będzie równe:

$$p = \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

a średni czas τ przeskoku z jednego położenia w drugie

$$\frac{1}{\tau} = v_f \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

Przy założeniu, że $B(U)dU$ jest ilością barier o wysokości od U do $U+dU$ oraz, że $B(U)$ jest stałe, otrzymujemy [73]:

$$\sigma(\omega) \approx 0.3 n \cdot N(W) \cdot B(U) D^2 kT \omega \quad (10)$$

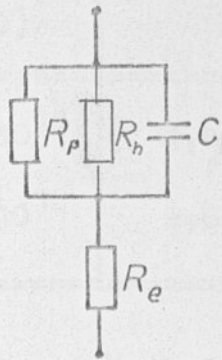
Podany wyżej wzór daje w przybliżeniu liniową zależność konduktywności od częstotliwości i temperatury.

Układy zastępcze struktur m-i-m z warstwą izolacyjną ze szkła 6 i 7 (ITE)

Na rys.19 przedstawiono zależności $\epsilon_r' = f(\omega)$ i $\text{tg } \delta = f(\omega)$ struktur m-i-m, w których warstwę izolacyjną wykonano ze szkła 6 lub 7. W zakresie najmniejszych częstotliwości, występują straty typu przewodnościowego. Nie obserwuje się strat wynikających z obecności ładunku przestrzennego lub powierzchniowego. Na krzywej $\text{tg } \delta = f(\omega)$ obserwuje się wprawdzie, przy częstotliwości $f \approx 1$ Hz, pewne odstępstwo od reguły $\text{tg } \delta = \frac{1}{\omega RC}$, ale ϵ_r' w tym zakresie jest stałe. Nie występowanie wyraźnych zależności dla polaryzacji strukturalnych spowodowane jest prawdopodobnie zbliżonymi parametrami elektrycznymi szkliska i powstałych faz krystalicznych. Przyjęcie tej hipotezy potwierdzają wyniki pomiarów elektrycznych wielokrotnie wypalanej warstwy (rozdz.8.4). W czasie tych pomiarów ϵ_r' i $\text{tg } \delta$ praktycznie nie zmieniają się, pomimo zachodzących w warstwie zmian struktury. W większości szkielek krystalicznych przenikalność elektryczna fazy krystalicznej różni się nieznacznie od przenikalności pozostałej fazy szklistej [74].

W zakresie częstotliwości od około 1 Hz do około 10^5 Hz, zależności są typowe dla mechanizmu hoppingowego (z wartością współczynnika $n \approx 1$) (rys.31), powyżej uwidacznia się wpływ rezystancji elektrod.

Przy przyjęciu opisanych powyżej mechanizmów przewodnictwa elektrycznego badane struktury m-i-m można przedstawić układem zastępczym jak na rys.32.



Rys.32. Elektryczny układ zastępczy struktury m-i-m.
(warstwa izolacyjna 6 lub 7)

- R_p - rezystancja strat typu przewodnościowego
- R_h - rezystancja strat typu hoppingowego
- R_e - rezystancja elektrod i wyprowadzeń kondensatora pomiarowego
- C - pojemność struktury m-i-m

Rezystancje R_p i R_h opisane są następującymi zależnościami:

$$R_p = \frac{d}{S \cdot \sigma_{DC}} \quad (11)$$

- gdzie: d - grubość warstwy izolacyjnej
- S - powierzchnia elektrod kondensatora pomiarowego
- σ_{DC} - konduktywność stałoprądowa

$$R_h = \frac{d}{S \cdot A \cdot \omega^n} \quad (12)$$

gdzie: A - stała charakteryzująca konduktywność hoppingową.

T a b e l a 9

Parametry zastępczego układu elektrycznego

Warstwa izolacyjna	$R_p[\Omega]$	$R_h[\Omega]$	$C[pF]$	$Re[\Omega]$
6	$7,7 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{12} \cdot f^{-1}$	102	0,3
7	$2,9 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{11} \cdot f^{-1}$	480	0,7

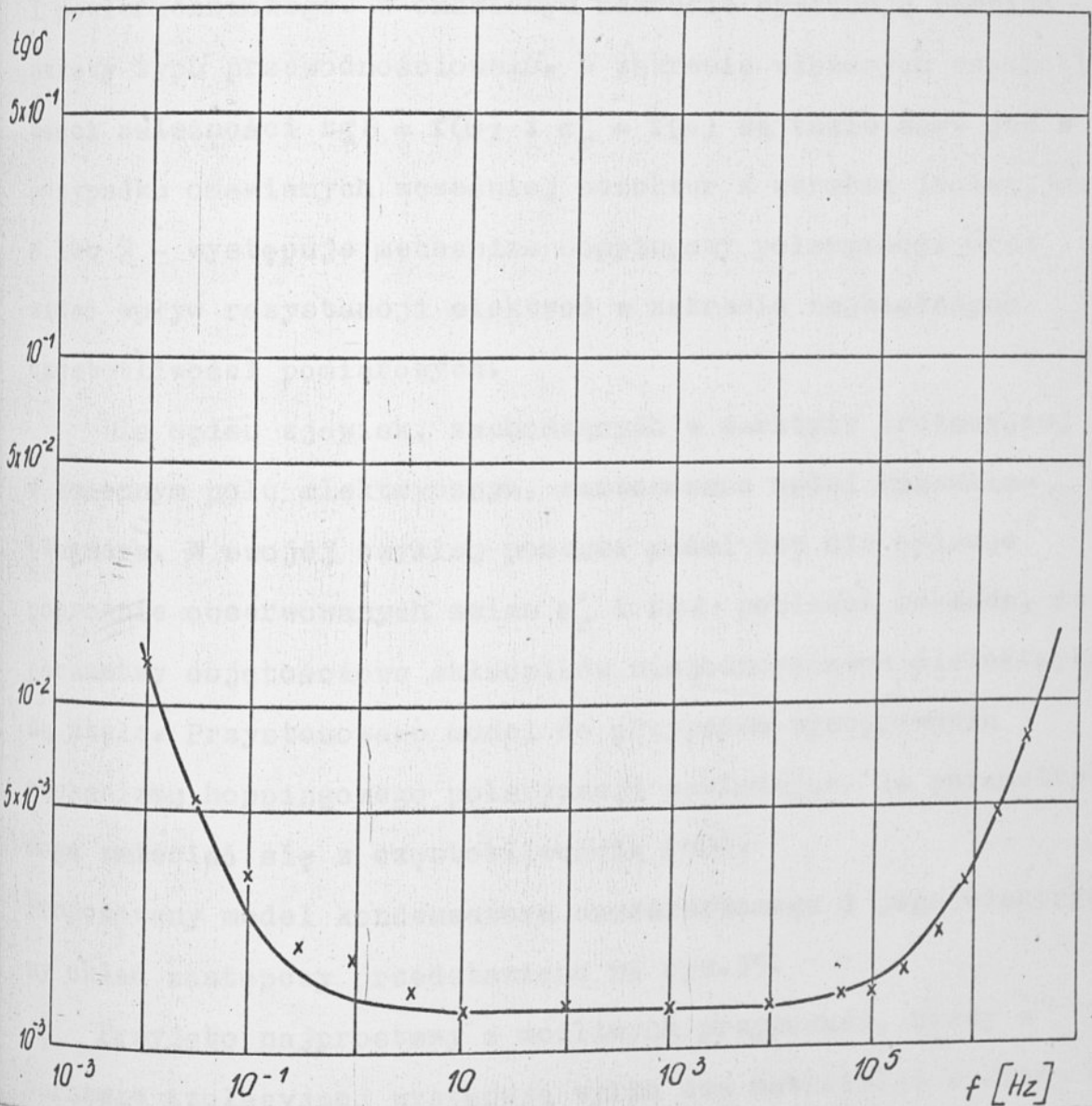
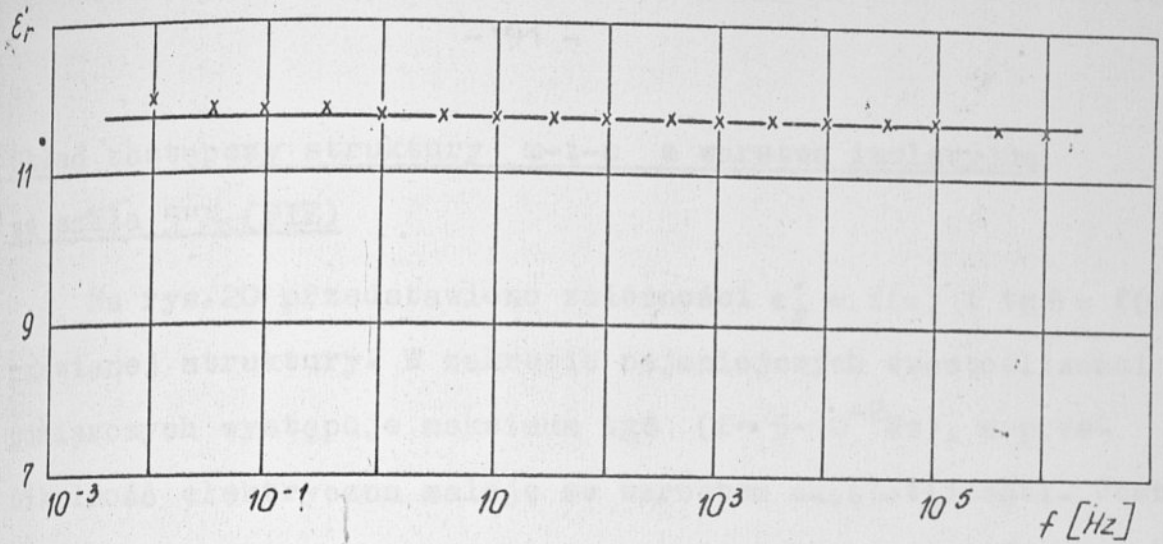
Na podstawie obliczonych (tabela 9) parametrów układu elektrycznego wykreślono zależności $\epsilon_r' = f(\omega)$ i $tg\delta = f(\omega)$. Wypadkowy $tg\delta$ układu zastępczego w poszczególnych zakresach częstotliwości w przybliżeniu jest równy:

