

## LABORATOIRE DE PRODUCTION MICROTECHNIQUE

Thomas Maeder

EPFL-STI-IMT-LPM, Station 17

CH-1015 LAUSANNE, Switzerland

☎: + 41 21 693 58 23

Fax: + 41 21 693 38 91

thomas.maeder@epfl.ch

<http://lpm.epfl.ch>



ÉCOLE POLYTECHNIQUE  
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

2008-11-10 Qualification encres pour RoHS +  
MilliNewton - test patterns.docx

## Qualification d'encres de sérigraphie pour résistances

*Qualification de pâtes de sérigraphie pour résistances sur alumine ; utilisation générale + en production pour MilliNewton.*

Thomas Maeder, 10.11.2008

**Projet** : laboratoire ; MilliNewton

**Mots-clefs** : qualification ; RoHS ; encres obsolètes ; MilliNewton

### Table des matières

<b>1. TRANSITION ROHS / ENCRES DE REFERENCE.....</b>	<b>2</b>
1.1. POUTRE MILLI NEWTON.....	2
1.2. EMBASE MILLI NEWTON.....	3
1.3. ALTERNATIVES.....	3
<b>2. QUALIFICATION – TESTS .....</b>	<b>4</b>
<b>3. RESULTATS ELECTRIQUES .....</b>	<b>7</b>
3.1. COMPOSITION RESISTIVE 10 $\Omega$ – ESL 3911 .....	7
3.2. COMPOSITIONS RESISTIVES 100 $\Omega$ .....	9
3.3. COMPOSITIONS RESISTIVES 10 k $\Omega$ .....	17
3.4. COMPOSITION RESISTIVE 100 $\Omega$ PTC – ESL 2612I .....	24
<b>4. ASPECT DES VERRAGES .....</b>	<b>28</b>
<b>5. ANCIENS RESULTATS POUR SERIE DP 2000.....</b>	<b>28</b>
<b>6. PETITE QUALIFICATION DU BRASAGE SUR DP 5104.....</b>	<b>33</b>
<b>7. CONCLUSIONS.....</b>	<b>33</b>
7.1. SET POUR APPLICATIONS GENERALES.....	33
7.2. PRODUCTION EMBASES MILLI NEWTON .....	34
7.3. MIGRATION VERS MATERIAUX ROHS / SANS PB .....	34
<b>8. REFERENCES.....</b>	<b>34</b>

## Résumé

Ce document concerne la qualification des encres pour les circuits en couches épaisses comportant des résistances :

- compositions résistives (10  $\Omega$ , 100  $\Omega$ , 10 k $\Omega$  et 100 $\Omega$  PTC);
- compositions conductrices ;
- verrages de protection.

Ces essais ont été réalisés pour l'usage général au laboratoire (passage en RoHS dans la mesure du possible), ainsi que pour la production de MilliNewton-B (consommation des anciennes pâtes & passage en RoHS également). Les différentes encres sont comparées entre elles, en faisant également usage des résultats d'autres études dans certains cas.

Si, dans l'ensemble, aucune incompatibilité flagrante n'a été constatée, de nettes différences sont observables sur le plan des propriétés électriques (résistance de couche  $R_s$  et coefficient en température entre 25 et 100°C  $HTCR$ ) : valeur moyenne, dispersion et sensibilité aux paramètres de cuisson ainsi qu'au processus de verrage.

Pour les résistances 100  $\Omega$ , DP 2021 et ESL R312P se comportent bien, alors que ESL 3912 est beaucoup plus variable. Pour les résistances 10 k $\Omega$ , DP 2041 donne de nettement meilleurs résultats que ESL R314P et ESL 3984, alors que ESL 3914 donne des résultats intermédiaires. Sur cette base, un nouveau set de matériaux est proposé pour les développements standard sur alumine.

## 1. Transition RoHS / encres de référence

### 1.1. Poutre MilliNewton

La poutre MilliNewton est son élément le plus critique. Comme les sollicitations mécaniques sont importantes, il faut particulièrement veiller à ce que les propriétés mécaniques (résistance de la poutre + tenue de l'assemblage) soient conservées. Le tableau 1 donne l'ordre dans lequel le passage à des encres compatibles RoHS sera tenté. La résistance DuPont (DP) 2041 sera la seule encre contenant encore du plomb, du moment qu'il n'est pas possible de faire autrement.

Ordre	AgPd	Au	Rés.	Verrage	À surveiller
1	ESL 9635B	ESL 8837D	DP 2041	ESL G-481	(Version actuelle)
2	ESL 9635G	"	"	"	Brasure
3	ESL 9635G	"	"	ESL G-485 ou Her CL90-8325	Résistance mécanique de la poutre ; ajustement & stabilité
4	"	ESL 8837G	"	"	Propriétés électriques ; fiabilité

Tableau 1. Ordre de passage en RoHS pour la poutre MilliNewton-B.

## 1.2. Embase MilliNewton

L'embase est moins sollicitée mécaniquement ; seul l'assemblage de la poutre est critique de ce point de vue, et nécessite une bonne adhésion et brasabilité de l'encre conductrice. Idéalement, on reprendra l'encre utilisée à cet égard pour la poutre (ESL 9635G).

Pour l'encre 10 k $\Omega$ , on peut utiliser à peu près n'importe quelle composition (vu qu'elle n'est pas ajustée) sans problèmes de stabilité, et donc consommer les stocks existants (obsolètes ou qu'on ne désire pas conserver par souci de rationalisation). Les encres 100  $\Omega$  devraient toutes avoir une stabilité suffisante à l'ajustement, et peuvent également être utilisées. Bien entendu, les différentes combinaisons doivent être testées auparavant avant d'engager de gros volumes en production.

Le plan d'utilisation des pâtes de sérigraphie pour l'embase est donné au tableau 2. Il y a une certaine incertitude sur l'ordre des transitions, car cet ordre dépend des stocks disponibles et de la consommation des pâtes.

Conducteur AgPd	Verrage	Résistance 100 $\Omega$	Résistance 10 k $\Omega$	Résistance PTC 100 $\Omega$
DP 5104	DP QQ600	ESL 3912	ESL 3914	ESL 2612I
ESL 9635B				
	ESL G-481	ESL R312P		
ESL 9635G	ESL G-485	DP 2021		
			ESL R314P	
			Her R8941	
			DP 2041	

Tableau 2. Ordre d'utilisation des encres et de passage en RoHS pour l'embase MilliNewton-B.

## 1.3. Alternatives

Il est souhaitable de disposer d'alternatives testées aux matériaux standard, en cas de problèmes de livraison ou d'obsolescence. Le tableau 3 donne les matériaux envisagés.

Fonction	Standard actuellement visé	Alternative possible
Conducteur AgPd $\cong$ 3:1 sans Pb	ESL 9635G	?
Résistance 100 $\Omega$ PTC	ESL 2612I	(DP 5092D)
Résistance 100 $\Omega$	DP 2021	Her R8921, ESL 312P
Résistance 10 k $\Omega$	DP 2041	Her R8941, ESL R314P
Verrage pour cuisson vers 600°C, sans Pb	ESL G-485	Her CL90-8325

Tableau 3. Matériaux RoHS standard et alternative(s) possible(s).

- **Conducteur.** Actuellement, aucune alternative n'a été testée, mais en trouver une ne devrait pas être critique, tous les fournisseurs d'encres en couches épaisses (DuPont / DP, Heraeus / Her, ElectroScience Laboratories / ESL, ...) proposant de telles compositions.
- **Résistances PTC.** Ce genre de matériau est moins générique ; la seule alternative connue à ESL 2612I, DP 5092D, est très sensible à la cuisson sur alumine. Il est cependant possible d'ajouter un "fond" de diélectrique pour en améliorer nettement les caractéristiques.
- **Résistances 100  $\Omega$ .** Le point critique est l'ajustement laser et la stabilité post-trim. Sur la base des valeurs plus élevées, Her R8941 semblerait être une meilleure alternative à ESL R312P (qui sera testée en production).
- **Résistances 10 k $\Omega$ .** Pour l'embase, on peut utiliser "n'importe quoi", vu qu'il n'y a pas d'ajustement de ces résistances, et que (presque) toutes les compositions résistives 10 k $\Omega$  sont suffisamment stables en l'absence d'ajustement. En revanche, la poutre requiert de bonnes propriétés piézorésistives ainsi que l'absence d'effets délétères sur la résistance mécanique.
- **Verrage.** Le verrage doit offrir une bonne protection, tout en permettant un ajustement laser propre (aspect plutôt mat). Sur la poutre, il doit également stabiliser les coupes d'ajustement de l'offset sans faire trop dériver ce dernier et sans affecter négativement la résistance mécanique.

## 2. Qualification – tests

Après examen des encres disponibles, il a été décidé de qualifier plusieurs combinaisons d'encres (conducteur-résistance-verrage), susceptibles de se retrouver dans l'embase. Ces combinaisons sont données au tableau 4, et discutées ci-après. Dans l'ensemble, les combinaisons ont été produites pour l'utilisation ultérieure

Pour chaque combinaison, 6 pièces ont été produites (numérotées 1-6), avec les variantes de cuisson décrites au tableau 5.

### Conducteurs / terminaisons

#### Ag:Pd $\approx$ 3:1.

- A) ESL 9635G : conducteur sans plomb, à qualifier en remplacement de ESL 9635B
- B) ESL 9635B : conducteur Ag:Pd 3:1 standard actuel au labo
- C) DP 5104 : "ancien" AgPd standard DuPont à qualifier pour production d'embases.

#### Au fin

- D) ESL 8837 : or fin utilisé pour la poutre et référence pour faible influence des terminaisons.

#### Conducteurs riches en Ag.

- E) ESL 9695 (E ; Ag:Pd  $\approx$  25:1) : conducteur Ag avec un peu de Pd, à large gamme d'utilisation (sur verre, métal+diélectrique, alumine, utilisable pour lignes enterrées) et adhésion mixte oxyde + fritte verre ; assez ancien, mais existe désormais en version sans plomb (9695G).
- F) ESL 9562 (Ag:Pd+Pt  $\approx$  25:1) : semblable à ESL 9695, mais avec Pd+Pt au lieu de Pt, et différent système d'adhésion ( $\pm$  sans verre) ; existe aussi en sans plomb (9562G).
- G) ESL 9912K (G ; Ag) : conducteur Ag moderne, sans Pb / Ni / Cd, à large gamme d'application  $\rightarrow$  similaire à 9695G sans Pd.

<b>Ordre / var.</b>	<b>Pâte</b>	<b>Film</b>	<b>Trame mesh / µm</b>	<b>Cuisson °C / min</b>	<b>Nos</b>
1A	ESL 9635G	cond.	325 / 40	850 / 10	A...
1B	ESL 9635B	cond.	325 / 40	850 / 10	B...
1C	DP 5104	cond.	325 / 40	850 / 10	C...
1D	ESL 8837	cond.	325 / 40	-	D...
1E	ESL 9695	cond.	325 / 40	850 / 10	E...
1F	ESL 9562	cond.	325 / 40	850 / 10	F...
1G	ESL 9912K	cond.	325 / 40	850 / 10	G...
2J	ESL 3911	rés.	325 / 40	850 / 10 *	AJV DJV EJV FJV GJV
2K	ESL 2612I	rés.	325 / 40	850 / 10 *	AKV AKW AKX BKW BKX BKZ CKW CKX CKZ DKV
2M	DP 2021	rés.	325 / 40	850 / 10 *	AMV DMV EMV FMV GMV
2N	ESL R312P	rés.	325 / 40	850 / 10 *	ANV ANW BNV BNW
2O	ESL 3912	rés.	325 / 40	850 / 10 *	AOV BOV BOW BOX BOZ COW COX COZ
2Q	DP 2041	rés.	325 / 40	850 / 10 *	AQV DQV EQV FQV GQV
2S	ESL R314P	rés.	325 / 40	850 / 10 *	ASV
2T	ESL 3984	rés.	325 / 40	850 / 10 *	ATV
2U	ESL 3914	rés.	325 / 40	850 / 10 *	AUV BUV BUW BUX BUZ CUW CUX CUZ
3V	ESL G-485	verre	325 / 20	600 / 10 **	AJV DJV EJV FJV GJV AKV DKV AMV DMV EMV FMV GMV ANV BNV AOV BOV AQV DQV EQV FQV GQV ASV ATV AUV BUV
3W	ESL G-481	verre	325 / 20	600 / 10 **	AKW BKW CKW ANW BNW BOW COW BUW CUW
3X	ESL 4771P	verre	325 / 20	550 / 10 **	AKX BKX CKX BOX COX BUX CUX
3Z	DP QQ600	verre	325 / 20	600 / 10 **	BKZ CKZ BOZ COZ BUZ CUZ

Tableau 4. Liste de sérigraphie. Les combinaisons produites sont données dans la colonne de droite.

\* / \*\* : voir variantes de cuisson au tableau 5, selon numéro de pièce (1-6).

No	Code	Cuisson conducteur	Cuisson résistance	Cuisson verrage
1	--	850°C (std.)	825°C (std. -25°C)	VWZ : 575°C (std. -25°C) X : 525°C (std. -25°C)
2	n -	850°C (std.)	850°C (std.)	VWZ : 575°C (std. -25°C) X : 525°C (std. -25°C)
3 4	n n	850°C (std.)	850°C (std.)	VWZ : 600°C (std.) X : 550°C (std.)
5	n +	850°C (std.)	850°C (std.)	VWZ : 625°C (std. +25°C) X : 575°C (std. +25°C)
6	++	850°C (std.)	875°C (std. +25°C)	VWZ : 625°C (std. +25°C) X : 575°C (std. +25°C)

Tableau 5. Variantes de cuisson, selon no de pièce (1-6).

## Résistances

### 10 $\Omega$ standard

J) ESL 3911 : obsolète (Cd), à utiliser pour R+D

### 100 $\Omega$ PTC

K) ESL 2612I : PTC standard sur alumine

M) DP 2021 : résistance de référence

N) ESL R312P : alternative envisagée

O) ESL 3912 : obsolète (Cd), pour production d'embases

### 10 k $\Omega$ standard

Q) DP 2041 : résistance de référence actuelle ; utilisée pour pont de mesure, mais pas optimale pour ajustement

S) ESL R314P : alternative possible, encore peu caractérisée

T) ESL 3984 : utilisation possible pour pont de mesure (effet de jauge), mais obsolète (Cd)

U) ESL 3914 : obsolète (Cd), pour production d'embases

## Verrages

V) ESL G-485-1 : verrage sans plomb, cuisson nominale à 600°C

W) ESL G-481 : verrage standard actuel, cuisson nominale à 600°C

X) ESL 4771-P1 : verrage basse température sans Pb, cuisson nominale à 550°C

Z) DP QQ600 : verrage ancien DuPont, cuisson nominale à 600°C ; obsolète, à utiliser pour production d'embases

## Test patterns

Les résistances ont été sérigraphiées sur des embases de type "Hansu Birol", comprenant des résistances de 1.5 mm de large, avec résistance de 0.3, 0.6, 1.0 et 5.0 mm de longueur et 5 résistances de 1.5 mm de longueur (longueur standard, pour statistiques).

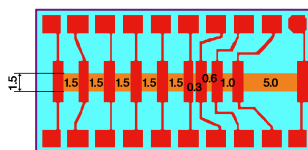


Figure 1. Test pattern "Hansu Birol" utilisé.

## Mesures

Les mesures ont été réalisées avec le montage standard du labo à 30°C, 65°C et 100°C (3 mesures par température), à partir desquelles on calcule les coefficients de la courbe parabolique résistance – température. Elles sont données en tant que résistance de couche  $R_s$  à 25°C et coefficient en température entre 25°C et 100°C  $HTCR$ , en fonction de la température de cuisson, de la terminaison conductrice utilisée et de la longueur.

Après cuisson du verrage, on donne la variation relative de  $R_s$  et le décalage de  $HTCR$ .

## 3. Résultats électriques

### 3.1. Composition résistive 10 $\Omega$ – ESL 3911

La seule composition est ESL 3911, testée uniquement avec le nouveau verrage ESL G-485-1 et les "nouveaux" conducteurs. Les résultats sans verrage sont montrés à la figure 2, et l'effet du verrage aux figures 3-5.

Les valeurs de  $R_s$  sont dans l'ensemble un peu hautes ( $\approx 11 \dots 16 \Omega$ ), pour une cuisson à la température nominale de 850°C, et augmentent pour une température plus élevée. L'effet de terminaison est assez prononcé, surtout pour les terminaisons riches en Ag (EFG), qui donnent une forte baisse de  $R_s$ . On ne constate pas d'effet de terminaison inverse ou d'autres problèmes apparents. Les valeurs de  $HTCR$  que l'on peut mesurer précisément sont modérées (la mesure précise est impossible pour les résistances courtes de cette composition en raison de leur très faible valeur).

