



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48658

(13) A

(51) 6 C04B41/88

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ МЕТАЛІЗАЦІЇ АЛУНДОВОЇ КЕРАМІКИ

1

(21) 2001117501

(22) 02.11.2001

(24) 15.08.2002

(46) 15.08.2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Рубан Вячеслав Олександрович, Микитюк
Віталій Іванович(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА(57) Спосіб металізації алундової кераміки, що
включає попереднє випалювання алундової

2

кераміки у відновлювальному середовищі, нанесення шару металізуючої пасти, випалювання металізуючого шару в кераміку, який відрізняється тим, що перед нанесенням шару металізуючої пасти алундову кераміку попередньо термообробляють у дрібнодисперсному порошку оксиду марганцю Mn_3O_4 при температурі 1070-1100°C протягом 15-20 годин, після чого кераміку металізують стандартним способом.

Спосіб відноситься до технології виготовлення виробів з алундової кераміки і може бути використаний у електронній, електротехнічній, радіотехнічній, мікроелектронній та приладобудівній промисловості.

Однією із основних фізико-технічних характеристик металізованих виробів з алундової кераміки є міцнісна характеристика, тобто адгезія між керамікою і металевим покриттям, яке виконує функцію електрода. При підведенні високої змінної напруги до електродів керамічного виробу (наприклад, конденсатора), виникають значні пружні коливні навантаження, які можуть призвести до відшарування електродів від кераміки. Адгезія взаємозв'язана зі структурою і властивостями границі розподілу (перехідного шару) між керамікою і металевим покриттям. Тому зменшення адгезії при експлуатації таких алундових виробів може призвести до небажаного погіршення їх функціональних параметрів та параметрів приладів, де вони застосовуються.

В сучасній промисловості для виготовлення керамічних виробів (наприклад, конденсаторів, радіотехнічних платівок, корпусів для мікросхем, тощо) переважно використовують алундову кераміку різних марок, в тому числі марку ВК-94-1 [1]. Для металізації виробів з кераміки ВК-94-1 в промисловому виробництві в основному використовують пасти марок ПП-3 і ПП-4 [2]. Ці пасти забезпечують достатню адгезію, високу електропровідність та суцільність металопокриття. Але до недоліків можна віднести наступний фактор: випалювання металопокриття проводять

при досить високій температурі (825 - 850°C), внаслідок чого при охолодженні на границі "кераміка-металопокриття" в перехідному шарі утворюються мікротріщини. Це спричиняється тим, що кераміка і металопокриття мають різні коефіцієнти лінійного теплового розширення (КЛТР), що й призводить до зниження адгезії між керамікою і металопокриттям.

Відомий спосіб металізації, який включає операцію нанесення на поверхню кераміки сплаву алюмінію з кремнієм (силуміну), в який додатково вводиться біля 30% германію, з випалюванням даної суміші в розтопленому стані в кераміку при температурі 450 - 500°C [3]. Металізація в такий спосіб дозволяє підвищити адгезію між керамікою і електродом до 50%.

До недоліків цього способу можна віднести недостатню когезію металопокриття (по аналогії з адгезією, це міцнісна характеристика самого металопокриття), токсичність використовуваного сплаву, а також недостатню електропровідність металізуючого сплаву. Крім того, цей сплав має високу ступінь розтріскування в процесі охолодження виробів після випалювання металопокриття. Це пов'язано з тим, що в своєму складі цей сплав має крихкі інгредієнти - германій та кремній.

Найбільш близьким до пропонованого способу за технічною суттю та результатами, що досягаються, є спосіб металізації керамічних матеріалів, який включає операцію попереднього перед металізацією випалювання кераміки при температурі 650 - 800°C у відновлювальному

(13) A

(11) 48658

(19) UA

середовищі (азоті, водні) і операцію нанесення палладієвої пасти (замість срібної) на напіввідпалену кераміку (прототип) [4]. Цей спосіб забезпечує високу міцність адгезії, але не дозволяє одержати суцільність металопокриття, що суттєвим чином знижує електродинамічні параметри керамічних виробів (наприклад, конденсаторів). Пов'язано це з тим, що з однієї сторони а) Температура кінцевого випалювання палладієвої пасти надто висока (~ 1400°C), б) При спіканні кераміка ущільнюється, а з другої сторони, КІПТР кераміки і металопокриття має велику різницю. Це і є причинами відшарування металевих плівок і її розтріскування. За основу пропонованого винаходу взято задачу підвищення адгезії між керамікою і металопокриттям при використанні промислової алундової кераміки марки ВК-94-І і металізуючої пасти ПП-4.