$$\text{zakres A} \quad tg\delta \approx \frac{1}{\omega R_p C} \quad (\sigma_{DC} \gg A \cdot \omega^n)$$

$$\text{zakres B} \quad tg\delta \approx \frac{1}{\omega R_h C} \quad (\sigma_{DC} \ll A \omega^n)$$

$$\text{zakres C} \quad tg\delta \approx \omega R_e \cdot C + \frac{1}{\omega R_h C}$$

Na rysunkach 33 i 34 przedstawiono wyliczone teoretycznie krzywe oraz zaznaczono punkty pomiarowe. Widać dużą zgodność obliczeń teoretycznych z wynikami pomiarów elektrycznych. Jedynie w pobliżu $f = 1$ Hz występują pewne różnice, spowodowane prawdopodobnie obecnością polaryzacji ładunku przestrzennego, której wpływu nie uwzględniono w powyższym modelu.



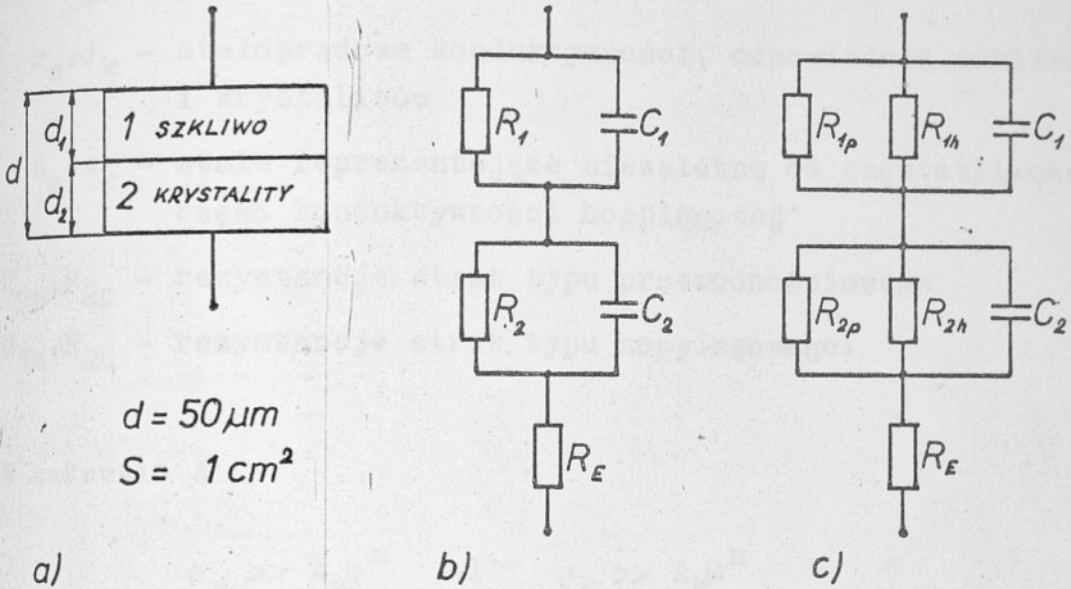
Rys. 34. Charakterystyki dyspersyjne struktur grubowarstwowych /warstwa izolacyjna 7/ obliczone na podstawie przyjętego układu zastępczego /x wyniki pomiarów/ .

Układ zastępczy struktury m-i-m z warstwą izolacyjną ze szkła 5"N (PIE)

Na rys.20 przedstawiono zależności $\epsilon'_r = f(\omega)$ i $\text{tg} \delta = f(\omega)$ omawianej struktury. W zakresie najmniejszych częstotliwości pomiarowych występuje maksimum $\text{tg} \delta$ ($f \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{Hz}$), a przenikalność elektryczna maleje ze wzrostem częstotliwości. Jest to typowy efekt związany z polaryzacją ładunku przestrzennego i powierzchniowego. W omawianym zakresie występują również straty typu przewodnościowego. W zakresie większych częstotliwości zależności $\text{tg} \delta = f(\omega)$ i $\epsilon'_r = f(\omega)$ są takie same jak w przypadku omawianych wcześniej struktur z warstwą izolacyjną 6 lub 7 - występuje mechanizm hoppingowy polaryzacji oraz widać wpływ rezystancji elektrod w zakresie największych częstotliwości pomiarowych.

Dla opisu zjawisk, zachodzących w warstwie izolacyjnej w zmiennym polu elektrycznym, zastosowano model Maxwella-Wagnera. W swojej zwykłej postaci model ten nie opisuje poprawnie obserwowanych zmian ϵ'_r i $\text{tg} \delta$ ponieważ zakłada, że parametry objętościowe składników niejednorodnego dielektryka są stałe. Przystosowano model do przypadku występowania mechanizmu hoppingowego polaryzacji zakładając, że parametry mogą zmieniać się z częstotliwością [60]. Proponowany model kondensatora dwuwarstwowego i jego elektryczny układ zastępczy przedstawiono na rys.35.

Przyjęto najprostszy z możliwych przypadków, kiedy w warstwie izolacyjnej występują tylko dwa materiały: szklivo (1) i krystality (2). Względne przenikalności elektryczne i



Rys.35. Model kondensatora dwuwarstwowego (a) i jego elektryczne układy zastępcze (b,c).

grubość warstw (1) i (2) są równe odpowiednio ϵ'_{r1} , d_1 i ϵ'_{r2} , d_2 . Na rys.35 C_1 i C_2 reprezentują pojemności, a R_1 i R_2 rezystancje warstw szkliva i krystalitów.