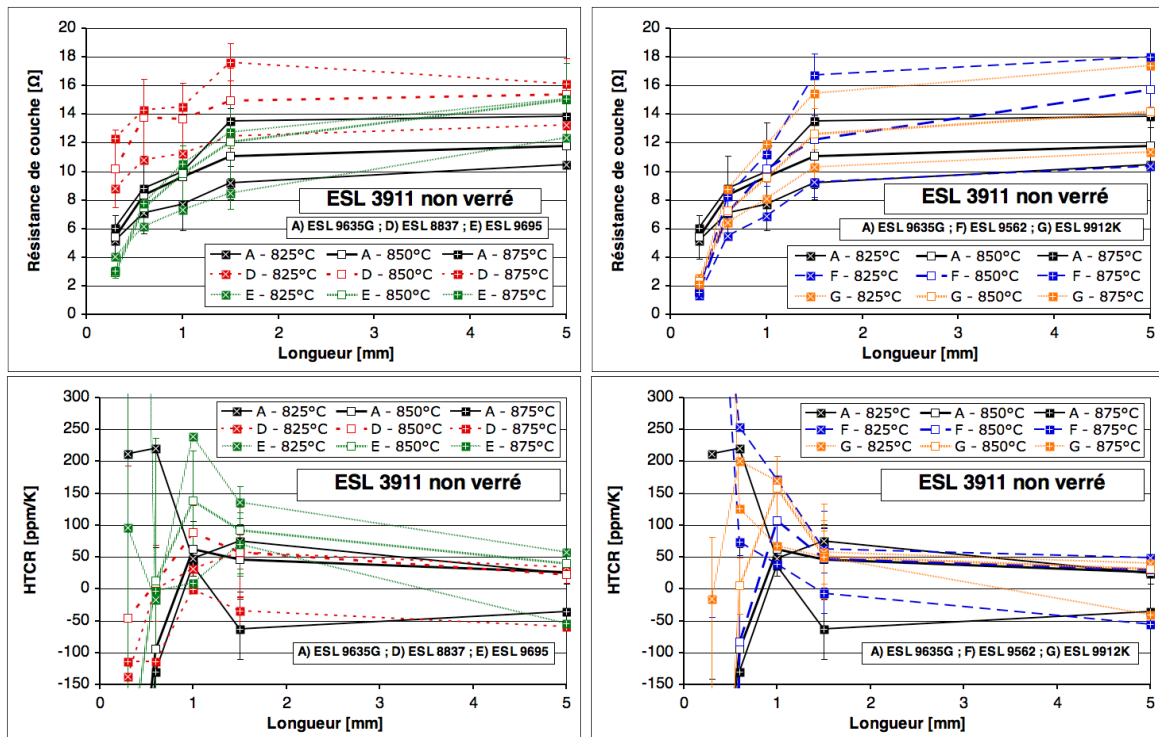


Figure 2. ESL 3911 sans verrage (barres d'erreur = écart-type).

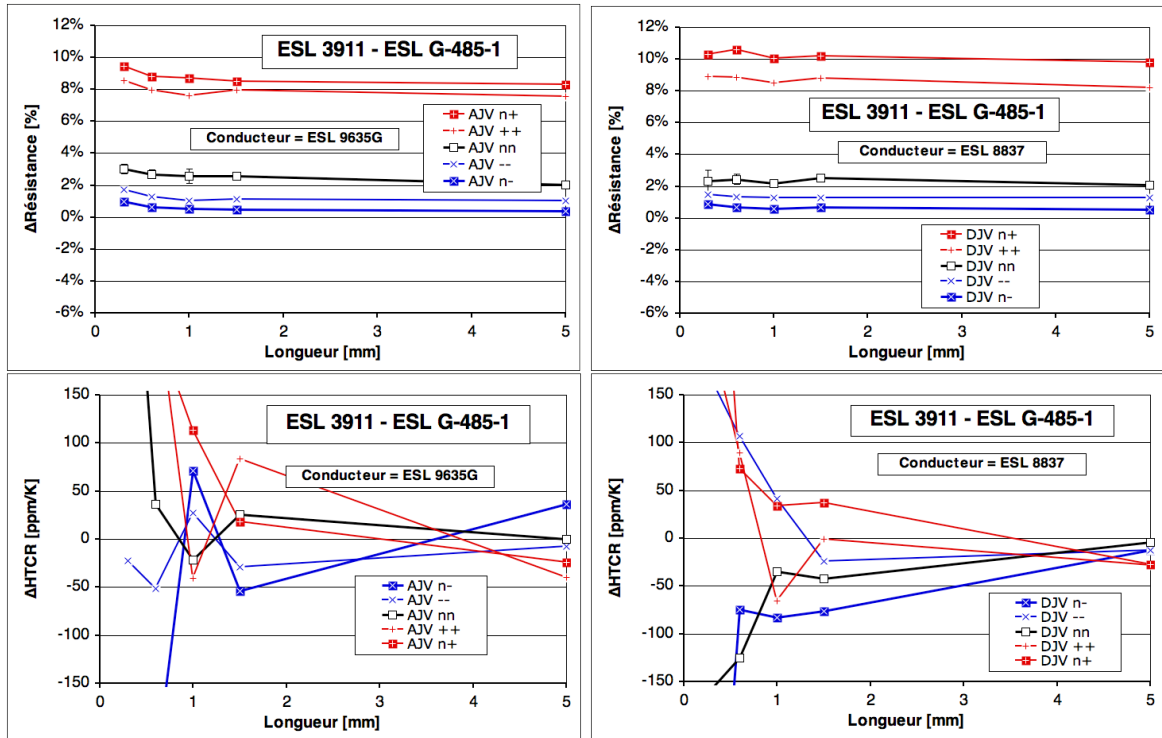


Figure 3. ESL 3911 – variation au verrage avec ESL G-485-1.  
Gauche : terminaisons ESL 9635G (Ag:Pd 3:1) ; droite : terminaisons ESL 8837 (Au fin).

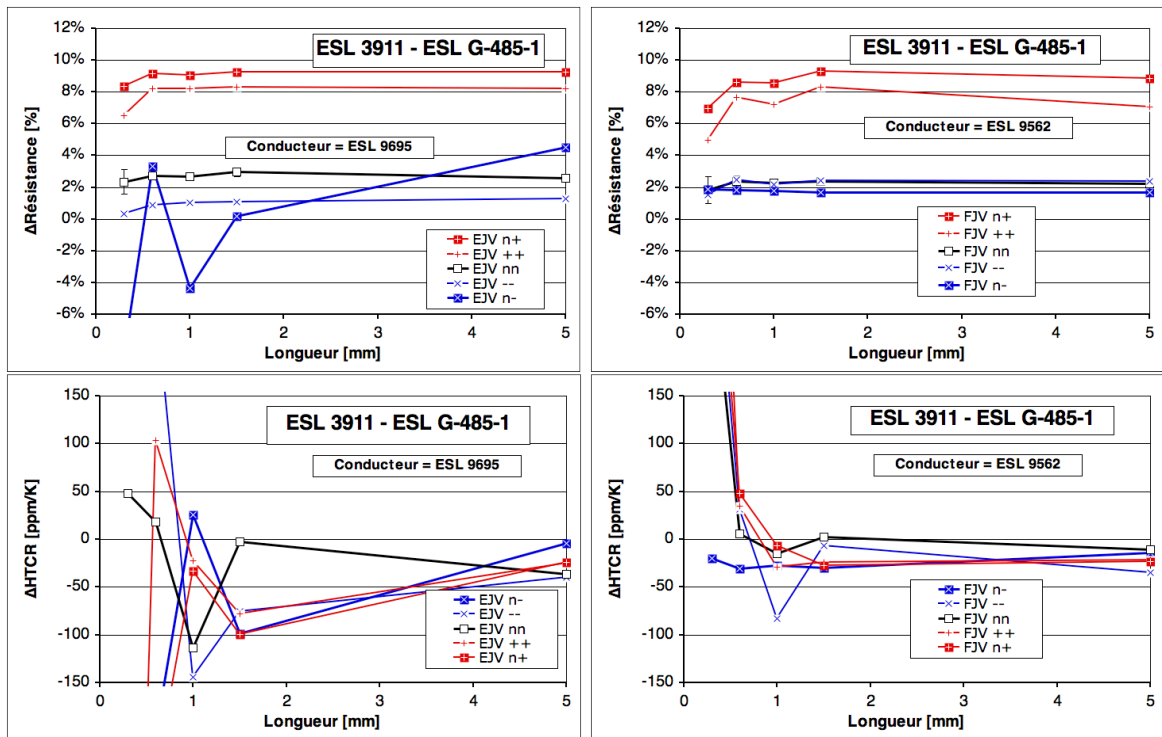


Figure 4. ESL 3911 – variation au verrage avec ESL G-485-1.  
Gauche : terminaisons ESL 9695 (Ag:Pd 25:1) ; droite : terminaisons ESL 9562 (Ag:Pd+Pt 25:1).



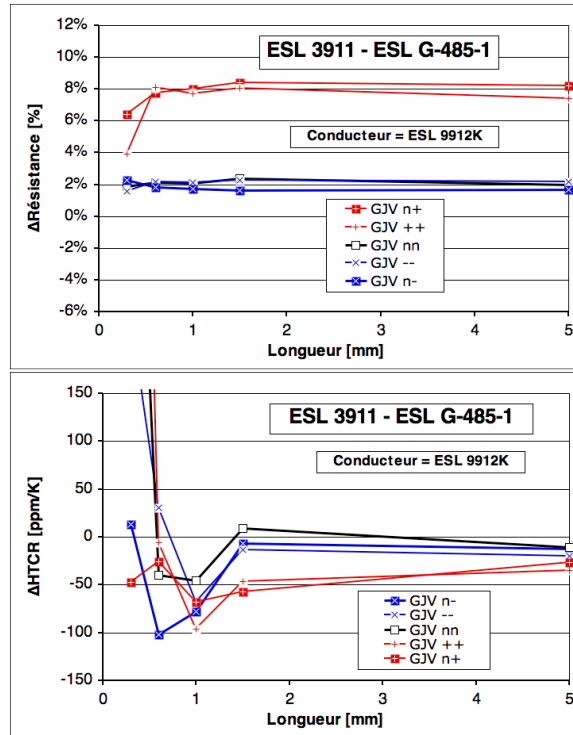


Figure 5. ESL 3911 – variation au verrage avec ESL G-485-1 ; terminaisons ESL 9912K (Ag).

Le verrage ESL G-485-1 a un faible effet sur  $R_s$  pour autant qu'on n'excède pas  $600^\circ\text{C}$  de température de cuisson. Pour  $625^\circ\text{C}$  (n+/++), la variation reste acceptable (+9% environ). La variation de  $HTCR$  est faible également, dans la mesure où elle est mesurable (voir remarque ci-avant).

### 3.2. Compositions résistives $100 \Omega$

#### Résistance & HTCR – comparaison

Les valeurs "standard" (longueur 1.5 mm, cuisson à  $850^\circ\text{C}$ ) des résistances sont comparées à la figure 6. DP 2021 donne des valeurs un peu hautes, contrairement à ESL R312P et ESL 3912. ESL 3912, cependant, semble très dépendante des conditions de sérigraphie, car les mesures sur des embases MilliNewton donnent des résultats très différents, de l'ordre de  $200 \Omega$ ... Les valeurs de  $HTCR$  sont toutes dans  $\pm 100$  ppm/K.

À cette longueur (1.5 mm), on ne constate pas d'effet de terminaison significatif pour DP 2021 (les autres ont toutes été déposées avec essentiellement les mêmes terminaisons, à savoir Ag:Pd  $\approx$  3:1).

Dans l'ensemble, aucun problème apparent (fort effet de terminaison inverse ou endommagement apparent) n'a été constaté, et cela pour toutes les combinaisons testées.

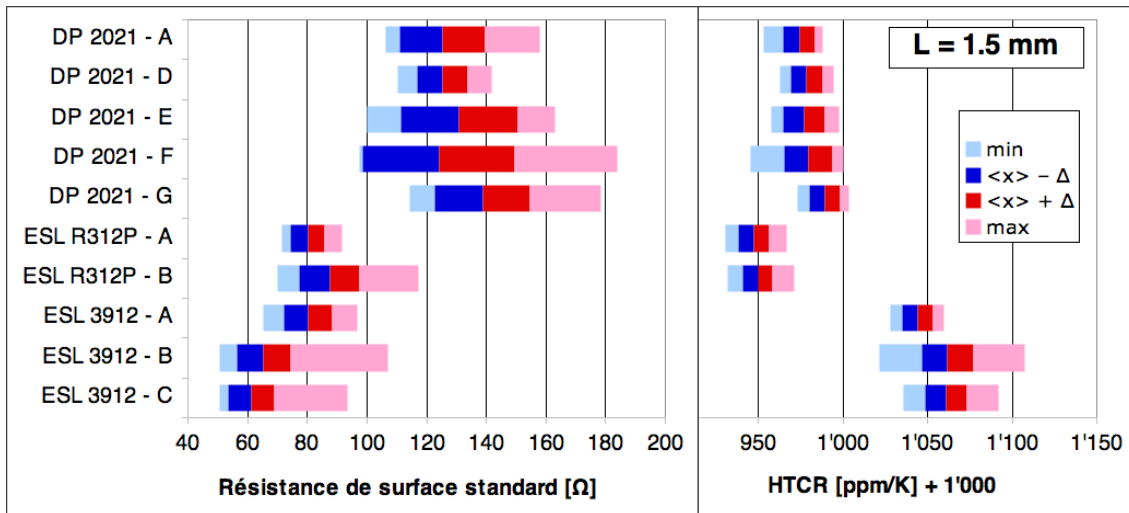


Figure 6. Résistance de couche & coefficient en température des compositions 100 Ω.  
A-G = terminaisons.

### DP 2021

DP 2021 a été testée uniquement avec le nouveau verrage ESL G-485-1 et les "nouveaux" conducteurs. Les résultats sans verrage sont montrés à la figure 7, et l'effet du verrage aux figures 8-10.

Les valeurs de  $R_s$  sont dans l'ensemble un peu hautes ( $\cong 120 \dots 140 \Omega$ ), pour une cuisson à la température nominale de  $850^\circ\text{C}$ , et diminuent pour une température plus élevée.

L'effet de terminaison est comme prévu faible avec l'or fin (D, ESL 8837) et modéré pour Ag:Pd 3:1 (A, ESL 9635G), avec, dans ce cas, une contribution probablement due principalement à l'épaisseur de sérigraphie accrue au voisinage des terminaisons (peu d'effet sur  $HTCR$  sauf si cuit à  $875^\circ\text{C}$ ). En revanche, pour les terminaisons riches en Ag (EFG), un décalage conséquent de  $HTCR$  vers le haut est observé aux petites longueurs.

La cuisson du verrage ESL G-485-1 a peu d'effet sur DP 2021 avec les terminaisons ESL 9635G et Au 8837. En revanche, les terminaisons riches en Ag donnent une augmentation de valeur pour les faibles longueurs, mais qui ne compense que légèrement l'effet de terminaison dû à la cuisson de la résistance ; le verrage ne pose dans ce cas pas de problème non plus.

### ESL R312P

Cette composition a été testée avec les deux variantes de conducteur Ag:Pd 3:1 ESL 9635B/G, et le verrage "classique" ESL G-481 et "nouveau" ESL G-485-1. Les résultats sont montrés aux figures 11 (non verré, avec ESL 3912) et 12-13 (verré).

Les valeurs de  $R_s$  dans l'ensemble un peu basses ( $80 \Omega$ ), montrent un faible effet de terminaison et une faible sensibilité à la température de cuisson.  $HTCR$  se situe vers  $-50 \text{ ppm/K}$ .

De plus, on observe également une faible et reproductible variation au verrage, pour les 4 combinaisons testées. Cette composition se prête donc apparemment bien à la fabrication de circuits.

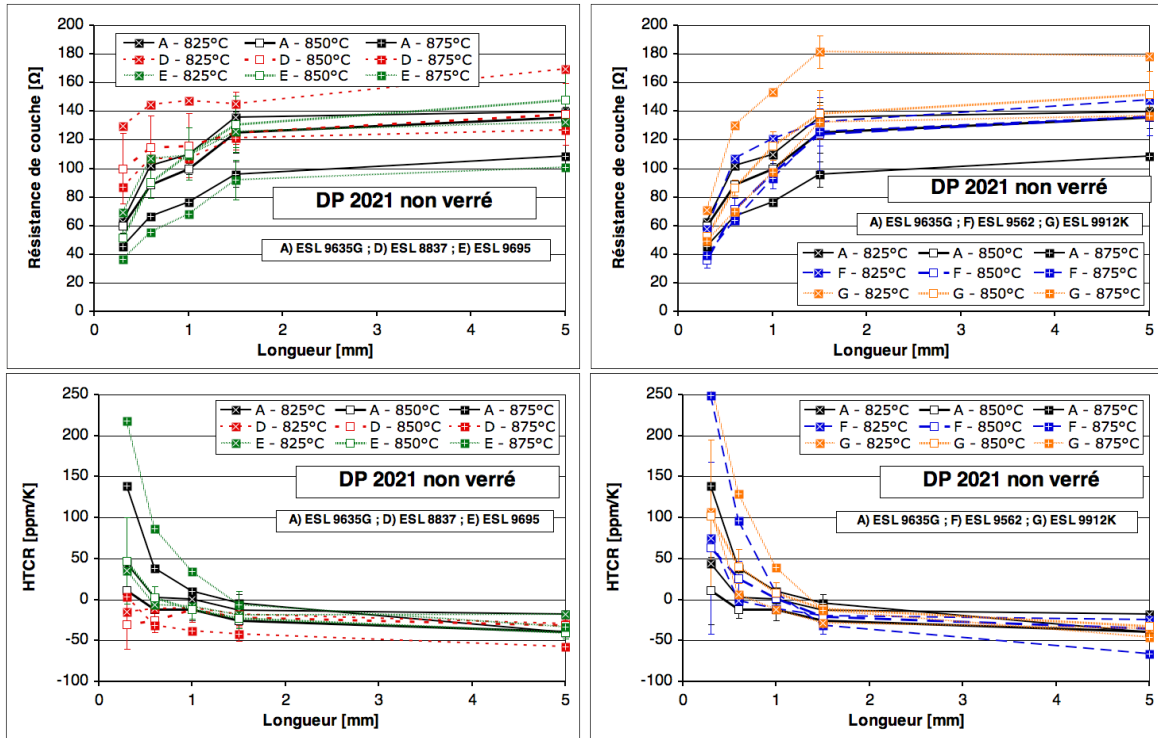


Figure 7. DP 2021 sans verriage (barres d'erreur = écart-type).