Поставлена задача вирішується наступним чином в спосіб металізації алундової кераміки, що включає технологічну операцію попереднього випалювання кераміки у відновлювальному середовищі, операцію нанесення шару металізуючої пасти, операцію випалювання металізуючого шару в кераміку, згідно винаходу, перед металізацією алундову кераміку попередньо термообробляють в дрібнодисперсному порошок оксиду марганцю (Mn_3O_4) при температурі 1070 - 1100°C на протязі 15 - 20 годин. При високій температурі іони Mn^{3+} і Mn^{2+} дифундують у приповерхневий шар кераміки на глибину 5 - 15 μm , внаслідок чого утворюється додатковий рельєф поверхні (шершавість) за рахунок підтривлення поверхні кераміки іонами марганцю і, як наслідок, й що сприяє підвищенню адгезії між керамікою і металопокриттям. Після термообробки кераміки в порошок оксиду марганцю, на поверхню кераміки наносять металізуючу пасту ПП-4, і далі випалюють це металопокриття в поверхню кераміки при температурі 825 - 850°C стандартним методом.

Відмінними ознаками пропонованого способу є те, що перед металізацією вироби з алундової кераміки попередньо термообробляють в дрібнодисперсному порошок оксиду марганцю (Mn_3O_4) при температурі 1070 - 1100°C на протязі 15 - 20 годин.

Спосіб реалізується наступним чином. Беруть зразок алундової кераміки ВК-94-1 [1] у вигляді платівки розміром 60x24x2. Перед термообробкою в керамічний тигель насилають розтертий порошок оксиду марганцю, ретельно його втрамбовують, потім занурюють платівку кераміки в порошок так, щоб половина платівки знаходилась над його

поверхнею. Далі тигель розміщують в камері електропечі і нагрівають до температури 1100°C з швидкістю 300 - 400°C/год. Витримують зразок при цій температурі протягом 15 годин. Режим термообробки подано в таблиці 1 (дивись колонку 2). Після термообробки піч виключають і вона вільно охолоджується до температури оточуючого середовища.

Після термообробки платівки в порошок Mn_3O_4 та в середовищі повтрі на леговану і нелеговану поверхні зразка наносять пасту ПП-4 через трафаретну маску у вигляді однакових площадок і далі проводять випалення пасти в поверхню кераміки стандартним способом [2].

Величина металізованих площадок однакова і складає ~ 0,85мм² кожна. Металізацію нелегованої частини зразка проводять з метою одержання більш достовірних результатів вимірювань адгезії між керамікою і металопокриттям (див. табл. 2). Виміри адгезії проведені на розривній машині РМ-3-1 [5]. Результати вимірів адгезії приведені в табл. 1 (див. колонки 5 - 6). Із табл. 1 видно, що найвищі значення адгезії при термообробці алундового зразка в порошок Mn_3O_4 досягаються при температурних режимах в межах 1070 - 1100°C на протязі 15 - 20 годин (див. рядки 4, 5, 7 - 10). Зниження адгезії при збільшенні часу термообробки пояснюється зниженням когезії в приповерхневому шарі кераміки. Для порівняння в табл. 2 приведено результати адгезійної міцності зразка № 5 (див. табл. 1) після статистичної обробки результатів вимірів по методиці [6].

Таким чином, найвищі результати по підвищенню адгезії за пропонованим способом досягають до 100%.

Джерела інформації

1 Кераміка для мікроелектроніки марки ВК-94-1 (ТХО 487 002 ТУ), в/о "Ферокерам", м. Біла Церква, 1980 р.

2 Паста ПП-4 (ЕТО 032 508 ТУ). Технологический процесс изготовления пассивной части толстопленочной микросборки (8 ИО 2201 0001), НПО "Электроприбор", Киев, 1990 г., 178 стр.

3 А с СССР № 1 121 252, кл. С 04В41/81, 1982 г.

4 А с СССР № 1 379 296, кл. С 04В41/81, 1988 г. (прототип).

5 Разрывная машина типа РМ-3-1 (ТУ 25 06 1050-72). Техническое описание и инструкция по эксплуатации, г. Иваново, ЗИП, 1972, 30 стр.

6 Зайдель Н.А. Элементарные оценки ошибок измерений. Ленинград, «Наука».