Rezystancję elektrod i wyprowadzeń kondensatora oznaczono symbolem R_E . Rezystancje R_1 i R_2 opisane są zależnościami [75]:

$$R_1 = \frac{R_{1p} \cdot R_{1h}}{R_{1p} + R_{1h}} = \frac{d_1}{S(\sigma_s + A_s \omega^n)} \quad (13)$$

$$R_2 = \frac{R_{2p} \cdot R_{2h}}{R_{2p} + R_{2h}} = \frac{d_2}{S(\sigma_k + A_k \omega^n)} \quad (14)$$

$$d_1 + d_2 = d$$

gdzie:

S - powierzchnia elektrod

σ_s, σ_k - stałoprądowe konduktywności, odpowiednio szkliva i i krystalitów

A_s, A_k - stałe reprezentujące niezależną od częstotliwości część konduktywności hoppingowej

R_{1p}, R_{2p} - rezystancje strat typu przewodnościowego

R_{1h}, R_{2h} - rezystancje strat typu hoppingowego.

W zakresie A

$$\sigma_s \gg A_s \omega^n \quad \text{i} \quad \sigma_k \gg A_k \omega^n$$

wtedy

$$R_1 \approx \frac{d_1}{S \cdot \sigma_s} \quad \text{i} \quad R_2 \approx \frac{d_2}{S \cdot \sigma_k}$$

W zakresie B i C

$$\sigma_s \ll A_s \omega^n \quad \text{i} \quad \sigma_k \ll A_k \omega^n$$

wtedy

$$R_1 \approx \frac{d_1}{S \cdot A_s \omega^n} \quad \text{i} \quad R_2 \approx \frac{d_2}{S \cdot A_k \omega^n}$$

Dla przyjętego elektrycznego układu zastępczego parametry materiałowe warstwy izolacyjnej można wyznaczyć na podstawie następujących wzorów [76]:

$$\epsilon_r' = \frac{1}{\epsilon_0 (R_1 + R_2)} \cdot \frac{\tau_1 + \tau_2 - \tau + \omega^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (15)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{1}{\omega C_0 (R_1 + R_2)} \cdot \frac{1 - \omega^2 \tau_1 \tau_2 + \omega^2 \tau (\tau_1 + \tau_2)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (17)$$

gdzie:

$$C_0 = \frac{S}{d_1 + d_2}$$

$$\tau_1 = C_1 R_1, \quad \tau_2 = C_2 R_2$$

W zakresie większych częstotliwości uwzględniono wpływ rezystancji elektrod R_E (patrz dodatek):

$$\operatorname{tg} \delta \approx \omega R_E \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} + \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (18)$$

Wyznaczono parametry elektryczne dwóch układów:

- I - układu zastępczego warstwy izolacyjnej 5" N wypalanej w typowy sposób
- II - układu zastępczego tej samej warstwy po cyklu 6 dodatkowych wypałów (rozdz. 8.4).

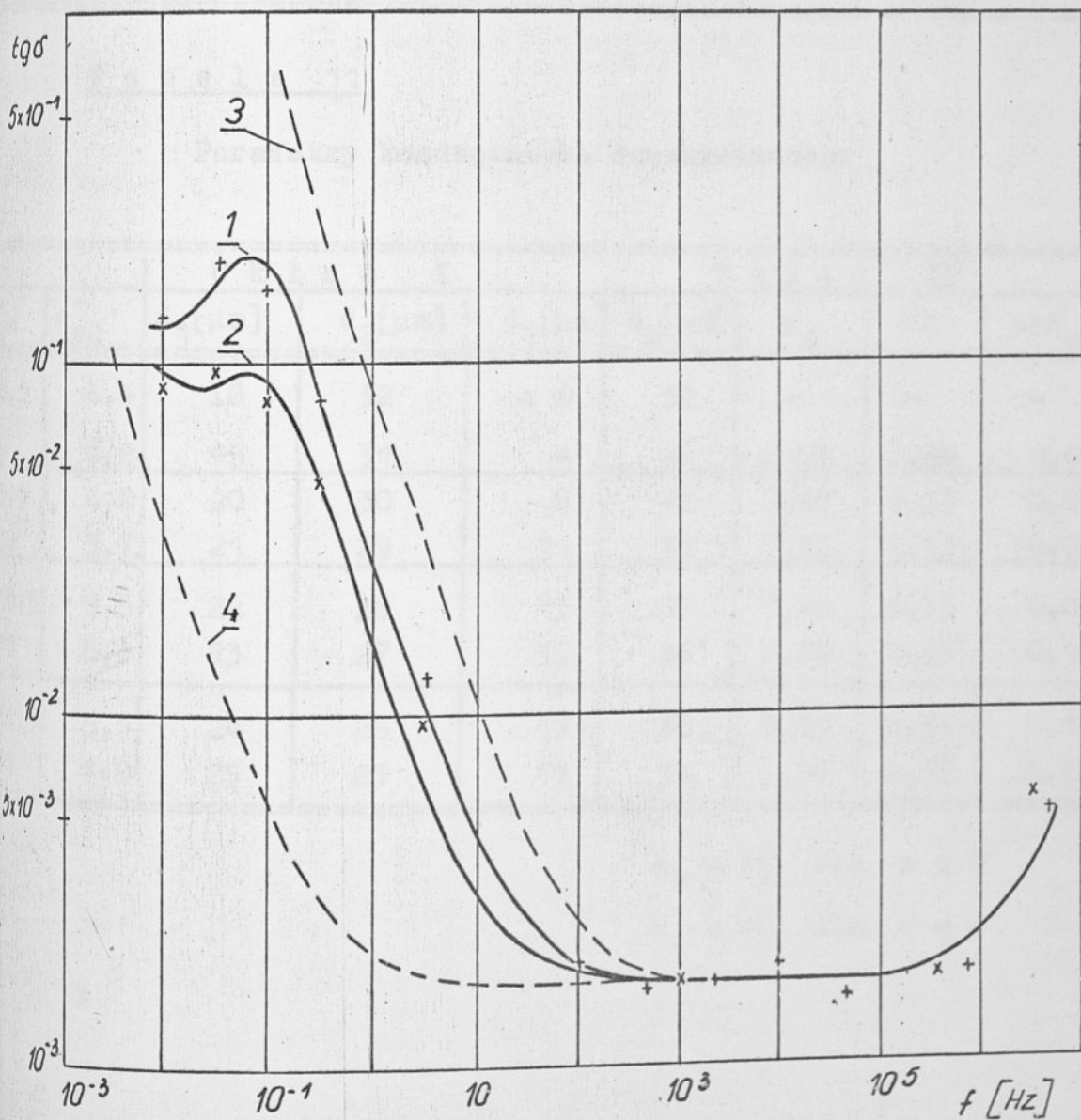
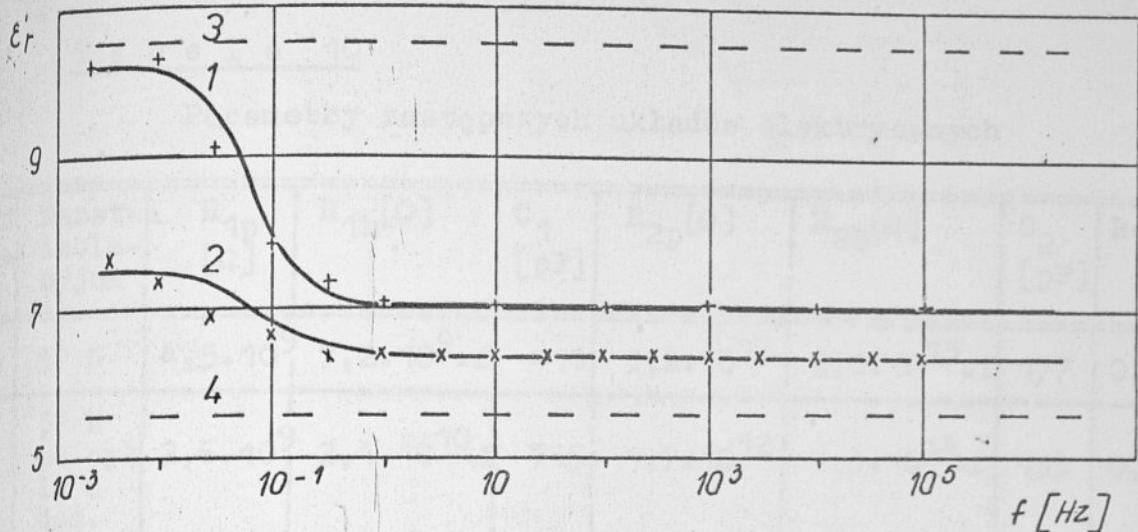
Układy obliczono przy założeniu, że nie ulegają zmianie przenikalności elektryczne (ϵ_{r1}' , ϵ_{r2}') i konduktywności właściwe

(σ_s, σ_k) szkliva i krystalitów, oraz grubość całkowita warstwy (d).