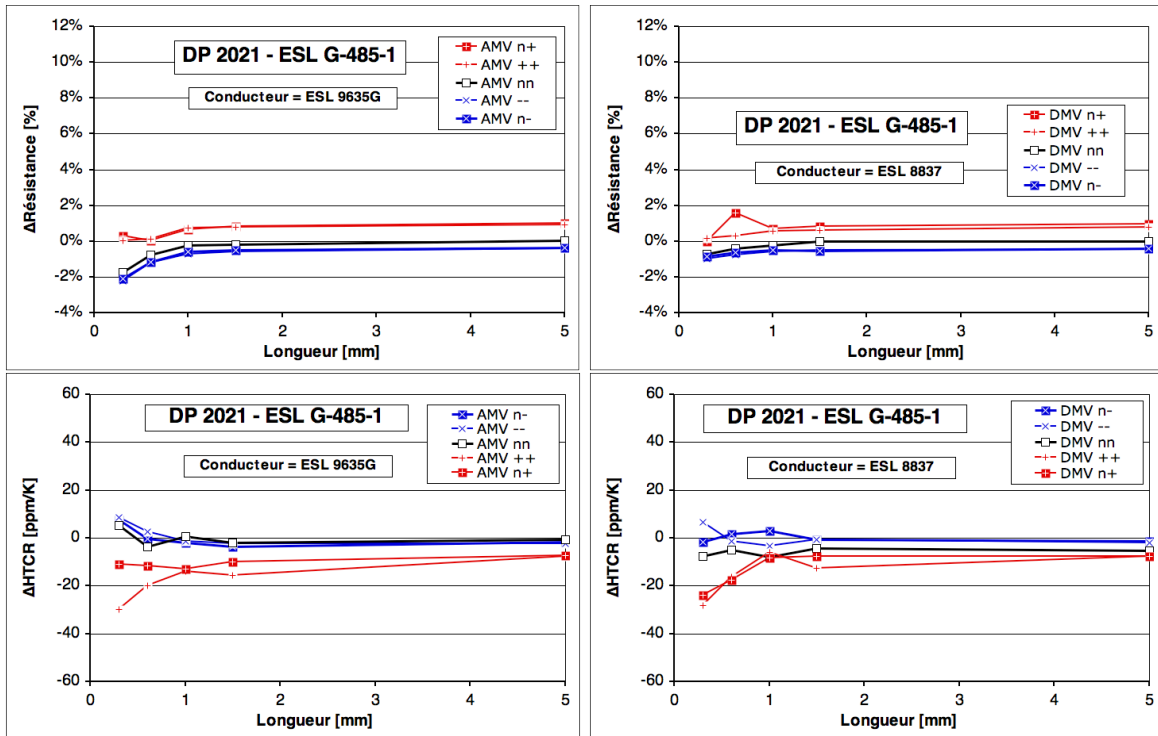


Figure 8. DP 2021 – variation au verriage avec ESL G-485-1.  
Gauche : terminaisons ESL 9635G (Ag:Pd 3:1) ; droite : terminaisons ESL 8837 (Au fin).

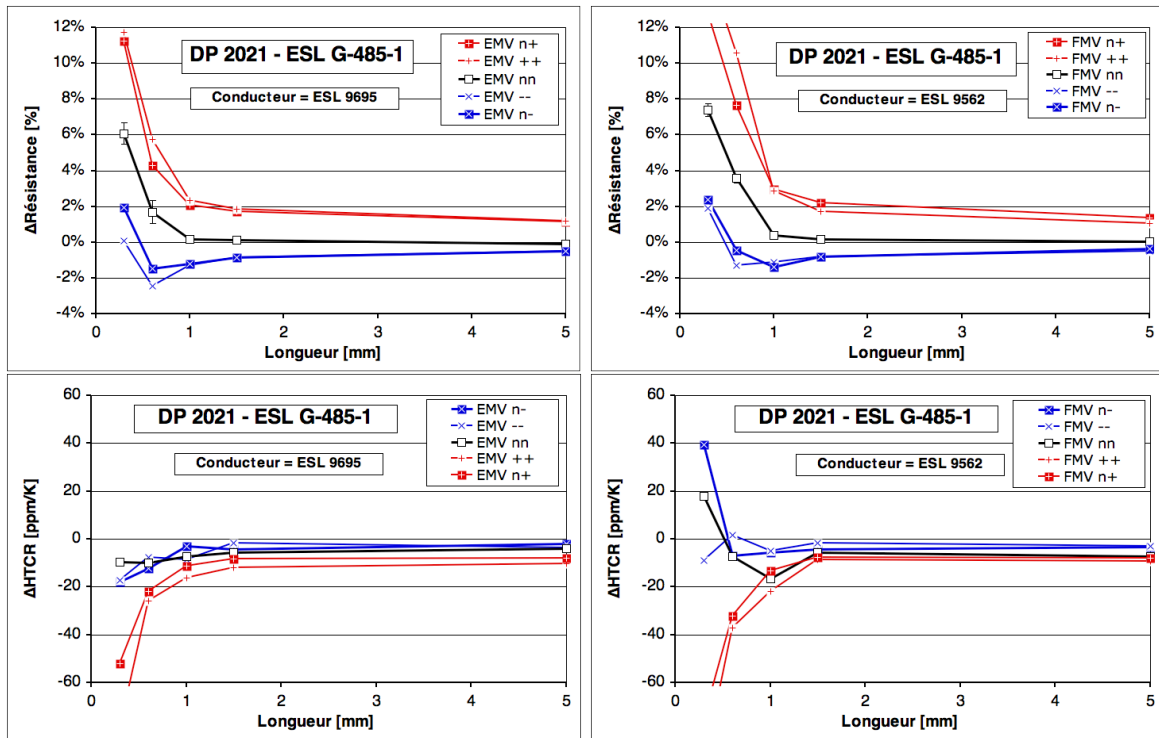


Figure 9. DP 2021 – variation au verrage avec ESL G-485-1.

Gauche : terminaisons ESL 9695 (Ag:Pd 25:1) ; droite : terminaisons ESL 9562 (Ag:Pd+Pt 25:1).

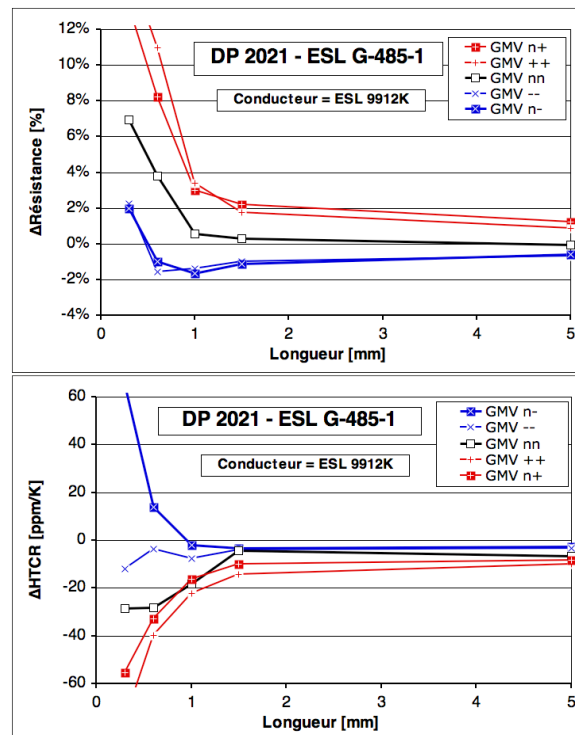


Figure 10. DP 2021 – variation au verrage avec ESL G-485-1 ; terminaisons ESL 9912K (Ag).

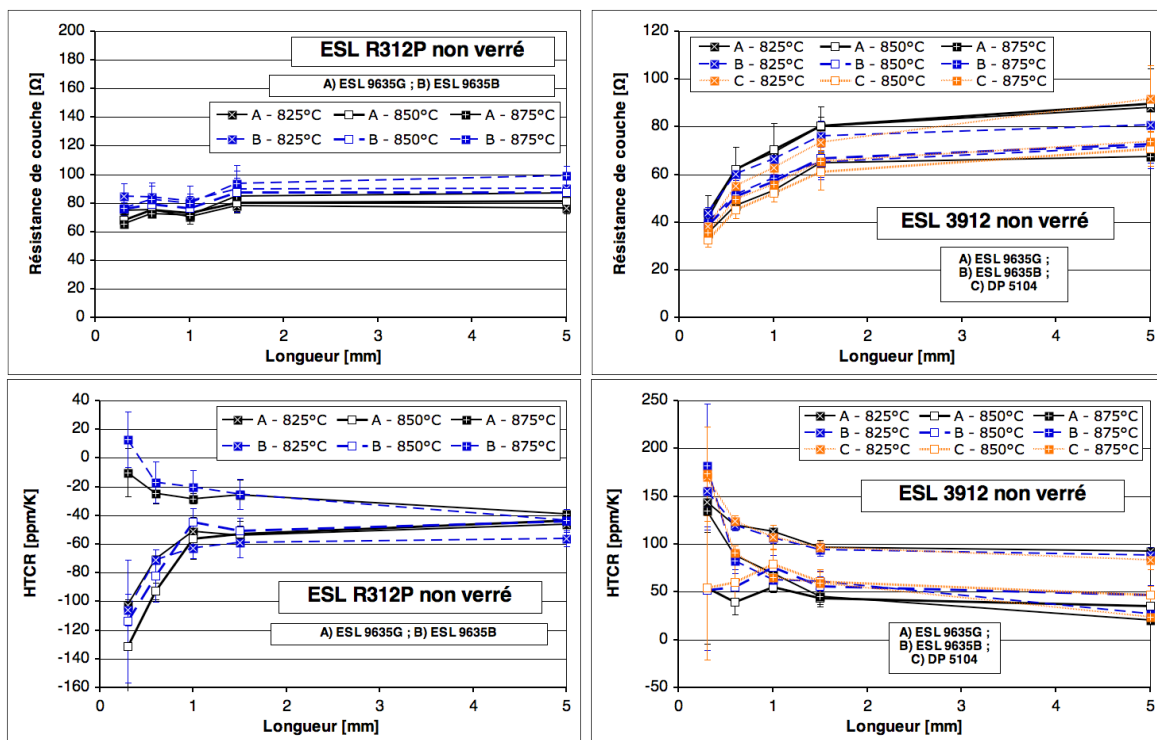


Figure 11. ESL R312P et ESL 3912 sans verrage (barres d'erreur = écart-type).

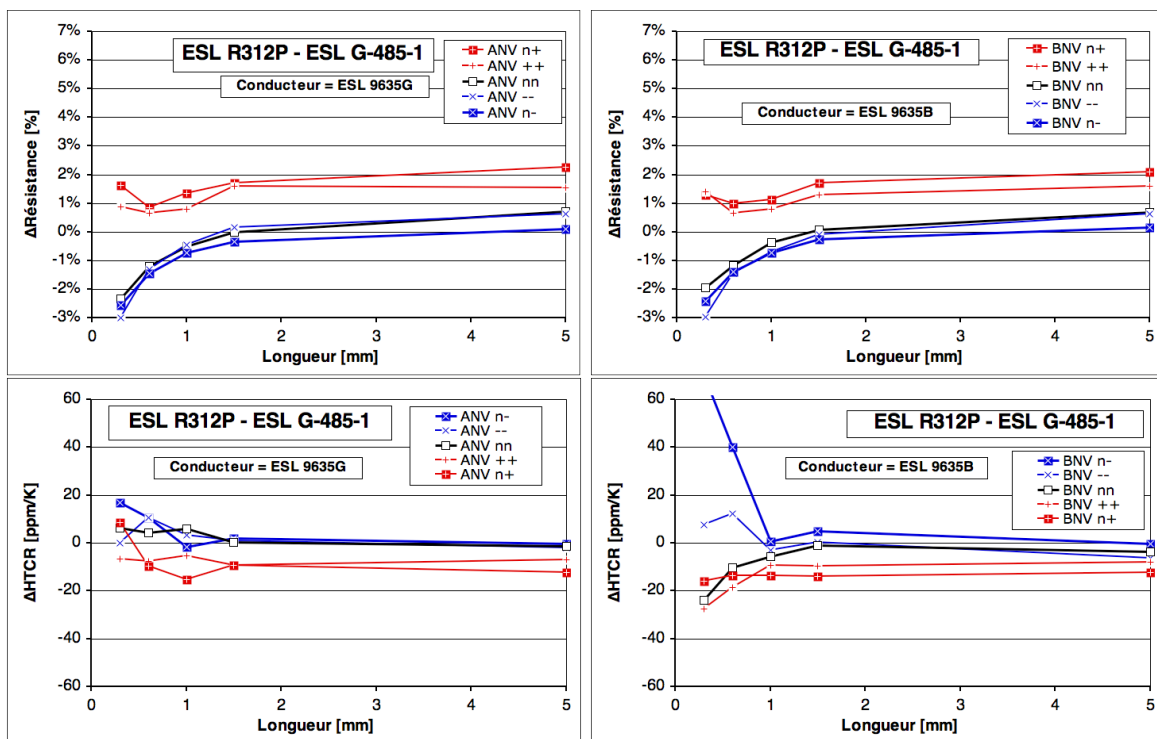


Figure 12. ESL R312P – variation au verrage avec ESL G-485-1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

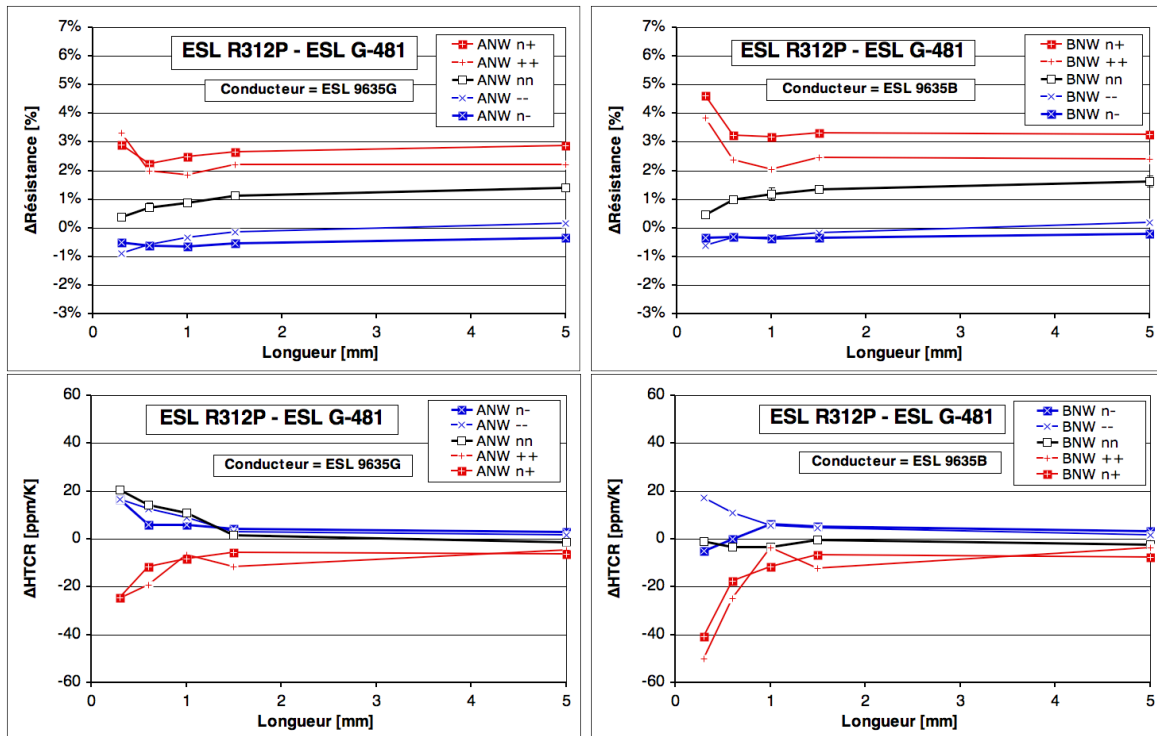


Figure 13. ESL R312P – variation au verrage avec ESL G-481 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

### ESL 3912

Cette composition obsolète a été testée avec les diverses combinaisons de conducteurs Ag:Pd 3:1 et de verrages susceptibles d'être rencontrées dans la production des embases MilliNewton. Les résultats sont montrés aux figures 11 (non verré, avec ESL R312P), 14-16 (verrages 600°C) et 17 (verrage 550°C).

Les valeurs de  $R_s$  sont ici dans l'ensemble un peu basses (80  $\Omega$ ), mais des valeurs jusqu'à 200  $\Omega$  ont en pratique été observées (embases MilliNewton)... L'effet de terminaison est assez important, mais gérable, avec Ag:Pd 3:1. *HTCR* se situe vers -50 ppm/K.

La variation due au verrage est assez importante pour les sortes ayant une cuisson nominale à 600°C : environ +10%, moins pour les faibles longueurs. Cependant, une température légèrement supérieure (625°C) entraîne une très forte augmentation (jusqu'à  $\approx +30\%$ ). Si on suppose que cette augmentation se fait par "consommation" d'une certaine épaisseur de résistance, on peut supposer que l'effet sera fortement augmenté si la résistance est déposée mince : le comportement de cette résistance est donc nettement moins favorable que celui de DP 2021 ou ESL R312P.