Таблиця 1

| Спосіб металізації алундової кераміки | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------|---|----------------------------|----------------------|
| № зразка | Температура термообробки °C | Час термообробки годин | Кількість вимірів n | Адгезія Р, кГс/см ² | | Збільшення адгезії % |
| | | | | Кераміка термооброблена в порошок Mn_3O_4 | Кераміка випалена в повтрі | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1 | 1050 | 15 | 15 | 80 | 55,3 | 44,66 |
| 2 | 1070 | 15 | 15 | 100 | 58,9 | 71,04 |

Спосіб металізації алундової кераміки

| № зразка | Температура термообробки °С | Час термообробки годин | Кількість вимірів n | Адгезія Р, кгс/см ² | | Збільшення адгезії % |
|----------|-----------------------------|------------------------|---------------------|--|-----------------------------|----------------------|
| | | | | Кераміка термооброблена в порошку Mn ₃ O ₄ | Кераміка випалена в повітрі | |
| 3 | 1080 | 15 | 15 | 105 | 59,3 | 77,25 |
| 4 | 1090 | 15 | 12 | 109 | 59,5 | 83,34 |
| 5 | 1100 | 15 | 13 | 120 | 60,0 | 100,00 |
| 6 | 1110 | 10 | 15 | 115,4 | 59,3 | 96,29 |
| 7 | 1070 | 20 | 15 | 112,4 | 56,2 | 100,00 |
| 8 | 1080 | 20 | 15 | 114,4 | 58,2 | 96,56 |
| 9 | 1090 | 20 | 10 | 119,3 | 59,3 | 96,80 |
| 10 | 1100 | 20 | 15 | 119,3 | 59,1 | 98,15 |
| 11 | 1100 | 30 | 15 | 112,1 | 58,9 | 90,00 |
| 12 | 1110 | 20 | 15 | 115,6 | 59,9 | 92,90 |

Примітка величини адгезії в зразках вираховані з довірчою ймовірністю $\alpha = 0,68$ [6]

Таблиця 2

Спосіб металізації алундової кераміки (зразок №5)

| № виміру | Сила відриву F, Гс | Площа площадки S, мм ² | Адгезійна міцність P, кгс/см ² | Середньостатистична величина адгезії, обчислена по [6] P, кгс/см ² | |
|--|-----------------------|---|---|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| Поверхня кераміки термооброблена в порошку Mn ₃ O ₄ , час обробки - 20 год , T _{обр} = 1100°C | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 1 | 620 | 00,85 | 72,9 | 1 | Кількість вимірів n = 20, |
| 2 | 700 | ÷ | 83,4 | 2 | Середньоарифметична адгезійна |
| 3 | 1700 | ÷ | 200,0 | | міцність $\rho = 119,00$ кгс/см ² , |
| 4 | 110 | ÷ | 12,9 | 3 | Середньоквадратична похибка |
| 5 | 1220 | ÷ | 143,5 | | одиночного результату $\sigma n = 63,8$, |
| 6 | 215 | ÷ | 25,3 | 4 | Середньостатистична величина |
| 7 | 1760 | ÷ | 207,1 | | адгезії P=120(± 81)кгс/см ² , |
| 8 | 1480 | ÷ | 174,1 | | |
| 9 | 1640 | ÷ | 192,9 | | Примітка довірча ймовірність - $\alpha = 0,68$ |
| 10 | 320 | ÷ | 37,6 | | |
| 11 | 470 | ÷ | 55,3 | | |
| 12 | 1380 | ÷ | 160,0 | | |
| 13 | 930 | ÷ | 109,4 | | |
| 14 | 380 | ÷ | 44,4 | | |
| 15 | 1700 | ÷ | 200,0 | | |
| 16 | 530 | ÷ | 62,4 | | |
| 17 | 1910 | 0,85 | 224,7 | | |
| 18 | 1750 | 0,85 | 205,9 | | |
| 19 | 180 | ÷ | 21,2 | | |
| 20 | 1250 | ÷ | 147,1 | | |
| Поверхня кераміки термооброблена на повітрі, час обробки - 20 год , T _{обр} = 100°C | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| 1 | 1480 | 0,85 | 174,1 | 1 | Кількість вимірів n = 13, |
| 2 | 215 | ÷ | 25,3 | 2 | Середньо арифметична адгезійна |
| 3 | 120 | ÷ | 14,1 | | міцність $\rho = 60,90$ кгс/см ² , |
| 4 | 180 | 0,85 | 21,2 | 3 | Середньоквадратична похибка |
| 5 | 1700 | 0,85 | 200,0 | | одиночного результату $\sigma n = 60,5$, |
| 6 | 475 | ÷ | 55,9 | 4 | Середньостатистична величина адгезії |
| 7 | 160 | ÷ | 18,8 | | P = 60(± 66)кгс/см ² |
| 8 | 420 | ÷ | 49,4 | | |

7

48658

8

Продовження таблиці 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|-----|------|------|--|
| 9 | 515 | 0,85 | 60,6 | Примітка довірча ймовірність $\alpha = 0,68$ |
| 10 | 335 | 0,85 | 39,4 | |
| 11 | 180 | ÷ | 21,2 | |
| 12 | 790 | ÷ | 92,9 | |
| 13 | 180 | ÷ | 18,8 | |

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71