Na podstawie wyznaczonych parametrów układu zastępczego I (tabela 10), równoważnego zależnościom $\epsilon'_r = f(\omega)$ i $\text{tg}\delta = f(\omega)$ (rys.20), szacowano przenikalności elektryczne ϵ'_{r1} i ϵ'_{r2} . Korzystając z wyników pomiarów przeprowadzonych w rozdziale 8.4 (po cyklu dodatkowych wypałów, w czasie których wzrosła zawartość fazy krystalicznej i grubość d_2 , pojemność zmalała), przyjęto, że $\epsilon'_{r2} < \epsilon'_{r1}$. Określono jak zależą od ϵ'_{r1} (przy uczynionych wyżej założeniach) wartości parametrów ϵ'_{r2} , d_1, d_2 modeli I i II oraz $\epsilon_s, \epsilon_\infty$ i $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ modelu II. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 11.

Przyjmując wartości przenikalności elektrycznych $\epsilon'_{r1} = 10,5$ i $\epsilon'_{r2} = 5,5$ otrzymano najlepszą zgodność parametrów przedstawionych w tabeli 11 z wynikami pomiarów elektrycznych warstwy 5"N po cyklu 6 wypałów dodatkowych (rys. 36). Wybierając w powyższy sposób wartości przenikalności wyliczono parametry elektryczne układu II (tabela 10), stałe A_s i A_k układu I i II, wyznaczono stałoprądowe konduktywności (σ_s, σ_k) szkliva i krystalitów oraz objętościową zawartość procentową szkliva (s_z) i krystalitów (k) (tabela 12). Porównując zmiany A_s i A_k ze zmianami grubości d_1 i d_2 można stwierdzić, że konduktywności hoppingowe szkliva i krystalitów ($\sigma_H = A \cdot \omega^2$ dla $\omega = \text{const}$) rosną przy przejściu od układu I do układu II.

Wyniki pomiarów [$\epsilon'_r = f(\omega)$, $\text{tg}\delta = f(\omega)$] szkliva 5"N przed i po cyklu dodatkowych wypałów oraz odpowiadające im krzywe teoretyczne, wyznaczone dla układów zastępczych I i II,



Rys. 36. Charakterystyki dyspersyjne struktur grubowarstwowych /warstwa izolacyjna 5"N/ obliczone na podstawie przyjętych układów zastępczych /+, x wyniki pomiarów/.

T a b e l a 10

Parametry zastępczych układów elektrycznych

Wkład zastępczy	Warstwa izolacyjna	$R_{1p} [\Omega]$	$R_{1h} [\Omega]$	$C_1 [pF]$	$R_{2p} [\Omega]$	$R_{2h} [\Omega]$	$C_2 [pF]$	$Re [\Omega]$
I	5" N	$4,5 \cdot 10^9$	$7,2 \cdot 10^9 \cdot f$	416	$1,2 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{13} \cdot f$	177	0,6
II	5" N po cyklu 6 dod. wypałów	$2,6 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^{10} \cdot f$	715	$1,7 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{13} \cdot f$	133	0,6

T a b e l a 11

Parametry kondensatora dwuwarstwowego

ϵ'_{r1}	ϵ'_{r2}	U k ł a d I				U k ł a d II			
		$d_1 [\mu m]$	$d_2 [\mu m]$	$d_1 [\mu m]$	$d_2 [\mu m]$	ϵ_s	ϵ_∞	$tg\delta_{max}$	
8,5	6,4	18	32	< 0	52	-	-	-	
9	6,2	19	31	4	46	6,73	6,36	0,037	
9,5	6,0	20	30	8	42	7,07	6,35	0,064	
10	5,7	21	29	11	39	7,33	6,35	0,082	
10,5	5,5	22	28	13	37	7,49	6,35	0,099	
11	5,3	23	27	15	35	7,68	6,35	0,107	
11,5	5,1	24	26	17	33	7,79	6,35	0,115	
12	4,9	25	25	19	31	7,94	6,35	0,123	

$$\epsilon_s = \epsilon'_r \quad \text{dla } \omega = 0$$

$$\epsilon_\infty = \epsilon'_r \quad \text{dla } \omega = \infty$$

przedstawiono na rys.36. Uzyskano dużą zgodność wyników pomiarów z wartościami wyznaczonymi teoretycznie na podstawie przyjętego modelu.

Korzystając z układów zastępczych I i II oraz wyznaczonych na ich podstawie parametrów materiałowych szkliwa i krystalitów, wykreślono zależności $\epsilon_r' = f(\omega)$ i $\text{tg}\delta = f(\omega)$ dla przypadku kiedy warstwa dielektryczna składa się tylko ze szkliwa (rys.36 krzywa 3), lub tylko z krystalitów (rys.36 krzywa 4). Wyznaczony w ten sposób $\text{tg}\delta$ szkliwa jest, przy częstotliwości $f = 0,1$ Hz, o 2 rzędy większy od $\text{tg}\delta$ warstwy składającej się tylko z krystalitów.

T a b e l a 12

Parametry kondensatora dwuwarstwowego

Układ zastępczy	$A_s [\frac{zd}{\Omega m \cdot s}]$	$A_k [\frac{zd}{\Omega m \cdot s}]$	$\sigma_s [\Omega^{-1} m^{-1}]$	$\sigma_k [\Omega^{-1} m^{-1}]$	$s_z [\%]$	$k [\%]$
I	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$2,21 \cdot 10^{-15}$	$0,49 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	44	56
II	$9,7 \cdot 10^{-13}$	$4,38 \cdot 10^{-15}$	---	---	26	74

Rozpatrywany model kondensatora dwuwarstwowego można zamienić na równoważny mu (pod względem charakterystyk dielektrycznych) model dzieląc warstwy (1) i (2) na n_1 i n_2 jednakowych podwarstw o grubościach Δ_1 i Δ_2 i łącznej grubości $n_1 \cdot \Delta_1 = d_1$ i $n_2 \cdot \Delta_2 = d_2$ [77]. Prowadząc podział podwarstw aż do grubości molekularnych, możemy dokonać ciągłego przejścia od polaryzacji powierzchniowej do polaryzacji cząsteczkowej.

W rzeczywistej warstwie izolacyjnej występują ziarna o odmiennym składzie chemicznym oraz różnym kształcie, rozmiarach i rozkładzie przestrzennym. Od wszystkich wymienionych wyżej czynników zależy polaryzacja. W przypadku występowania różnych faz o udziale objętościowym V_i , wypadkową przenikalność elektryczną materiału można wyrazić ogólnym wzorem [78]:

$$(\epsilon'_r)^n = \sum_i V_i (\epsilon'_{r_i})^n \quad (19)$$

gdzie:

- n - stała
- $(n = 1$ dla warstw prostopadłych do kierunku przyłożonego pola elektrycznego \vec{E}
- $n = -1$ dla warstw równoległych do kierunku \vec{E})

Gdy n zbliża się do zera, wtedy

$$\lg \epsilon'_r = \sum_i V_i \lg \epsilon'_{r_i} \quad (20)$$

W wielu przypadkach dane doświadczalne odbiegają jednak od tej reguły.

Przyjęty w niniejszej pracy model warstwy izolacyjnej w postaci kondensatora dwuwarstwowego ma tę ogromną zaletę, że przy całej swojej prostocie bardzo dobrze opisuje mierzone charakterystyki dielektryczne warstwy.

10. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań mających na celu wykonanie i określenie własności elektrycznych wielowarstwowego układu metal-izolator-metal.