L'emploi d'un verrage ayant une température de cuisson plus basse tel que ESL 4771-P1, si acceptable, permet d'utiliser cette résistance sans problème : les variations sont alors de l'ordre de 2% ou moins avec une cuisson à 550°C.

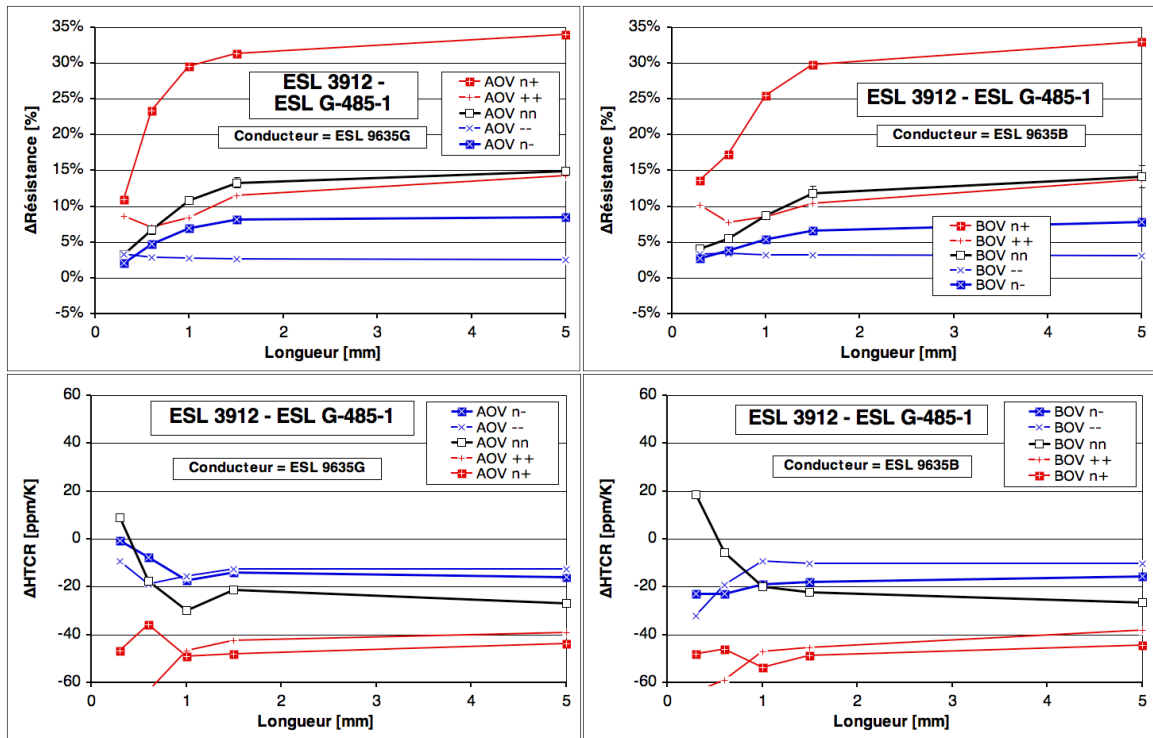


Figure 14. ESL 3912 – variation au verrage avec ESL G-485-1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

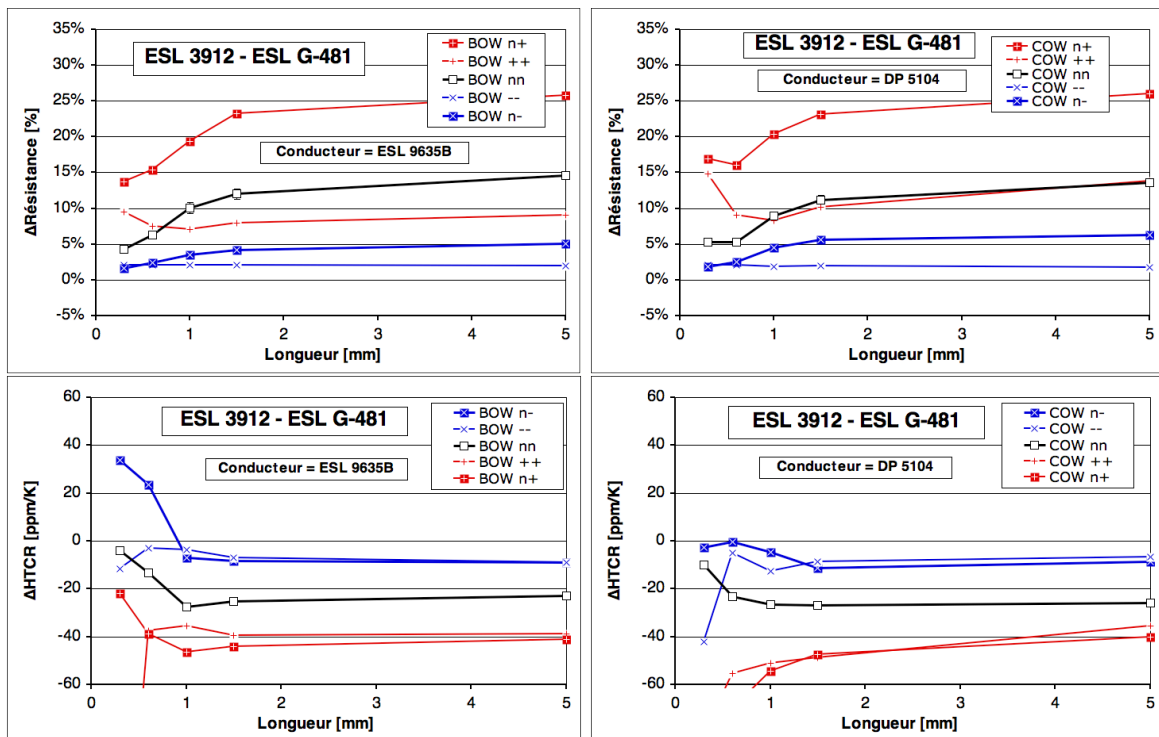


Figure 15. ESL 3912 – variation au verrage avec ESL G-481 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

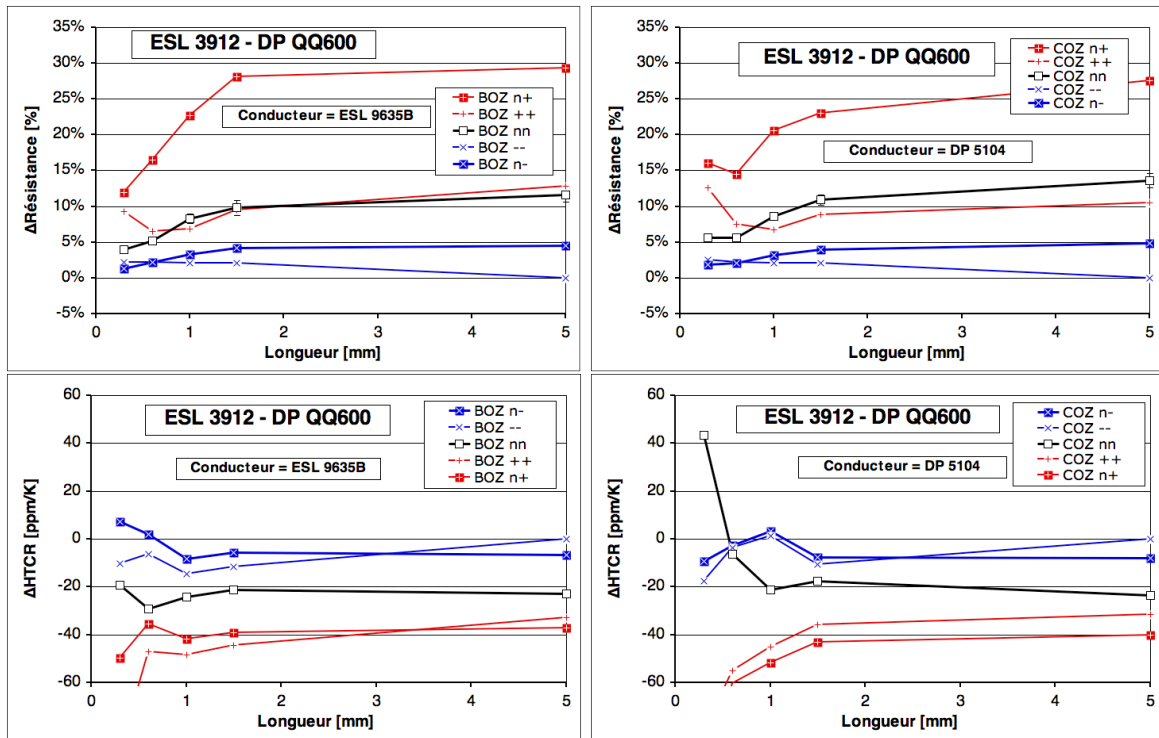


Figure 16. ESL 3912 – variation au verrage avec DP QQ60 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

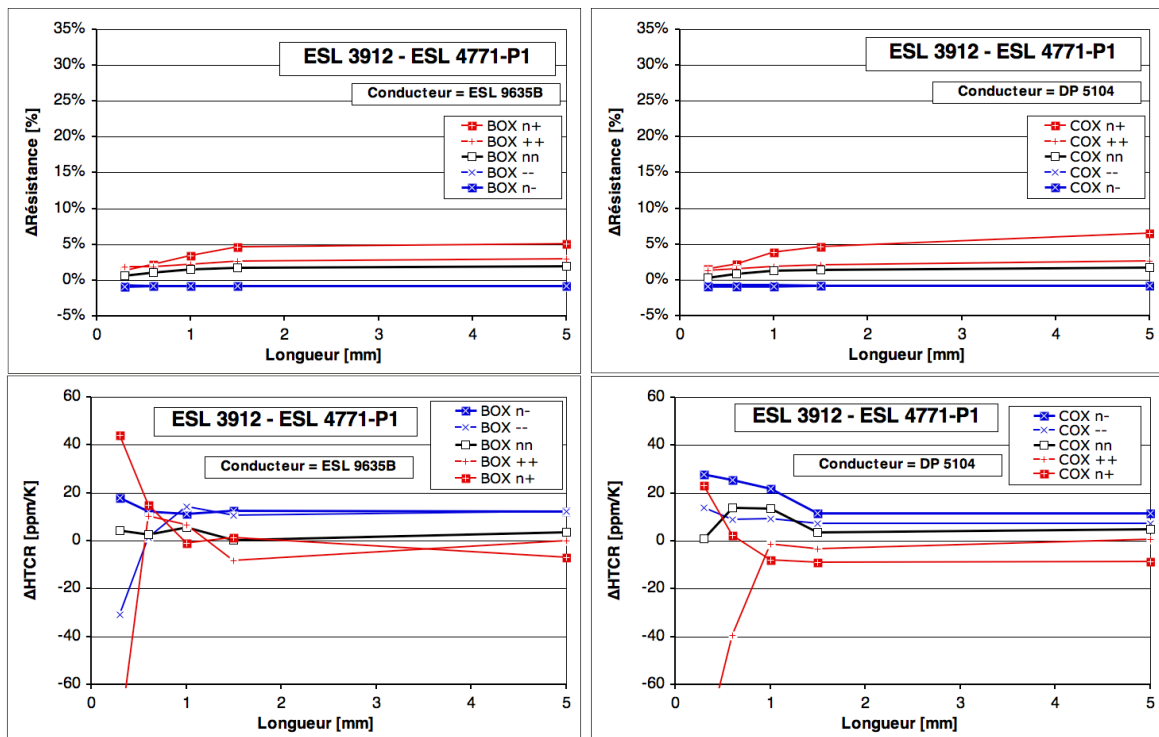


Figure 17. ESL 3912 – variation au verrage avec ESL 4771-P1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).



### 3.3. Compositions résistives 10 kΩ

#### Résistance & HTCR – comparaison

Les valeurs "standard" (longueur 1.5 mm, cuisson à 850°C) des résistances sont comparées à la figure 18. DP 2041 donne en général les meilleures valeurs de  $R_s$  et de  $HTCR$ : proches des valeurs nominales et reproductibles. Dans l'ensemble, aucun problème apparent n'a été constaté.

ESL R314P (valeur plutôt basse → sérigraphier plus mince) est reproductible, mais donne des valeurs élevées de  $HTCR$ . Les valeurs de ESL 3984 et (surtout) ESL 3914 sont assez variables, et ESL 3914 a un  $HTCR$  assez élevé, ce qui n'est pas défavorable pour les embases MilliNewton (donne une augmentation de gain avec la température compensant partiellement la diminution du signal de la poutre).

À cette longueur (1.5 mm), on ne constate pas d'effet de terminaison significatif pour DP 2041 (les autres ont toutes été déposées avec essentiellement les mêmes terminaisons, à savoir Ag:Pd ≈ 3:1).

Dans l'ensemble, aucun problème apparent (fort effet de terminaison inverse ou endommagement apparent) n'a été constaté, et cela pour toutes les combinaisons testées.

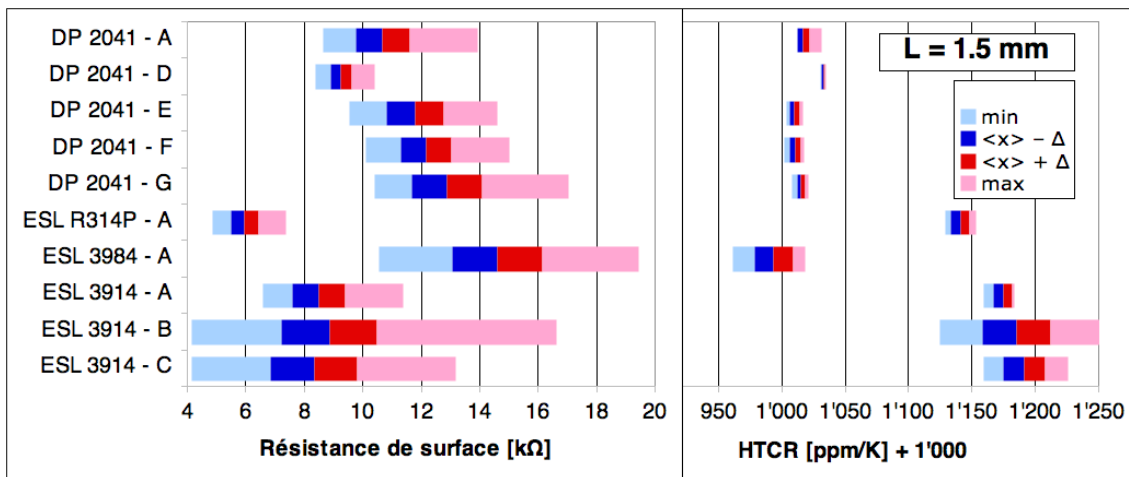


Figure 18. Résistance de couche & coefficient en température des compositions 10 kΩ.  
A-G = terminaisons.

#### DP 2041

DP 2041 a été testée uniquement avec le nouveau verrage ESL G-485-1 et les "nouveaux" conducteurs. Les résultats sans verrage sont montrés à la figure 19 et l'effet du verrage aux figures 20-22. Cette composition a de bonnes caractéristiques : faible sensibilité à la température et aux effets de terminaison, même pour les terminaisons riches en Ag, et  $HTCR$  modéré, dans la bande de  $\pm 50$  ppm/K.

La compatibilité avec le verrage est également bonne : on n'observe qu'une faible baisse d'environ 4% de  $R_s$ , peu dépendante des conditions de cuisson et aux effets de terminaison, et l'effet sur  $HTCR$  est très faible ( $< 10$  ppm/K).

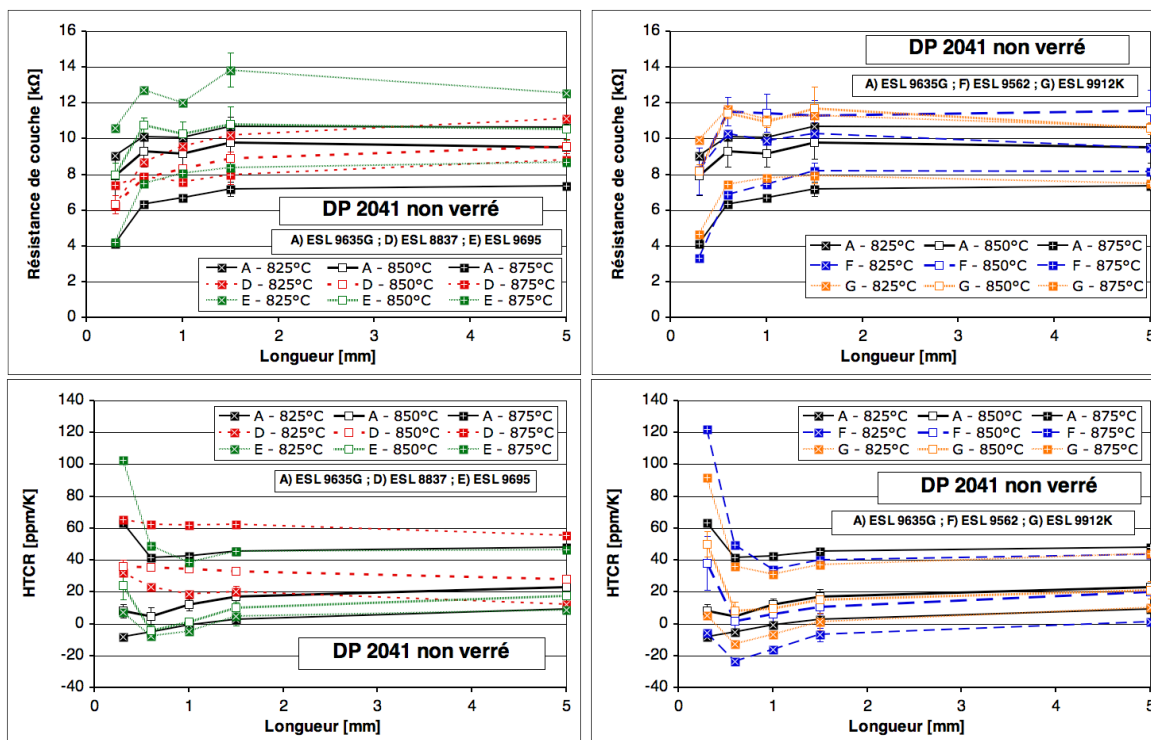


Figure 19. DP 2041 sans verriage (barres d'erreur = écart-type).