Opracowano pasty izolacyjne, które mogą być stosowane z typowymi pastami przewodzącymi. Materiałem, z którego wykonywano warstwę izolacyjną było szkło borowo-krzemowe. Na podstawie wyników badań fizykochemicznych siedmiu różnych szkieł wybrano do zastosowania w układzie wielowarstwowym dwa szkła. Po określeniu parametrów i przeprowadzeniu wstępnej obróbki termicznej szkieł, wykonano z nich wielowarstwowe układy metal-izolator.

Wyznaczono parametry elektryczne układów składających się z warstw izolacyjnych z wybranych szkieł oraz szkieł opracowanych w Przemysłowym Instytucie Elektroniki w Krakowie.

Parametry tych szkieł porównano z parametrami past firm zachodnich.

Doświadczenia niniejszej pracy można dalej podsumować następująco:

1. Wyniki badań fizykochemicznych pozwoliły na wybór odpowiednich szkieł nadających się do stosowania w wielowarstwowym układach.
2. Pomiary sproszkowanych szkieł wykonane metodą termicznej analizy różnicowej pozwoliły na oszacowanie charakterystycznych temperatur badanych szkieł. W szklach 2 i 7 zaobserwowano dwie charakterystyczne temperatury odpowiednio 750°C i 805°C oraz 730°C i 830°C , przy których zachodzi proces krystalizacji.

3. Metodami rentgenograficzną i spektroskopową stwierdzono, że proszki szkieleł wyjściowych nie zawierają faz krystalicznych. W wykonanych warstwach izolacyjnych występują fazy krystaliczne, których rodzaj i koncentracje zależą od składu szkła i temperatury wypalania warstwy. Jedynie w przypadku warstw ze szkieleł 3 i 5 nie stwierdzono występowania faz krystalicznych. Brak struktury krystalicznej potwierdzają obserwacje wykonane przy pomocy mikroskopu scanningowego.
4. Metodą rentgenograficzną stwierdzono, że dodanie TiO_2 powoduje zwiększenie zawartości fazy krystalicznej w szkiele, natomiast wzrost koncentracji B_2O_3 lub SiO_2 zmniejsza jej zawartość.
5. Badania w podczerwieni pozwoliły stwierdzić, że w szklech pozostają podstawowe typy drgań charakterystyczne dla tlenków, co wskazuje na pewne uporządkowanie struktury szkła. Niemniej jednak pasma szkieleł są bardzo szerokie, a jedynie w dwóch przypadkach (szkła 1 i 2 wygrzewane w $T_w = 850^\circ C$) wykryto wyraźny proces krystalizacji.
6. Metodami: rentgenograficzną, DTA oraz widm w podczerwieni stwierdzono, że proces krystalizacji zachodzi w najwyższym stopniu w przypadku szkieleł nr 1 i 2. Widma w podczerwieni pozwoliły stwierdzić, że w procesie krystalizacji w szklech 1 i 2 następuje zmiana koordynacji boru z l.k.3 na l.k.4. Uwidacznia się to obecnością w widmie nowego pasma o liczbie falowej $1000-1250\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznego dla grup BO_4 . Uporządkowanej strukturze kryształów towarzyszy gęstsze upakowanie, czego dowodem jest obecność tetraedrycznych grup BO_4 , a raczej form $\begin{array}{c} | \\ \text{>B} - O - \text{B} - \\ | \end{array}$

7. Obserwacje wykonane przy pomocy mikroskopu scanningowego wykazały, że największe krystality występują w warstwie ze szkła 2. W warstwie ze szkieł 1 i 2 ziarna rozmieszczone są nierównomiernie. Wstępna obróbka termiczna szkieł zmniejsza rozmiary ziarn i poprawia równomierność ich rozmieszczenia.
8. Pomiary elektryczne w zakresie małej częstotliwości pozwalają na określenie parametrów wstępnego wygrzewania szkła. W zależności od rozmiarów, kształtu i rozmieszczenia ziarn, powstających w czasie procesu krystalizacji, występuje w materiale różna polaryzacja strukturalna, a tym samym materiał charakteryzuje się różnymi własnościami elektrycznymi w zakresie m.cz. (typowym dla tej polaryzacji). Wstępne wygrzewanie szkła wchodzącego w skład pasty izolacyjnej znacznie poprawia jej własności elektryczne.
9. Warstwy izolacyjne wykonane ze szkieł opisanych w niniejszej pracy (szkła nr 6 i 7) oraz opracowanych przez Przemysłowy Instytut Elektroniki w Krakowie mają porównywalne własności elektryczne z własnościami warstw wytworzonych z past firm zachodnich.
10. Badane warstwy izolacyjne (ze szkieł 6 i 7) mają przy częstotliwości $f = 1592 \text{ Hz}$ $\text{tg } \delta = 11 - 16 \cdot 10^{-4}$, a względną przenikalność elektryczną $\epsilon_r' = 8 - 11,5$.
11. We wszystkich mierzonych strukturach metal-izolator-metal na wykresach zależności $\text{tg } \delta = f(\omega)$ i $\epsilon_r' = f(\omega)$ można wyróżnić trzy obszary: A) w zakresie małej częstotliwości $\text{tg } \delta$ i ϵ_r' maleją ze wzrostem częstotliwości wskutek zmniejszania się strat przewodnościowych i strat związanych z

polaryzacją strukturalną, B) w zakresie średnich częstotliwości $\text{tg } \delta$ i ϵ_r' są stałe, co jest charakterystyczne dla mechanizmu hoppingowego, C) w zakresie powyżej 10^5 Hz ϵ_r' nie zależy od częstotliwości, natomiast $\text{tg } \delta$ rośnie ze wzrostem częstotliwości ponieważ na wyniki pomiarów wpływa rezystancja elektrod.

12. Ze wzrostem temperatury stratność i przenikalność elektryczna rosną. Zmiany pojemności z temperaturą są nieznaczne. W temperaturze 453 K $\frac{\Delta C}{C_{20}} \leq 4 \%$ (szkliwa 6 i 7).
13. Wielokrotne wypalanie warstwy izolacyjnej powoduje niewielkie zmiany stratności i nieznaczne zmniejszanie przenikalności elektrycznej oraz wzrost rezystancji ścieżek konduktywnych. Zmiany rezystancji warstwy konduktywnej na podłożu (pod warstwą szkliwa) są mniejsze od zmian rezystancji warstwy na szkliwie (odpowiednio $\frac{\Delta R}{R} \leq 8 \%$ i $\frac{\Delta R}{R} \leq 42 \%$). Warstwa szkliwa chroni warstwę konduktywną przed utlenianiem.
14. Rezystancja skrośna warstw izolacyjnych (szkła 6 i 7) wynosi około $10^{12} \Omega$ ($U = 100$ V). Stabilność elektryczna badanych warstw jest bardzo dobra. Rezystancja powierzchniowa występujących w wielowarstwowym układzie ścieżek konduktywnych (pasta PdAg) zawiera się w granicach $2 - 13 \cdot 10^{-2} \Omega/\square$.
15. W zakresie najmniejszej częstotliwości ($f < 10 - 100$ Hz) w warstwach izolacyjnych wykonanych ze szkła 6 i 7 występują straty typu przewodnościowego. Nieobecność strat wynikających z istnienia ładunku przestrzennego, czy powierzchniowego, prawdopodobnie spowodowana jest zbliżonymi parametrami

elektrycznymi szkliva i powstałych faz krystalicznych.

Przyjęcie tej hipotezy potwierdzają wyniki pomiarów elektrycznych wielokrotnie wypalanej warstwy (rozdz.8.4) w czasie których ϵ'_r i $\text{tg } \delta$ praktycznie nie zmienia się, pomimo zachodzących w warstwie zmian struktury.