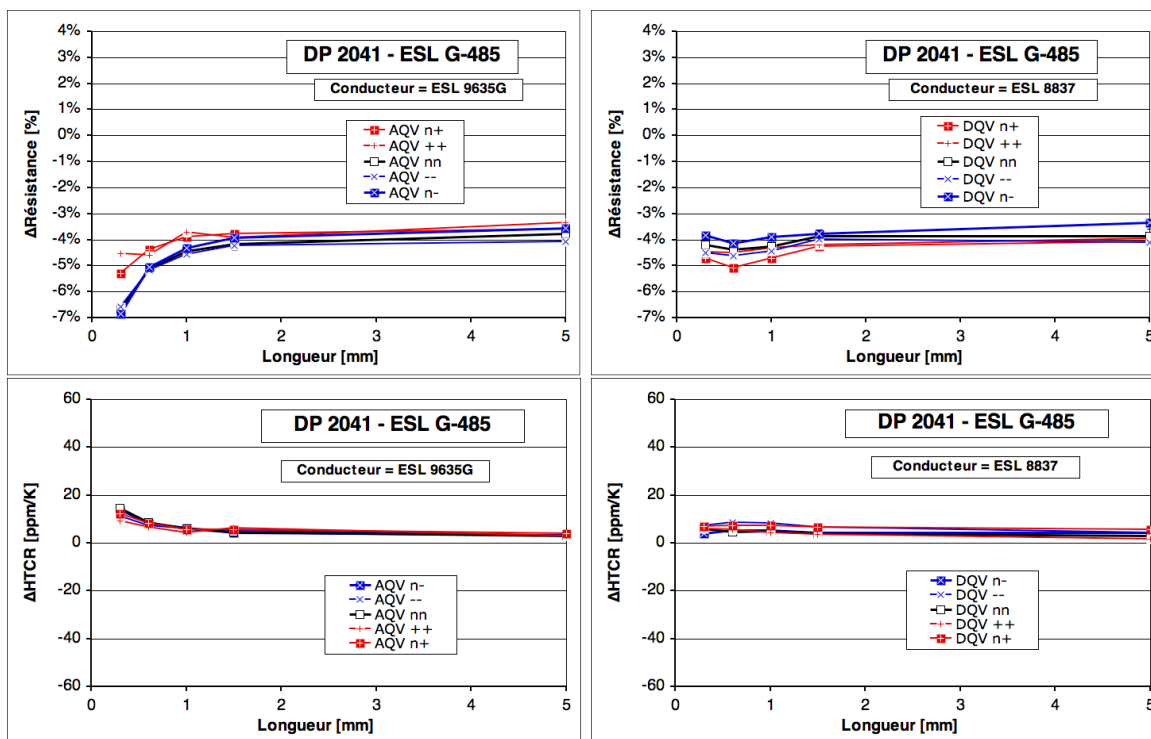


Figure 20. DP 2041 – variation au verriage avec ESL G-485-1.  
Gauche : terminaisons ESL 9635G (Ag:Pd 3:1) ; droite : terminaisons ESL 8837 (Au fin).

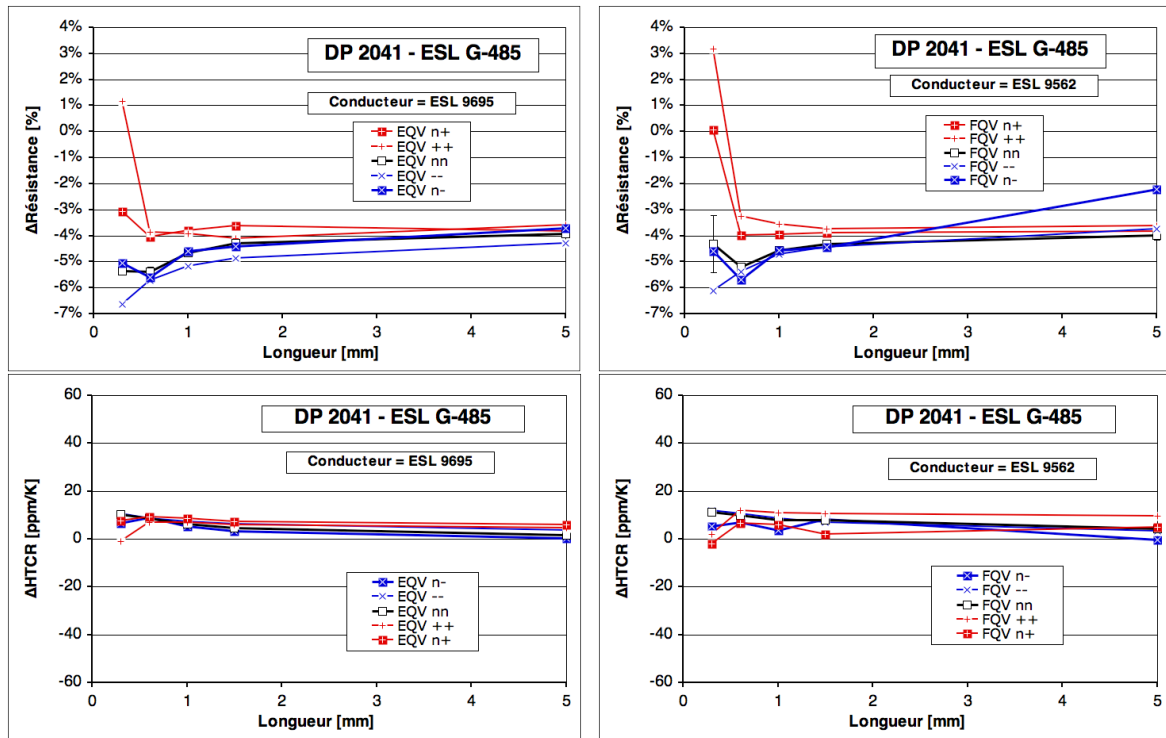


Figure 21. DP 2041 – variation au verrage avec ESL G-485-1.  
Gauche : terminaisons ESL 9695 (Ag:Pd 25:1) ; droite : terminaisons ESL 9562 (Ag:Pd+Pt 25:1).

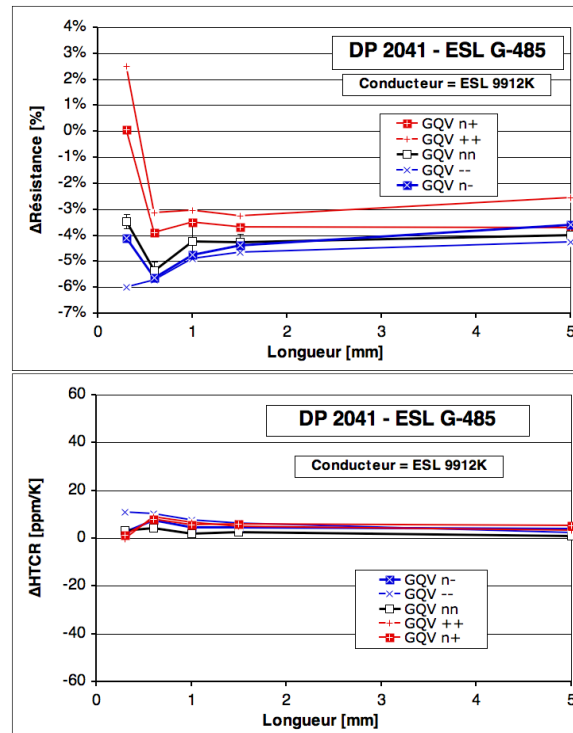


Figure 22. DP 2041 – variation au verrage avec ESL G-485-1 ; terminaisons ESL 9912K (Ag).

## ESL R314P

Cette composition n'a été testée qu'avec une configuration de deux "nouvelles" compositions : le conducteur Ag:Pd 3:1 ESL 9635G et le verrage ESL G-485-1. Les résultats sont montrés à la figure 23.

Cette composition présente une très importante dépendance de la température de cuisson ;  $R_s$  diminue d'un facteur 3 entre 825° et 875°C (DP 2041 : de l'ordre de 30%), et  $HTCR$  change aussi très fortement (+200 ppm/K, contre +40 pour DP 2041). De plus, la résistance chute passablement au verrage, de l'ordre de -20%, et l'effet de terminaison est important, tant à la cuisson de la résistance qu'au verrage.

Cette composition est donc à utiliser avec une prudence particulière, et l'on doit s'attendre à d'importantes fluctuations des valeurs obtenues...

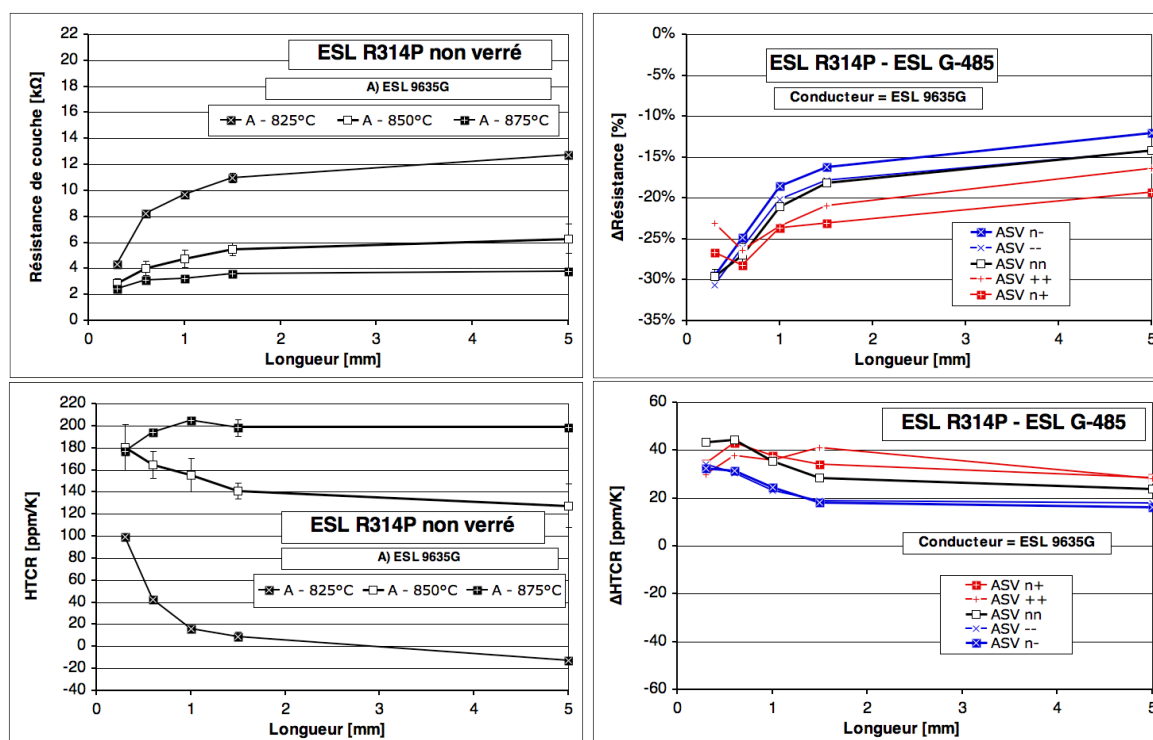


Figure 23. ESL R314P, non verré & variation au verrage avec ESL G-485-1 (barres d'erreur = écart-type).

## ESL 3984

Comme ESL R314P, cette composition n'a été testée qu'avec le conducteur Ag:Pd 3:1 ESL 9635G et le verrage ESL G-485-1. Les résultats sont montrés à la figure 24.

Cette composition a une dépendance assez importante mais encore gérable de la température de cuisson ; entre 825 et 875°C,  $R_s$  diminue d'un facteur 2 &  $HTCR$  augmente de 40 ppm/K. La variation au verrage est en revanche assez modérée. Cette composition peut donc en principe être utilisée sans trop de problèmes.

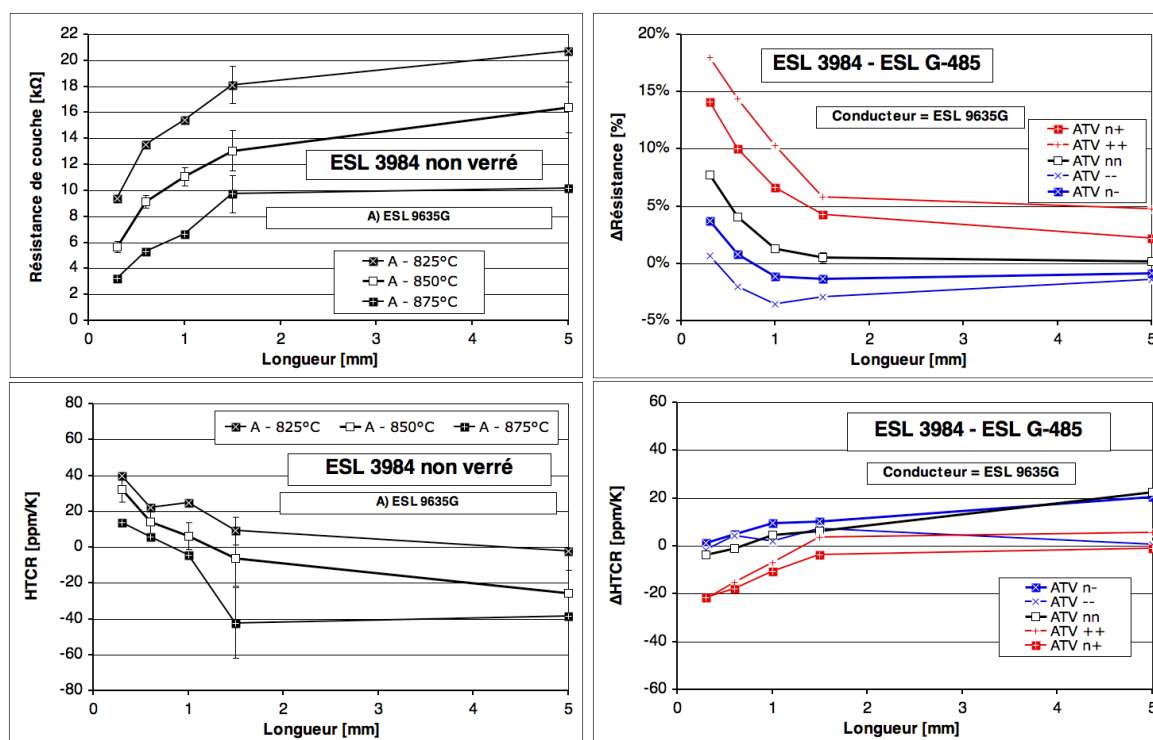


Figure 24. ESL 3984, non verre & variation au verre avec ESL G-485-1 (barres d'erreur = écart-type).

### ESL 3914

Comme ESL 3912 (la composition 100  $\Omega$  correspondante), cette composition obsolète, issue d'un mélange d'anciens pots, est destinée à la production des embases MilliNewton et a donc été testée avec les mêmes combinaisons. Les résultats sont montrés aux figures 25 (non verre), 26-28 (verrages 600°C) et 29 (verrage 550°C).

Les valeurs de  $R_s$  sont un peu basses ( $\cong 8 \text{ k}\Omega$ ), et leur dépendance de la température de cuisson est modérée, voisine de celle de DP 2041 (-30% entre 825 et 875°C). En revanche,  $HTCR$  est assez élevé (OK – favorable pour production d'embases) et dépendant de la cuisson. La variation due au verre est modérée, pour toutes les combinaisons étudiées, tout comme l'effet de terminaison. Cette composition ne pose donc apparemment pas trop de problèmes, au contraire de ESL 3912 qui semble plus critique.

Globalement, la combinaison de ces deux compositions tend à donner des gains faibles pour l'électronique du MilliNewton-B [1], vu que la valeur de ESL 3914 (numérateur du gain) tend à être un peu basse, alors que celle de ESL 3912 (dénominateur) a été observée en pratique à  $\cong 200 \Omega$ , soit le double de la valeur nominale, pour la série MilliNewton-Bb 08-400.

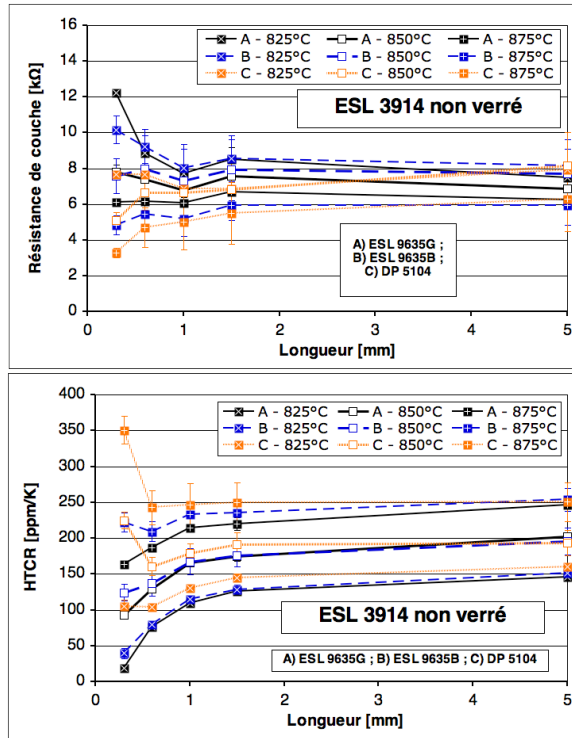


Figure 25. ESL 3914 sans verriage (barres d'erreur = écart-type).

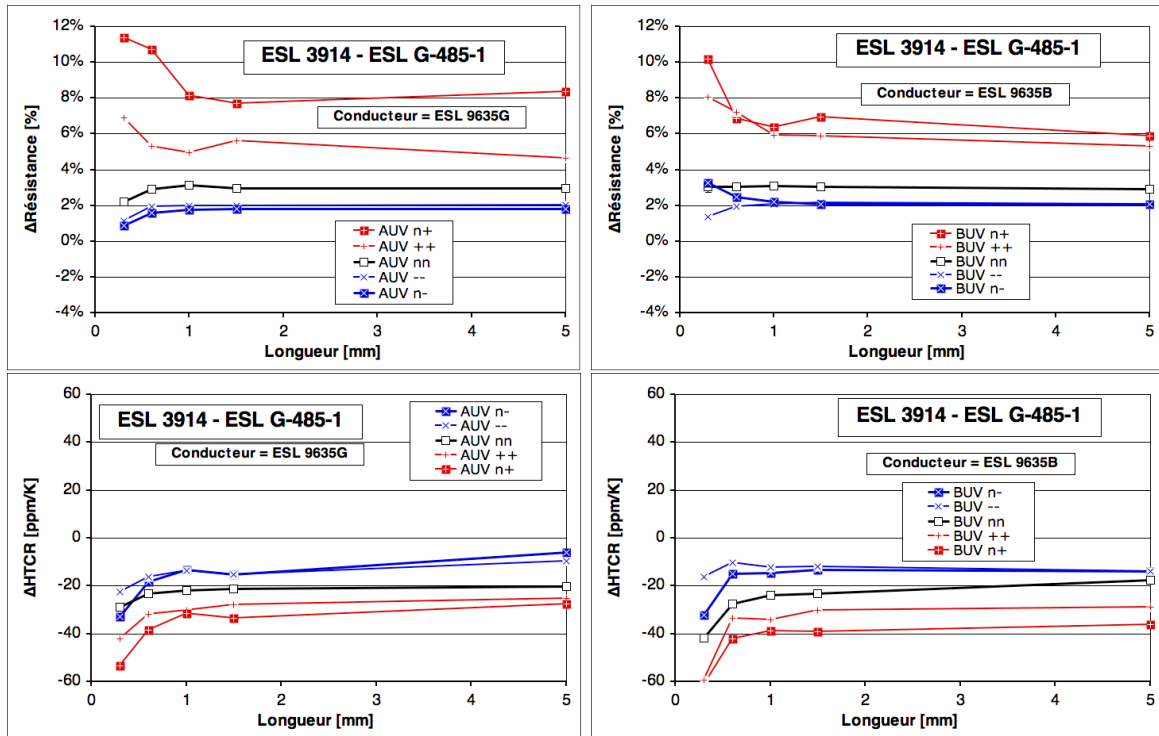


Figure 26. ESL 3914 – variation au verriage avec ESL G-485-1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

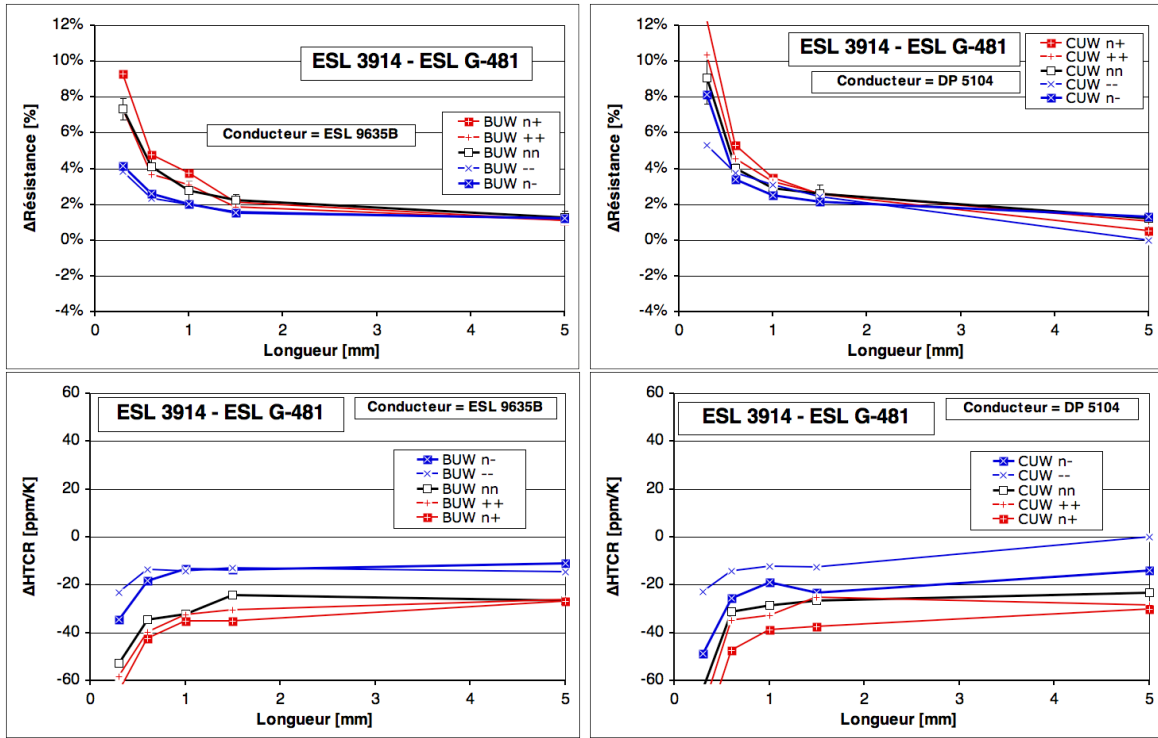


Figure 27. ESL 3914 – variation au verrage avec ESL G-485-1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

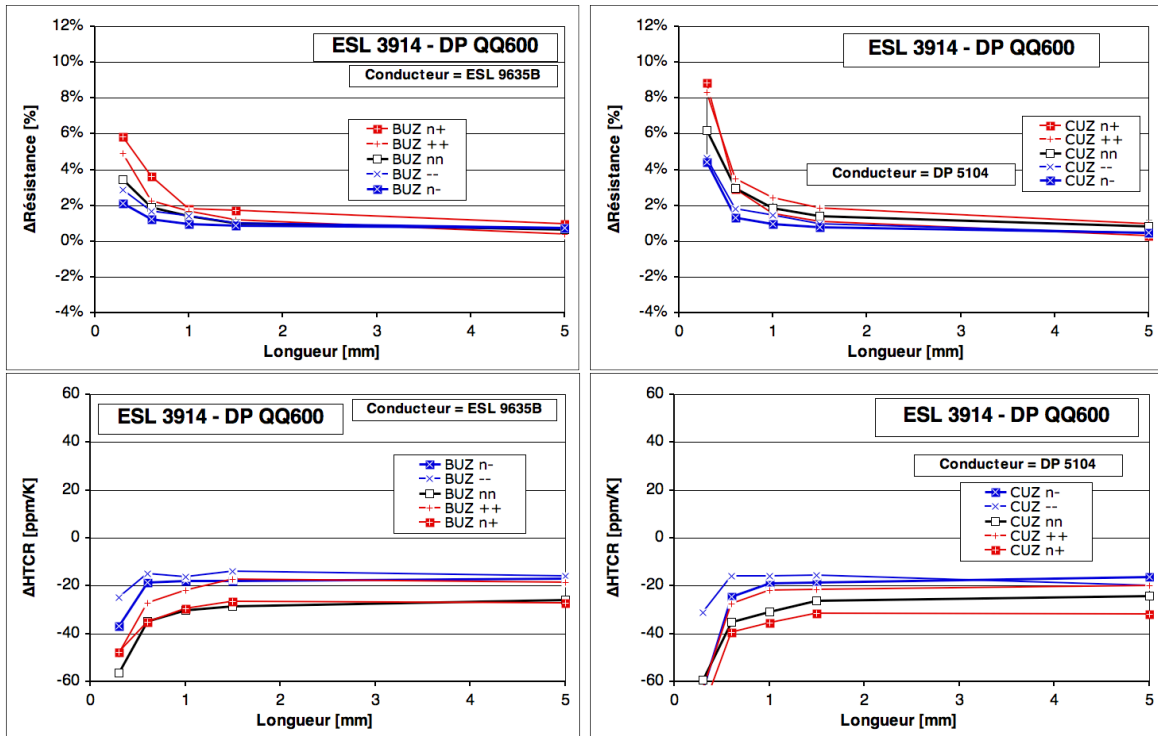


Figure 28. ESL 3914 – variation au verrage avec DP QQ600 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

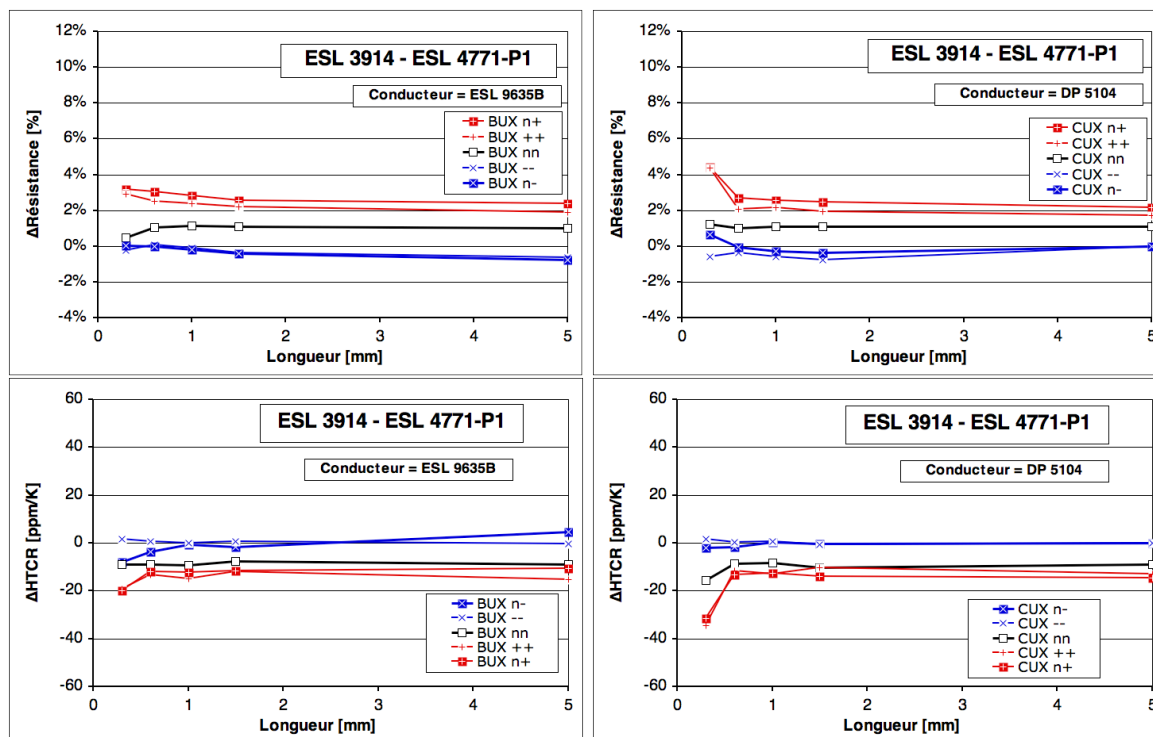


Figure 29. ESL 3914 – variation au verrage avec ESL 4771-P1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

### 3.4. Composition résistive 100 Ω PTC – ESL 2612I

Cette composition a été testée avec le plus de combinaisons, car elle accompagne les séries de MilliNewton fabriquées avec les anciennes pâtes, tout en étant conservée comme standard pour l'application en tant que résistance PTC sur alumine (DP 5092D fonctionne bien sur diélectrique, mais est trop critique sur alumine [2]).

Les résultats sont donnés aux figures 30 à 35. ESL 2612I est assez sensible – mais de manière prévisible – aux conditions de préparation, ce qui peut être utilisé pour ajuster ses propriétés. La résistance de couche  $R_s$  et le coefficient en température  $HTCR$  sont dans la norme (120 vs.  $100 \pm 20 \Omega$  et  $+2'100$  vs.  $+2'200 \pm 400$  ppm/K), avec un effet de terminaison significatif pour Ag:Pd 3:1, très semblable pour les trois terminaisons de ce type.

La cuisson à 600°C des verrages ESL G-485-1, ESL G-481 et DP QQ600 affecte significativement ces valeurs ( $\Delta R_s \cong 15\%$  ;  $\Delta HTCR \cong -50$  ppm/K), de manière très dépendante des conditions de cuisson. Les terminaisons sont plus altérées, ce qui compense partiellement l'effet initial dû à la cuisson des résistances. Pour le verrage à cuisson à 550°C, ESL 4771-P1, ces variations sont environ +5% et +60 ppm/K.

Globalement, cette composition est la meilleure PTC actuellement disponible, malgré la quelque peu trop forte influence du verrage ; aucun problème visible de compatibilité n'a d'ailleurs été observé avec les 10 combinaisons testées.



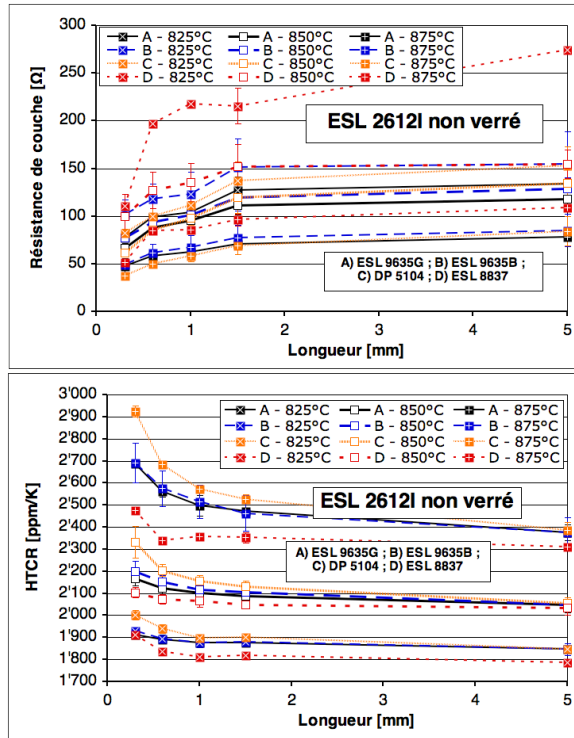


Figure 30. ESL 2612I sans verrage (barres d'erreur = écart-type).

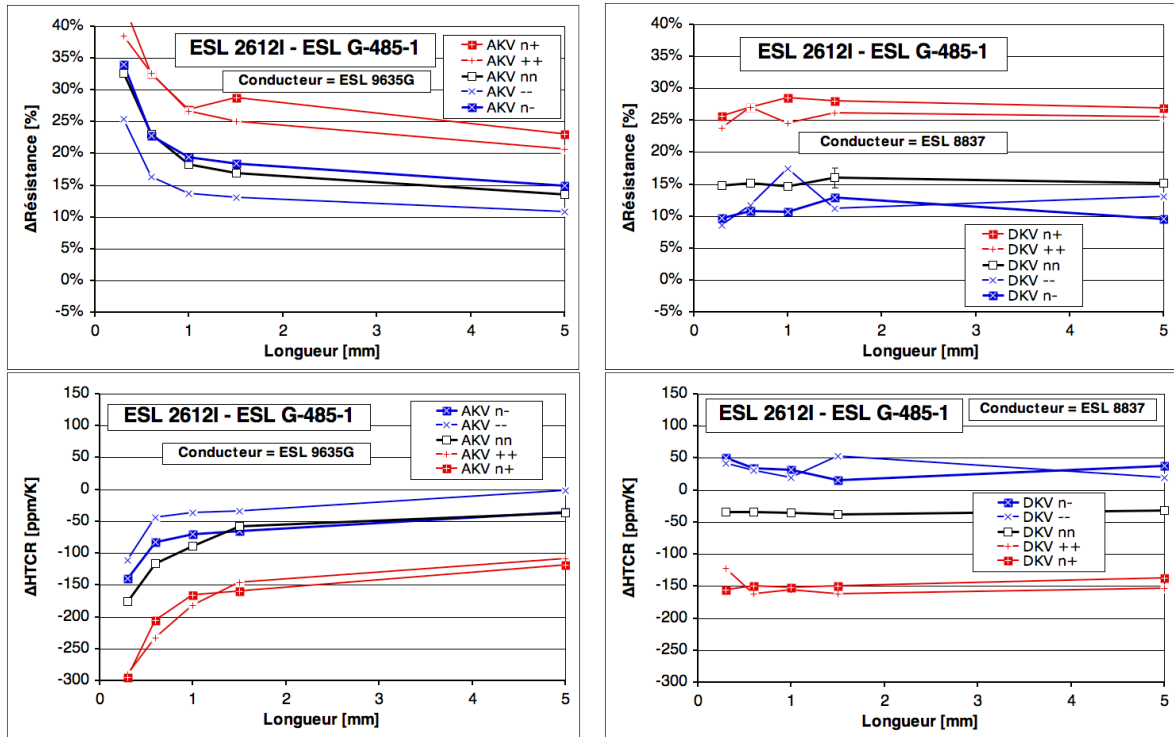


Figure 31. ESL 2612I – variation au verrage avec ESL G-485-1 (terminaisons Ag:Pd 3:1 + Au).