16. Przyjęty w pracy elektryczny układ zastępczy struktur m-i-m z warstwą izolacyjną 6 i 7 zawiera elementy przedstawiające w zakresie najmniejszych częstotliwości straty przewodnościowe, średnich - mechanizm hoppingowy, najwyższych - straty w elektrodach i doprowadzeniach. Wyliczone z układu charakterystyki dielektryczne struktury wykazują dużą zgodność z wynikami pomiarów elektrycznych.
17. Zjawiska zachodzące w warstwie izolacyjnej 5" N (szkło PIE), w zmiennym polu elektrycznym można opisać zmodyfikowanym modelem Maxwella-Wagnera, w którym parametry zmieniają się z częstotliwością zgodnie z prawami mechanizmu hoppingowego. Na podstawie przyjętego układu zastępczego można wyznaczyć przenikalności elektryczne (ϵ'_{rs} , ϵ'_{rk}), stałoprądowe konduktywności (σ_s , σ_k), objętościowe zawartości szkliva i krystalitów oraz charakterystyki $\epsilon'_r = f(\omega)$ i $\text{tg } \delta = f(\omega)$ (również dla przypadku kiedy warstwa izolacyjna składa się tylko ze szkliva, lub tylko z krystalitów).

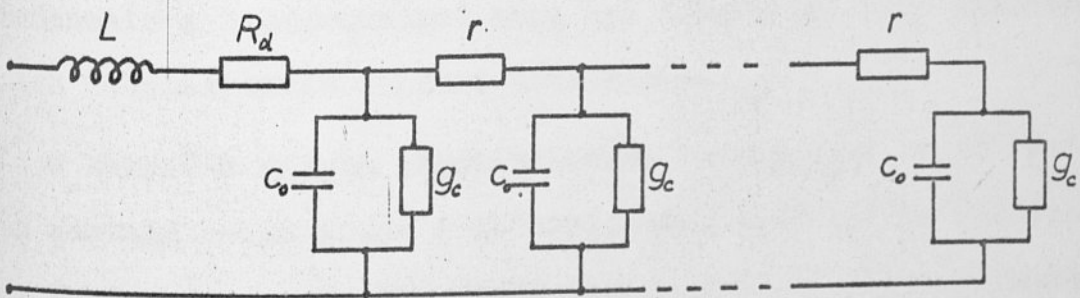
D O D A T E K

1. Wpływ geometrii kondensatora na charakterystyki dielektryczne w zakresie wysokiej częstotliwości.

Własności elektryczne warstw izolacyjnych mierzono w układzie metal-izolator-metal (rys.2).

Na wyniki pomiarów mają wpływ wymiary geometryczne badanej struktury. Mierzony kondensator grubowarstwowy można scharakteryzować układem zastępczym o rozłożonych parametrach [79]:

c_0 - jednostkowej pojemności, r - jednostkowej rezystancji elektrod, g_c - jednostkowej konduktancji (wynikającej z sumy upływności izolacji g_i i upływności związanej ze stratami polaryzacyjnymi) oraz skupioną rezystancją doprowadzeń R_d i indukcyjnością L , będącą sumą indukcyjności elektrod i doprowadzeń kondensatora (rys.37).



Rys.37. Układ zastępczy kondensatora warstwowego.

Układ ten jest prawdziwy w przypadku, jeśli spełnione są następujące warunki [79]:

- wymiary geometryczne elektrod są znacznie mniejsze od długości fali;
- można pominąć pojemności brzegowe;
- są do pominięcia zmiany rezystancji elektrod i doprowadzeń wskutek działania efektu naskórkowości;
- przyjmuje się, że model jest słuszny dla ściśle określonych częstotliwości (jeśli ustala się konkretne wartości c_0 i g_i).

Wszystkie powyższe warunki są w niniejszej pracy spełnione, ponieważ:

- długość i szerokość elektrod są znacznie większe od grubości dielektryka (można pominąć pojemności brzegowe)
- grubość elektrod i doprowadzeń nie przekracza $15 \mu\text{m}$ (efekt naskórkowości nie występuje)
- górna częstotliwość jest na tyle mała, że indukcyjności kondensatora i doprowadzeń mogą być traktowane jako skupione, a ich oddziaływanie liczone oddzielnie.

W zakresie małych częstotliwości (mniejszych od 10^4 Hz) można pominąć rezystancje i indukcyjności elektrod oraz doprowadzeń. Kondensator może być wtedy reprezentowany przez równoległy układ zastępczy, którego pojemność i $\text{tg} \delta$ są równe [79]:

$$C_0 = \int_0^1 c_0 dx \quad (1)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\int_0^l g_c dx}{\omega \int_0^l c_0 dx} = \frac{G_c}{\omega C_0} \quad (2)$$

gdzie l - długość elektrod.

W tym zakresie wyniki pomiarów charakteryzują bezpośrednio własności dielektryka.

Przy większych częstotliwościach, gdzie duża wartość $\operatorname{tg} \delta$ wynika z rezystancji elektrod i doprowadzeń, lepiej odpowiada rzeczywistości szeregowy model zastępczy. Analizę szeregowego układu zastępczego w przypadku dowolnego rozkładu parametrów c_0, g_c, r na elementarnym odcinku linii przeprowadził B. Licznerski [79], [80]. W przypadku równomiernego rozkładu parametrów pojemność C_z i $\operatorname{tg} \delta_z$ szeregowego układu zastępczego wynosi:

$$C_z = \frac{C_0}{1 - \omega^2 L C_0} \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \delta_z = \omega \cdot C_z \left(R_d + \frac{r \cdot l}{3} \right) + \operatorname{tg} \delta \cdot \frac{C_z}{C_0} \quad (4)$$

gdzie:

$\operatorname{tg} \delta$ - straty w izolacji

$r l$ - suma rezystancji elektrod

R_d - suma rezystancji doprowadzeń

Z wzoru (4) widać, że wpływ rezystancji elektrod jest trzykrotnie mniejszy niż rezystancji doprowadzeń. Należy w czasie pomiarów

dążyć do skrócenia doprowadzeń i zwiększenia ich konduktywności. Dodatkowa indukcyjność powoduje wzrost efektywnej pojemności. Wpływ na efektywną pojemność jest tym większy, im większa jest indukcyjność i im większa pojemność C_0 wynikająca z geometrii elektrod i przenikalności elektrycznej izolatora. W przypadku kondensatora grubowarstwowego można pominąć wpływ indukcyjności elektrod. Indukcyjność dwóch blisko położonych elektrod jest rzędu $10^{-13} - 10^{-11}$ H [32].

Indukcyjność doprowadzeń można obliczyć ze wzoru [81]:

$$L = \frac{\mu_0 \cdot l}{2\pi} \left[\ln\left(\frac{2l}{w}\right) + \frac{1}{2} + \frac{w}{3l} \right] \quad (5)$$

gdzie: $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \left[\frac{H}{m} \right]$

$l[m]$ - długość doprowadzenia

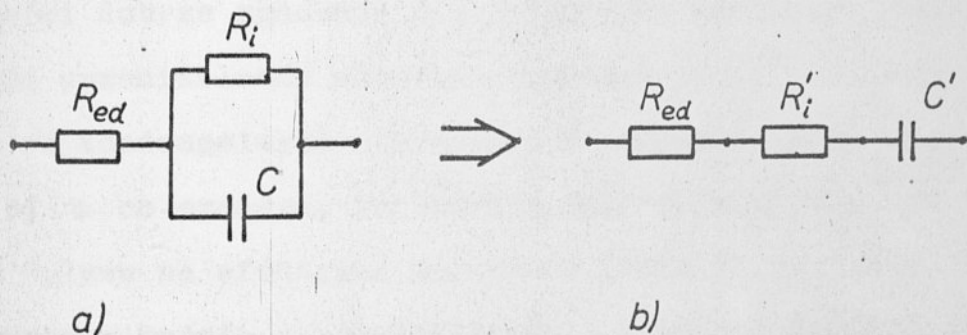
$w[m]$ - szerokość doprowadzenia

Wyliczona dla mierzonej struktury z wzoru 5 indukcyjność doprowadzeń nie przekracza 10^{-7} H. Można określić, korzystając z wzoru 3, przy jakiej częstotliwości indukcyjność doprowadzeń spowoduje wzrost efektywnej pojemności o 1%. Przyjmując najbardziej niekorzystny przypadek - tzn, największą spośród mierzonych pojemności $C = 550$ pF (szkliwo 33/47) i indukcyjność doprowadzeń równą 10^{-7} H otrzymuje się, że częstotliwość ta wynosi $1,3 \cdot 10^7$ Hz a więc jest wyższa od maksymalnej częstotliwości pomiarowej ($6,4 \cdot 10^6$ Hz).