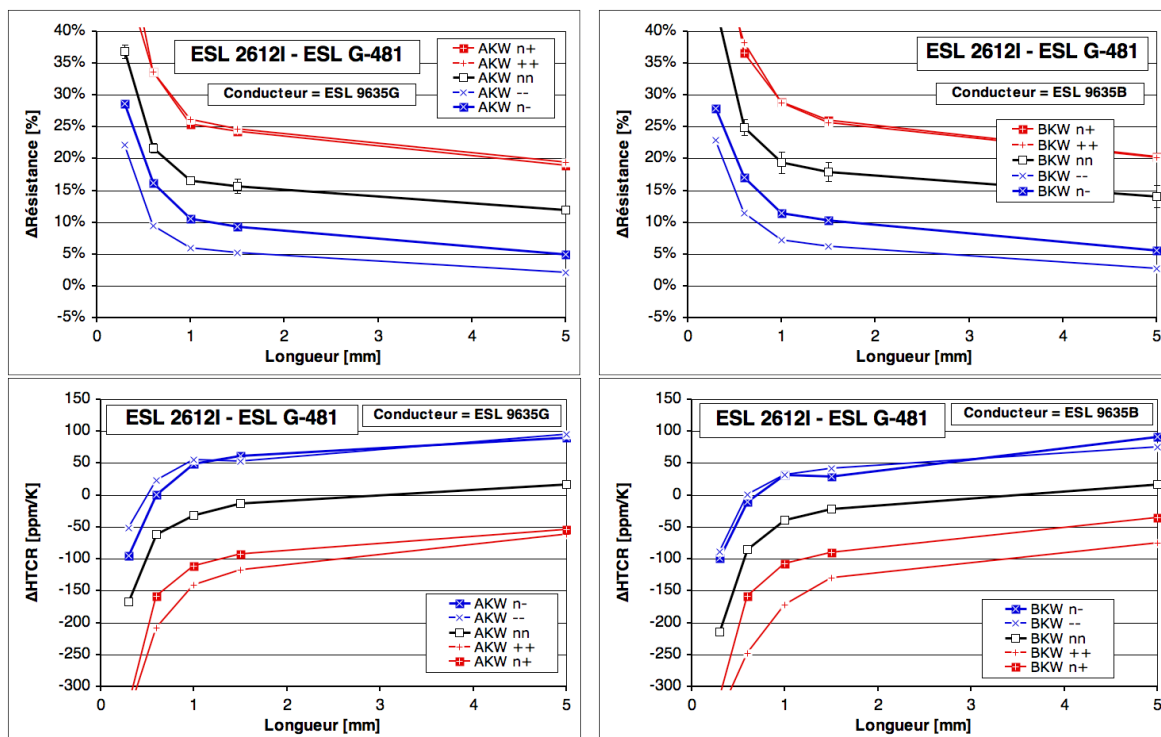


Figure 32. ESL 2612I – variation au verrage avec ESL G-481 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

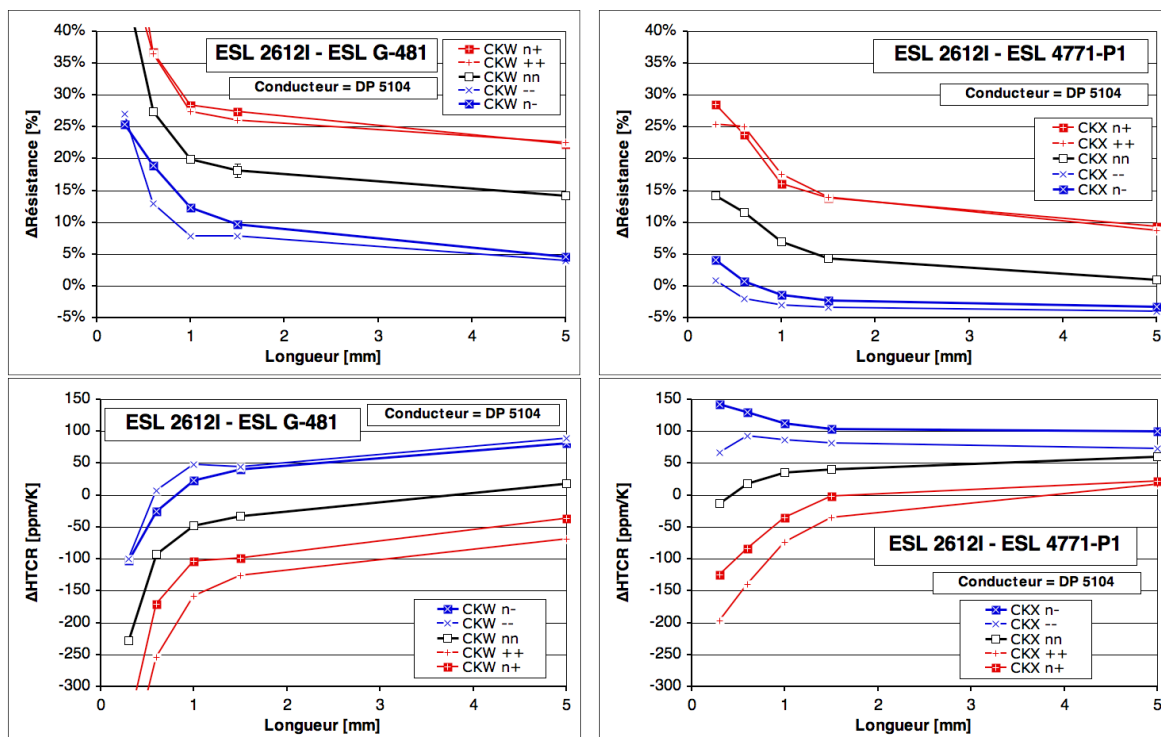


Figure 33. ESL 2612I – variation au verrage (terminaisons Ag:Pd 3:1).  
Gauche : avec ESL G-481 ; droite : ESL 4771-P1.

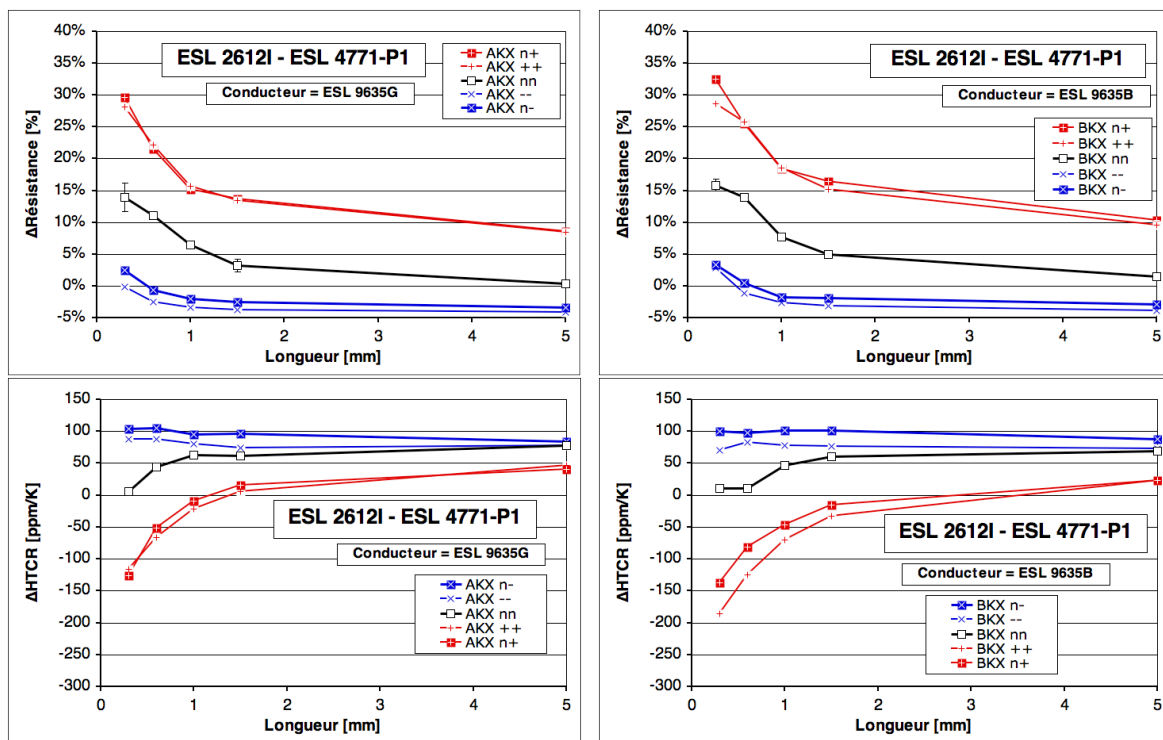


Figure 34. ESL 2612I – variation au vantage avec ESL 4771-P1 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

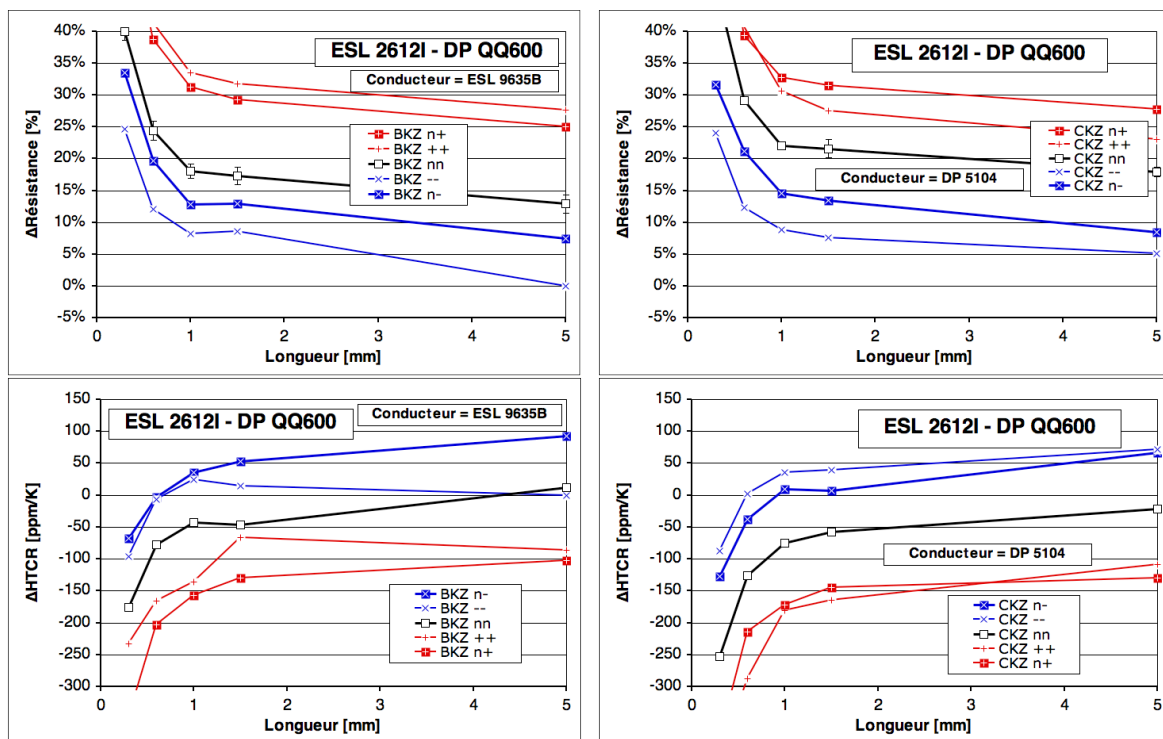


Figure 35. ESL 2612I – variation au vantage avec DP QQ600 (terminaisons Ag:Pd 3:1).

## 4. Aspect des verrages

Les verrages ont été contrôlés optiquement ; le résultat est donné au tableau 6.

Verrage	Cuisson standard -25°C -	Cuisson standard <b>n</b>	Cuisson standard +25°C +
<b>ESL G-485-1</b> V Std. = 600°C	Mat, mais dense au feutre ; un peu trop faible mécaniquement, sinon OK	Mat, mais dense au feutre ; assez solide, mais tend à éclater si rayé trop fort	Comme <b>n</b> , mais un peu plus solide, et légèrement plus lisse (l'aspect reste globalement mat)
<b>ESL G-481</b> W Std. = 600°C	Légèrement poreux (feutre), un peu trop faible mécaniquement	Dense au feutre, pas très lisse → à peu près la bonne température pour l'ajustement (un peu trop ?)	Dense et lisse → bon pour protection, mais un peu trop haut pour trim
<b>DP QQ600</b> Z Std. = 600°C	Mat, un peu poreux (?), encore pas tout à fait assez solide	Fritté, dense, mais semble avoir pas mal de petites bulles / coule peu	Encore plus dense que <b>n</b> , moins de bulles & coule légèrement plus
<b>ESL 4771-P1</b> X Std. = 550°C	Mat, un peu poreux (?), a fritté mais encore trop faible mécaniquement	Aspect mat, mais semble plus dense ; plus solide (reste plus faible que V, W et Z)	Aspect toujours mat, mais encore un peu plus solide que <b>n</b>

Tableau 6. Aspect optique des verrages.

## 5. Anciens résultats pour série DP 2000

En complément des résultats de cette étude, cette partie donne quelques anciens résultats (anciens TP de 1999), plus complets pour la série DP 2000, qui sont reportés aux figures 36 à 39. Avec des terminaisons classiques de type Ag:Pd  $\cong$  3:1 ou Au, ces encres se comportent sans problème. Pour les quatre compositions étudiées (DP 2021 / 100 $\Omega$ , DP 2031 / 1 k $\Omega$ , DP 2041 / 10 k $\Omega$  et DP 2051 / 100 k $\Omega$ ), on obtient de bons résultats : valeurs reproductibles, effet de terminaison et coefficient en température modérés, et faible variation au verrage.

Si les valeurs faibles (DP 2021 & DP 2031) ont d'excellentes propriétés à l'ajustement, ce n'est pas le cas des valeurs élevées. L'expérience sur l'ajustement passif des anciennes embases MilliNewton [3] montre que Heraeus (Her) R8941 (10 k $\Omega$ ) & R8951 (100 k $\Omega$ ) sont des compositions prometteuses se comportant bien à l'ajustement et au verrage.

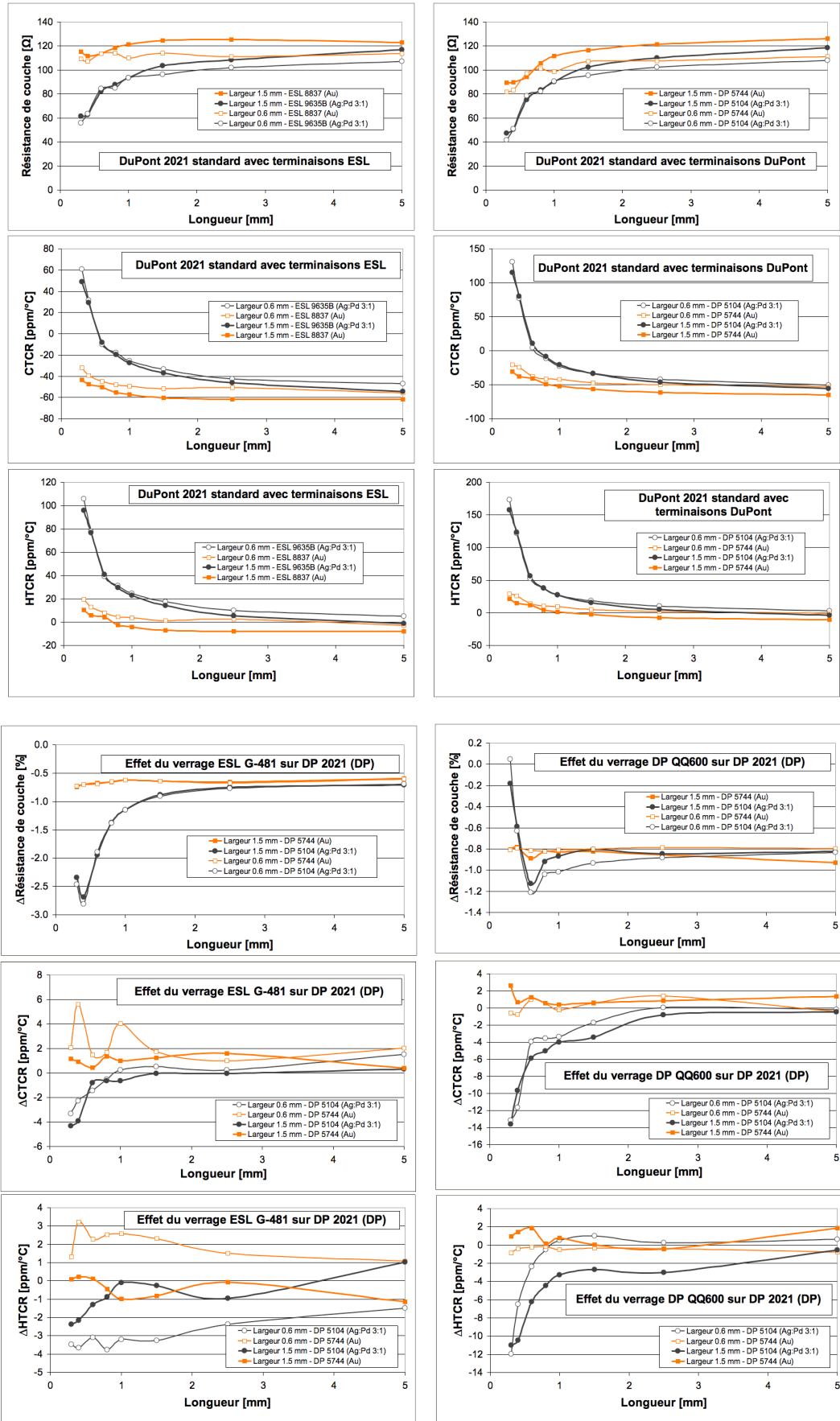


Figure 36. DP 2021, cuit à 850°C sans verriage, & effet des verrages, cuits à ≈ 580°C.

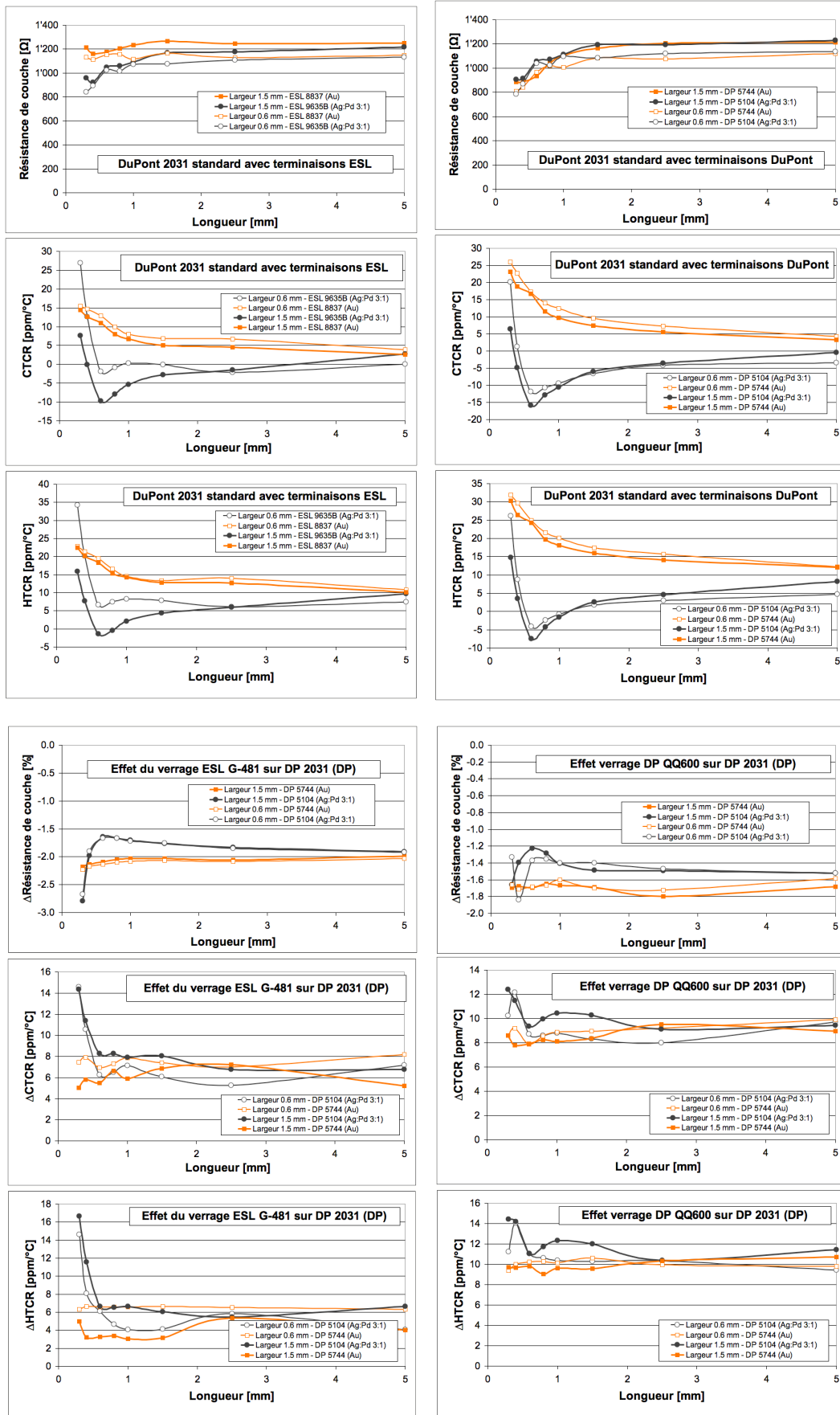


Figure 37. DP 2031, cuit à 850°C sans verriage, & effet des verrages, cuits à  $\approx$  580°C.

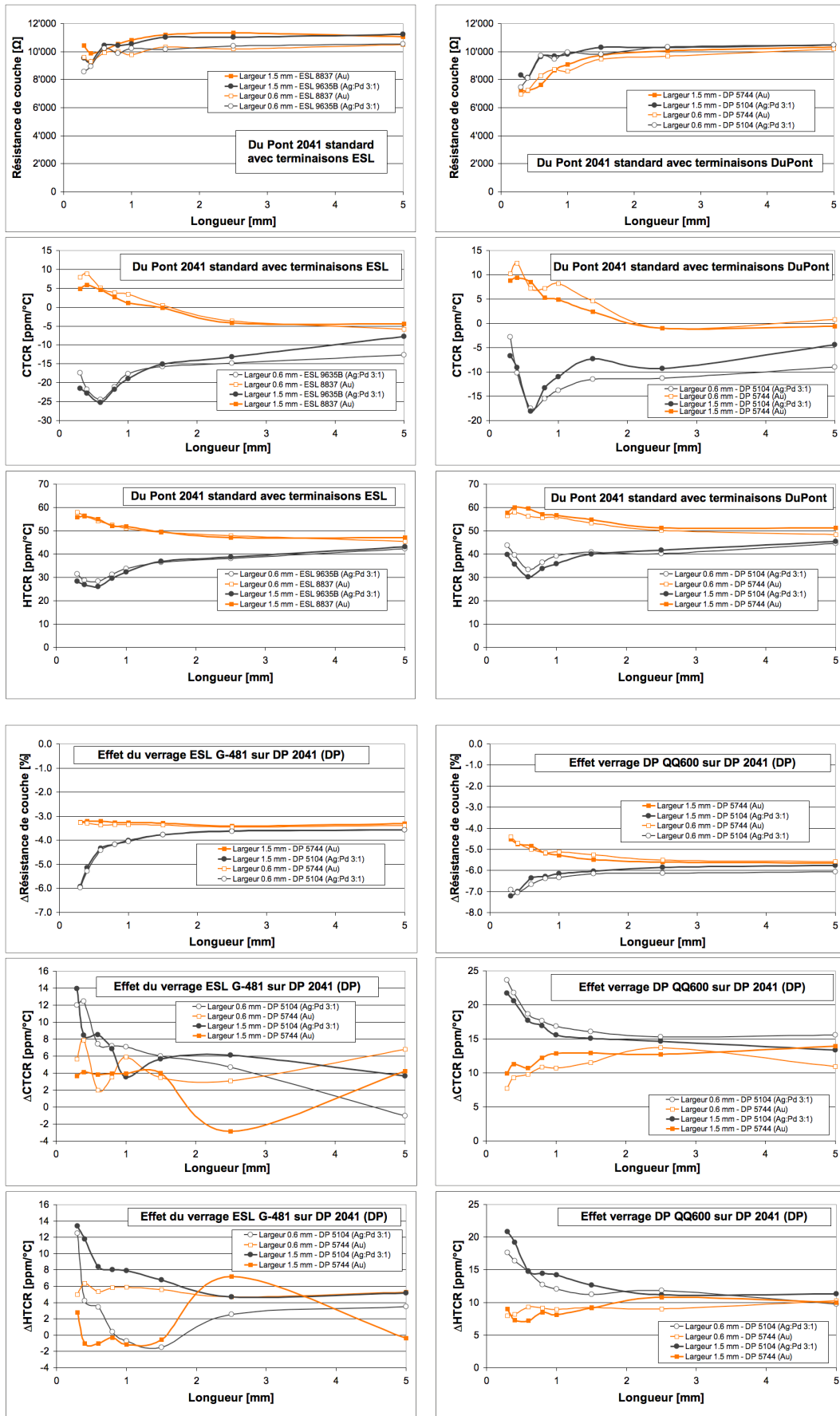


Figure 38. DP 2041, cuit à 850°C sans verriage, & effet des verriages, cuits à ≈ 580°C.

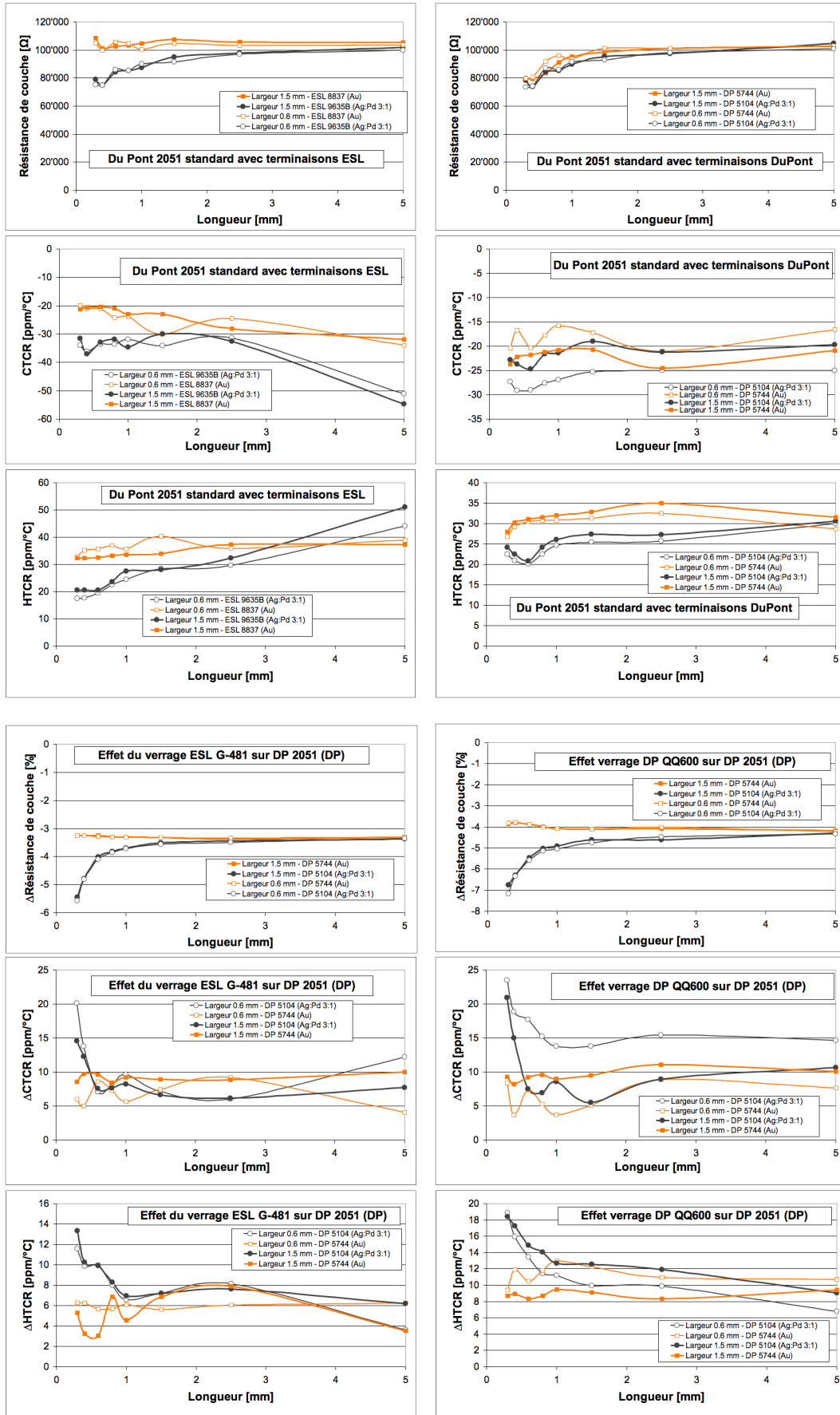


Figure 39. DP 2051, cuit à 850°C sans verrage, & effet des verrages, cuits à ≈ 580°C.



## 6. Petite qualification du brasage sur DP 5104

La métallisation DuPont 5104 recouverte de brasure Sn62 ou Sn96, et des composants 0603 ont été montés & testés en cisaillement.

- **Sn62** : force = 42 & 59 N ; destruction du composant → OK
- **Sn96** : force = 37 & 23 & 19 N ; destruction du composant → OK

Les forces sont plus faibles avec Sn96 (mouillage, plus dur → rupture locale du composant ?), mais tout à fait acceptables. C'est essentiellement le composant qui casse, ou sa propre métallisation qui se décolle ; pour la gamme de forces observées, la brasure n'est pas en cause.

## 7. Conclusions

Cette étude a permis de qualifier un set d'encre conductrices, résistives et vitreuses pour la fabrication de circuits en couches épaisses comportant des résistances, sur alumine. Cette qualification poursuivait différents objectifs :

- a) établir un set à utiliser pour applications générales en R+D, prototypage et petites productions ;
- b) qualifier les compositions plus anciennes / obsolètes pour leur utilisation dans la fabrication de plus grandes séries de produits (MilliNewton, voire CentoNewton) ;
- c) migrer progressivement vers des compositions RoHS / sans plomb.

### 7.1. Set pour applications générales

Le tableau 7 donne et commente les compositions recommandées actuellement pour une application générale. Bien entendu, l'utilité de ces combinaisons sur des substrats autres que l'alumine doit être testée.

Fonction	Encre(s)	Notes
Conducteur Au fin	ESL 8837G	Finir ESL 8837
Conducteur Ag:Pd $\cong$ 3:1	ESL 9635G	Finir ESL 9635B
Conducteurs riches en Ag	ESL 9912K (Ag) ESL 9695G (Ag:Pd $\cong$ 25:1) ESL 9562G (Ag:Pd+Pt $\cong$ 25:1)	Finir ESL 9912A, 9695 & 9562. ESL 9562 / 9562G : autre type d'adhésion ( $\approx$ fritless)
Résistance 10 $\Omega$	ESL 3911	Remplacer à terme (Cd !), par ESL R311P, DP 2011, ...
Résistance 100 $\Omega$	DP 2021, ESL R312P	Tester ESL R312P in extenso sur une série MilliNewton
Résistances 1...100 k $\Omega$ , standard	DP 2031 (1 k $\Omega$ ) DP 2041 (10 k $\Omega$ ) DP 2051 (100 k $\Omega$ )	DP 2041 pas terrible et DP 2051 très mauvaise à l'ajustement → qualifier à terme une autre série, par exemple Her R89xx
Résistances 1...100 k $\Omega$ , piézorésistives	DP 2031, 2041 & 2051	Tester série Her R89xx comme alternative.
Verrage	ESL G-485-1 (cuisson 600°C) ESL 4771-P1	Vérifier encore les propriétés mécaniques des substrats recouverts et la stabilité après ajustement des résistances

Tableau 7. Matériaux de référence pour applications générales sur alumine, cuisson à 850°C.

## 7.2. Production embases MilliNewton

Dans l'ensemble, on peut utiliser les résistances disponibles en combinaison avec les terminaisons Ag:Pd et les verrages, en tenant compte des différences de valeur et de coefficient en température :

- **Terminaisons** (Ag:Pd  $\approx$  3:1) : DP 5104  $\rightarrow$  ESL 9635B  $\rightarrow$  ESL 9635G
- **Résistances 100  $\Omega$**  : ESL 3912  $\rightarrow$  ESL R312P  $\rightarrow$  DP 2021
- **Résistances 10 k $\Omega$**  : ESL 3914  $\rightarrow$  ESL 3984  $\rightarrow$  ESL R314P  $\rightarrow$  DP 2041
- **Résistance 100  $\Omega$  PTC** : ESL 2612I
- **Verrage** : DP QQ600  $\rightarrow$  ESL G-481  $\rightarrow$  ESL G-485-1 ou ESL 4771-P1

## 7.3. Migration vers matériaux RoHS / sans Pb

À priori, les nouveaux matériaux sans Pb ni Cd testés peuvent sans problème remplacer les versions plus anciennes contenant du Pb et / ou du Cd :

- ESL 9635B  $\rightarrow$  ESL 9635G
- ESL G-481  $\rightarrow$  ESL G-485-1 / ESL 4771-P1

Dans le futur, il faudra également qualifier et effectuer le remplacement des matériaux suivants, ce qui ne devrait en principe pas poser de problèmes :

- ESL 9695  $\rightarrow$  ESL 9695G
- ESL 9562  $\rightarrow$  ESL 9562G
- ESL 8837  $\rightarrow$  ESL 8837G (ESL 8837 contiendrait encore une faible teneur en Cd)

Ce remplacement effectué, seules les résistances contiendraient encore du Pb, sous forme de PbO incorporé dans leur verre.

## 8. Références

- [1] Maeder-T, "Électronique modulaire v2 – schéma et calculs", rapport, fichier "050317 calculs électronique modulaire v2", 2005.
- [2] Birol-H Maeder-T Jacq-C Ryser-P, "Effects of firing conditions on thick-film PTC thermistor characteristics in LTCC technology", Proceedings, Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies (CICMT), Denver, USA, P1, 2004.
- [3] Maeder-T, "MilliNewton – Ajustement passif & qualification RoHS", rapport, fichier "061114 MilliNewton aj passif embase E", 2006.