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, że dla badanego układu metal-izolator-metal w zakresie stosowanych

częstotliwości pomiarowych można pominąć wpływ indukcyjności elektrod i doprowadzeń. Na mierzony $\text{tg } \delta$ ma wpływ przede wszystkim rezystancja doprowadzeń i w mniejszym stopniu, rezystancja elektrod.

Mierzony kondensator można przedstawić w postaci układu zastępczego jak na rys.38a, gdzie C - pojemność kondensatora, R_i - straty w warstwie izolacyjnej, R_{ed} - straty w elektrodach i doprowadzeniach. Celem wyliczenia w zakresie wysokiej częstotliwości zależności $\text{tg } \delta = f(\omega)$ przekształcono układ z rys.38a w układ z rys.38b [82]:



Rys.38. Układy zastępcze kondensatora.

Dla nowego układu:

$$C' = C \cdot (1 + \text{tg}^2 \delta) \quad (6)$$

W mierzonych strukturach $\text{tg } \delta$ jest niewielki rzędu 10^{-3} wobec tego

$$C' \approx C \dots \quad (7)$$

Dla obliczenia R'_i korzystamy z wzoru:

$$R'_i = \frac{R_i}{1 + \omega^2 C^2 R_i^2} \approx \frac{1}{\omega^2 C^2 R_i} \quad \text{dla } \omega^2 C^2 R_i^2 \gg 1, \quad (8)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C(R_{ed} + R_i) = \omega C R_{ed} + \frac{1}{\omega C R_i} \quad (9)$$

Pierwszy człon wyrażenia (9) rośnie liniowo z częstotliwością, drugi zmienia się w sposób zależny od występujących w warstwie izolacyjnej mechanizmów przewodnictwa i polaryzacji.

W rozdziale 10 wykreślono teoretyczne zależności $\operatorname{tg} \delta = f(\omega)$ (wyliczone z wzoru 9) oraz $\epsilon_r' = f(\omega)$. Przyjęto, że w badanych strukturach występuje przewodnictwo typu hoppingowego, dla którego $\operatorname{tg} \delta_i = \frac{1}{\omega C R_i}$ nie zależy od częstotliwości. Wykreślone zależności dobrze zgadzają się z wynikami pomiarów (rys. 33, 34, 36). Mierzona przenikalność elektryczna izolacji (a tym samym i pojemność kondensatora) nie zależy w zakresie wysokich częstotliwości od ω co oznacza, że indukcyjność doprowadzeń i elektrod nie ma wpływu na efektywną pojemność (wzór 3). Mierzona stratność kondensatora rośnie z częstotliwością wskutek wpływu na wyniki pomiarów rezystancji elektrod i doprowadzeń, natomiast rzeczywista stratność izolacji w zakresie wysokiej częstotliwości posiada wartość stałą.

L I T E R A T U R A

1. Loasby R.G., The Technology of Multilayered Thick Film Circuit Arrays, *Microelektronics*, 2, 12-16 (1969).
2. Stein S.J., New Dielectric Glazes for Crossover and Multilayer Screened Circuitry, 2-nd Symposium on Hybrid Microelectronics (1967).
3. Hoffman L.C., Crystallizable Glass Composition, Patent 1, 182,987.
4. Loasby R.G., Aspect of Multilayered Thick Film Hybrids, *Solid State Technology*, 14,(5), 33-37 (1971).
5. Isaak H.R., Kanz J.W., Babiracki E.G., Development of Large Thick Film Multilayer Assemblies, *IEEE Trans.on PHP*, 8,(2), 20-29 (1972).
6. Keys K.L., Russo A.J., The Fabrication of Large High Conductor Density Multilayer Screen Printed Ceramic Circuits, *Electr. Components Conference* (1972).
7. Kurzweil K., Loughran J., Thick Film Pastes for Multilayer Use, *Solid State Techn.*, 16, (5), 36-42 (1973).
8. Kurzweil K., Loughran J., Thick Film Pastes for Multilayer Use, *IEEE Trans. on PHP*, 9,(4), 216-223 (1973).
9. Luśniak-Wójcicka D., Mączyński I., Opracowanie wewnętrzne PIE OK (1975).
10. Golonka L., Raport ITE Politechniki Wrocławskiej Nr 58, (1975).

11. Czechowska Z., Materiały dielektryczne i przewodzące stosowane w wielowarstwowych mikroukładach grubowarstwowych, Prace PIE Nr 3-4, 35-49 (1972).
12. Czechowska Z., Struktury przewodzące z warstwami rozdzielonymi dielektrykiem, Prace PIE Nr 1-2, 65-78 (1973).
13. Czechowska Z., Materiały izolacyjne stosowane w mikroukładach grubowarstwowych, Elektronika XIV, 515-518 (1973).
14. Du Pont - Thick Film Multilayer Interconnect Systems, katalog 2.2. 3.4 12/73.
15. Luśniak-Wójcicka D., Sztaba O., Golonka L., Warstwy izolacyjne do skrzyżowań i obwodów wielowarstwowych w mikroukładach hybrydowych, Prace PIE Nr 2 (1975).
16. Golonka L., Wielowarstwowe układy metal-izolator wykonywane techniką sitodruku, Sympozjum, Rzeszów (1973).
17. Caley R.W., A Thick and Thin Film Approach to Fabricating MCA Substrates, Electr. Pack. and Prod., 13, (12), 135-149 (1973).
18. Keister F.Z., Scapple R.Y., A Thin Film Multilayering Technique For Hybrid Microcircuits, Solid State Techn. 17, (5), 44-47 (1974).
19. Kersey R., The Fabrication of Multilayer Structures Using Various Film Technologies, 23 rd. Electr. Components Conf. Washington (1973).
20. Ihochi T., Screened Multilayer Ceramics for Thick Film Hybrids, 23 rd. Electr. Components Conf. Washington (1973).

21. Sergeant J.E., Recent Advances in Thick Film Hybrids, Nepcon 1975 West.
22. Jolley J.E., Weaver R.V., Wells J.H., Felten J.J., Roe D.W., Photoprintable Materials and Processing Equipment for Thick Film Microcircuitry, Solid State Tech., 17,(5),33-37 (1974).
23. Ilgenfritz R.W., Mogey L.E., Walter D.W., A High Density Thick Film Multilayer Process for LSI Circuits, IEEE Trans. on PHP 10,(3),165-168 (1974).
24. Dodd R., Hybrid Circuits Finding Their Place, Elec. Engineering 46,(551),41-43 (1974).
25. Loughran J., Kurzweil K., Economic Considerations in Multilayer Thick Film Hybrids, IEEE Trans. on PHP, 10,(2),120-131 (1974).
26. Holloway D.G., The Physical Properties of Glass, The Wykeham Science series, London 1973.
27. Topfer M.L., Thick-Film Microelectronics, Van Nostrand Reinhold Company, New York 1971.
28. Janakirama-Rao B.V., The Role of Glass in Electronic Thick Film Science and Technology, Mat.Sci.and Tech. Inc.Report, 201-206 (1975).
29. Golonka L., Hołodnik B., Mielcarek W., Raport ITE Politechniki Wrocławskiej Nr 81 (1975).
30. Levin E.M., Ugrinic G.M., The System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica, J.of Res.of the National Bureau of Standarts, 51,(1),37-56 (1953).

31. Borek R., Praca doktorska, Rzeszów 1970.
32. Rząsa B., Praca doktorska, Rzeszów 1970.
33. Doremus R.H., Glass Science, A Wiley Interscience Publications, New York 1973.
34. Mc Millan P.W., Glass Ceramics, Academic Press, London and New York 1964.
35. Pawłuszkin N.M., Sejtjurin C.G., Chodakowskaja P., Praktikum po technologii stiełka i sitałkow, Izd.Lit. po Stroit., Moskwa 1970.
36. Levin E.M., Mc Murdie H.F., The System $BaO-B_2O_3$, J. of the American Ceramic Soc. 32, (3), 99-105 (1949).
37. Silicz Ł.M., Bobkowa N.M., Dielektriczeskije swojstwa stiekoł i produktow ich kristallizaczi w sistiemie $BaO(CaO)-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, Stiečko, sitałky i silikatnyje materiały 3, 159-163 (1974).
38. Yamamoto A., Detn. of Characteristic Points on Com.Glasses by DTA, Japan Analyst, 14, 692-698 (1965).
39. Schultze D., Termiczna analiza różnicowa, PWN, Warszawa 1974.
40. Voldan J., Některá omezení pri pouziti DTA ke studiu krystalizace skel, Sklář a Keramik, XXIV, 351-355 (1974).
41. Dusollier G., Dérobert M., Etude par ATD et par microscopie de la dévitrification de quelques verres á cristallisation rapide, Verres et Réfr., 23, (1), 10-18 (1969).
42. Kissinger H.E., Reaction Kinetics in DTA, Analytical Chemistry 29, 1702-1706 (1957).

43. Matusita K., Sakka S., Matsui Y., Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by DTA, J. of Materials Science 10, 961-966 (1975).
44. Matusita K., Sakka S., Maki T., Tashiro M., Study on Crystallization of Glass by DTA. Effect of Added Oxide on Crystallization of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ Glasses, J. of Materials Science 10, 94-100 (1975).
45. Ramsey T.H., Thermal and X-ray Analyses of Some Electronic Package Sealing Glasses, Bull. Am. Cer. Soc., 50, 671-675 (1971)
46. Ramsey T.H., Critical Parameters in Glass Sealed Ceramic Packages, Solid State Tech. 17, (9), 51-55, 59 (1974).
47. Reisman A., Berkenblin M., Chan S.A., The Use of DTA for the Examinations of Glasses, J. of Electr. Materials, 4, 721-740 (1975).
48. Ginther R.J., Kirk R.D., Effects of Impurities and Synthesis Atmosphere upon the Optical Properties of Some Glasses, Phys. and Chem. of Glasses NRL Memorandum Report 2590 1-34 (1973).
49. Klimaszina J.W., Czistosierdow W.G., Wlianie małych dobowok niektórych elementow na spektralnyje swoistwa kwarcewowo stiekła, Fizika i Chimia Stiekła, 1, 162-165 (1975).
50. Glebow L.B., Łuntier S.G., Popowa L.B., Tołstoj M.N., Izmienienie walentnowo sostojanija żeleza w silikatnom stiekle pod diejstwem UV izkuczenija, Fiz. i Chim. Stiekła, 1, 87-91 (1975).
51. Glebow L.B., Popowa L.B., Tołstoj M.N., O spektrie sobstwiennowo pogłoszczenija w prostych silikatnych stiekłach, (4), 38-40 (1975).

52. Neuroth N., Zusammenstellung der Infrarotspektren von Glasbildnern und Gläsern, Glastechn. Berichte, 41, 243-252 (1968).
53. Dachille F., Roy R., A New High-pressure Form of B_2O_3 and Inferences on Cation Coordination From IR Spectroscopy, J.Amer.Ceram. Soc. 42, 78-80 (1959).
54. Moore H., Mc Millan P.W., A Study of Glasses Consisting of Oxides of Elements of Low Atomic Weight, Part 1-3, J.Soc. Glass Technol. 40, 66T-161T (1956).
55. Monneraye M., Serindat J., Jouwersma G., The Control of Dielectric Losses and Temp. Coeff. of Permittivity by Doping in Some Glass-Ceramic Materials, Glass Techn. 9, 70-77 (1968).
56. Komppa V.O., Use of Scanning Electron Microscope in Glass Science, Glastechnik Tidskrift 29, 67-71 (1974).
57. Veasey T.J., Recent Developments in the Production of Glass-Ceramics, Miner.Sci.Engng. 5, 92-107 (1973).
58. Lisak A., Praca dyplomowa, (1974)
59. Luśniak-Wójcicka D., Mączyński J., Klitza M., Opracowanie wewnętrzne PIE OK 1975.
60. Nitsch K., Praca doktorska, Wrocław 1974.
61. Nitsch K., Wyznaczanie zespolonej przenikalności elektr. dielektryka w zakresie częstotliwości od 0,003 Hz do 100 Hz, Prace Naukowe ITE Politechniki Wrocławskiej nr 5, Studia i Materiały nr 4, 121-130 (1971).

62. Mc Millan P.W., Electrical Properties of Glass-Ceramics, J. of Sci. and Tech. 37, 25-33 (1970).
63. Jonscher A.K., Physical Basis of Dielectric Loss, Nature, 253, 717-719 (1975).
64. Du Pont, Thick Film Dielectric Composition-Katalog.
65. Sterels J.M., Električeskie svojstva stekla, tkum.z ang., Izd.Inostr. Lit., Moskva 1961.
66. Owen A.E., Electric Conduction and Dielectric Relaxation in Glass, Progr.in Ceram. Sci., 3, 77-196 (1963).
67. Jonscher A.K., Frequency-Dep. of Conductivity in Hopping Systems, J. of Non Cryst.Solids 8-10, 293-315 (1972).
68. Pollack M., Geballe T.H., Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon, Phys.Rev. 122, 1742-1753 (1961).
69. Anderson J.C., Dielectric and Transport Properties of Insulating Films, J.of Vac. Sci. and Tech. 9, (1), 1-11 (1972)
70. Jonscher A.K., Electronic Properties of Amorphous Dielectric Films, Thin Solid Films 1, (3), 213-234 (1967).
71. Jonscher A.K., Hopping Losses in Polarisable Dielectric Media, Nature, 250, 191-193 (1974).
72. Mott N.F., Advan. Solid State Phys. 9, 22 (1969).
73. Mott N.F., Davis E.A., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford 1971.
74. Mc Millan P.W., The Glass Phase in Glass-Ceramics, Gl. Tech. 15, (1), 5-15 (1974).

75. Licznerski B., Nitsch K., Rząsa B., Effects of Diel. Relaxations in Thick-Film Capacitors with Rutilium Insulation, ITE Pol. Wrocław. Komunikat Nr 46, 1975
76. Anderson J.C., Dielectrics, Chapman and Hall Ltd., London 1967.
77. Hippel A.R., Dielektryki i fale, PWN, Warszawa 1963
78. Pampuch R., Podstawy inżynierii materiałów ceramicznych, PWN, Warszawa 1971.
79. Licznerski B., Wytwarzanie cienkowarstwowych struktur $Al-SiO_x-Al$, $Al-SiO_x+Cr-Al$ i ocena ich własności elektrycznych. Prace Naukowe ITE Pol. Wrocław. nr 3, seria Monografii nr 1, 1970
80. Licznerski B., Pojemność i tg δ cienkowarstwowego kondensatora w funkcji częstotliwości, Przegląd Elektroniki IX, (7), 337-341. (1968).
81. Berry R.W., Hall P.M., Harris M.T., Thin Film Technology, London 1968.
82. Renne W.T., Elektrieskije kondensatory, GEI, Moskwa 1959.

Lista odbiorców

1. doc dr hab. Benedykt Licznerski 1 egz.
2. Archiwum ITE 2 egz.
3. Autor 1 egz.

Mikroelektronika,
Miniaturowe urząd-
zenia elektroniczne

TC-Inst. Techn.
Elektron. PWR
MSS-WiP

Opis bibliograficzny

Golanka Leszek

Wytwarzanie i badanie własności właściwych mikroelektronicznych struktur grubowarstwowych metal-izolator.

Komunikaty Inst. Techn. Elektron. PWR, 1976,
nr 62, 116 s., 5 rys., 19 tabl., 12 wyk.,
23 bibliogr. 82 poz. /wrazym. powiel./

Charakter pracy: S
Kategoria odbiorcy: A

Opis bibliograficzny
na prośbę odbiorcy