



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51817 (13) U  
(51) МПК (2009)  
H05K 3/10МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ МЕТАЛІЗАЦІЇ КЕРАМІЧНИХ ПЛАТ

1

2

(21) u201005784

(22) 12.05.2010

(24) 26.07.2010

(46) 26.07.2010, Бюл.№ 14, 2010 р.

(72) ГОФМАН БОРИС ГЕРШЕВИЧ, НЕМЕШ  
ВІКТОР ГЕОРГІЙОВИЧ, ОСЕЧКІН СЕРГІЙ  
ІВАНОВИЧ(73) ГОФМАН БОРИС ГЕРШЕВИЧ, НЕМЕШ  
ВІКТОР ГЕОРГІЙОВИЧ, ОСЕЧКІН СЕРГІЙ  
ІВАНОВИЧ

(57) Спосіб металізації керамічних плат, що полягає у нанесенні на поверхні плат товстоплівкового провідникового шару трафаретним друкуванням провідниковою пастою, що містить дрібнодисперсний порошок металу і органічну зв'язку, з подальшою високотемпературною обробкою надрукованих відбитків провідникової пасту, паладієвої активації відпаленого товстоплівкового провідникового шару і хімічному нікелюванні активованого товстоплівкового провідникового шару в водному розчині, що містить хлористий нікель і гіпофосфіт натрію, який **відрізняється** тим, що при нанесенні товстоплівкового провідникового шару використовують провідникову пасту, яка містить як дрібнодисперсний порошок металу дрібнодисперсний порошок срібла та додатково містить дрібнодисперсний порошок боросилікатного скла, дрібнодисперсний порошок ситалоцементу при наступному співвідношенні всіх компонентів (мас. %):

дрібнодисперсний порошок срібла	58,5-72,5
дрібнодисперсний порошок боросилікатного скла	1,5-3,5
дрібнодисперсний порошок ситалоцементу	1,0-3,0

органічна зв'язка 29,0-35,0,  
високотемпературну обробку цього шару провідникової пасту проводять на повітрі при температурі (820-925) °С, паладієву активацію відпаленого товстоплівкового провідникового шару виконують селективно трафаретним друкуванням на вибраних ділянках каталітичною пастою, яка містить дрібнодисперсний порошок паладію, співполімер поліметакрилату метилу і поліметакрилату метилу L-50 HEKOL®, адипінову кислоту, аеросил і органічну зв'язку при наступному співвідношенні всіх компонентів (мас. %):

дрібнодисперсний порошок паладію	1,0-2,2
співполімер поліметакрилату метилу і поліметакрилату метилу L-50 HEKOL®	14,2-17,5
адипінова кислота	10,8-18,8
аеросил	0,2-0,8
органічна зв'язка	60,7-73,8,
після чого високотемпературну обробку відбитків каталітичної пасту проводять на повітрі при температурі (400-420) °С, хімічне нікелювання активованих ділянок товстоплівкового провідникового шару проводять у водному розчині, який додатково містить хлористий кобальт, адипінову кислоту, фтористий натрій та гідрат окису натрію при наступному співвідношенні всіх компонентів (г/л):	
хлористий нікель	14,0-24,0
гіпофосфіт натрію	1,3-3,3
хлористий кобальт	1,8-5,5
адипінова кислота	3,0-7,5
фтористий натрій	3,5-8,0
гідрат окису натрію	0,07-0,22.

Корисна модель відноситься до галузі електрорадіотехніки, зокрема, до нанесення струмопровідного матеріалу на ізоляційну основу і може бути використана для виготовлення металізованих керамічних плат, які придатні для застосування в автомобілебудуванні, побутовій і медичній техніці, а також в інших галузях

промисловості, в яких знаходять застосування термоелектричні перетворювачі і інші вироби товстоплівкової технології

З рівня техніки відомий спосіб виготовлення на керамічних платах товстоплівкової металізації з нікелевим покриттям, що полягає в нанесенні на керамічні плати товстоплівкових провідникових

(19) UA (11) 51817 (13) U

паст на основі дрібнодисперсних порошків молібдену і вольфраму, високотемпературний обробці цих паст в середовищі водню при температурі 1000-1200°C і подальшому нікелюванні відпаленого товстоплівкового покриття (Научно-производственное объединение «Карат». Керамические материалы и изделия. Львов. Редакционно-издательский отдел облполиграфиздата, 1990г.).

Недоліком відомого способу є висока складність процесу виготовлення металізації. Це проявляється в тому, що високотемпературну обробку провідникових молібденових і вольфрамових паст проводять в спеціальній водневій атмосфері, що вимагає додаткового спеціального технологічного обладнання. Крім того, недоліком даного способу є надмірно висока температура обробки, що призводить до значних витрат електроенергії і цим самим підвищує собівартість виготовлення металізації.

Найбільш близьким за технічною суттю до рішення, що заявляється, є відомий спосіб виготовлення на керамічних платах товстоплівкової металізації з нікелевим покриттям, що полягає в тому, що товстоплівковий шар металізації наносять шляхом трафаретного друкування на керамічних платах провідникової пасти на основі суміші дрібнодисперсних порошків молібдену і марганцю з наступною високотемпературною обробкою цієї пасти в азотно-водневому середовищі при температурі (1100-1200)°C, повторного трафаретного друкування такої ж провідникової пасти поверху відпаленого шару з подальшою повторною високотемпературною обробкою в азотно-водневому середовищі при температурі (1000-1150)°C, далі виконують паладієву активацію відпаленого основного молібден-марганцевого шару металізації шляхом витримки плат з товстоплівковим шаром металізації в розчині хлористого паладію концентрації 1 г/л при температурі 20°C протягом (30-60)сек., після чого проводять хімічне нікелювання активованого шару металізації витримкою в водному розчині, що містить хлористий нікель і гіпофосфіт натрію при температурі 85°C протягом 2-3 хв. при наступному складі всіх інгредієнтів розчину (г/л):

- хлористий нікель - 30;
- гіпофосфіт натрію - 10;
- лимоннокислий натрій - 60;
- хлористий амоній - 50.

(ХряпинВ.Е. Справочник паяльщика. - 5-е изд. Перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1981, стр. 292 - 295).

Недоліками відомого способу є:

- недостатні технологічні можливості монтажу навісних елементів, оскільки цей спосіб за прототипом унеможливорює вибірково обробку поверхні металізації через те, що після занурення плат в активуючий розчин хлористого паладію вся поверхня товстоплівкового шару буде активована, а після занурення в розчин для нікелювання вся поверхня активованого товстоплівкового шару буде нікельована. Як наслідок, після занурення плат (із повністю нікельованим шаром металізації)

в розплавлений припій вся поверхня металізації буде покрита суцільним покриттям припою, ділянок металізації без покриття припоєм не буде, а значить не буде можливості проводити монтаж навісних елементів методами ультразвукової зварки чи термокомпресії);

- висока собівартість виготовлення металізації внаслідок того, що високотемпературна обробка молібден-марганцевої пасти проводиться у відновлювальній азотно-водневій атмосфері, для створення якої використовуються досить складне спеціальне технологічне обладнання, що продукує дану атмосферу. Крім того, висока собівартість обумовлюється і високими енерговитратами високотемпературної термообробки молібден-марганцевої пасти через використання надмірно високих температур (порядку 1000-1200°C);

- низька електропровідність молібден-марганцевої металізації, оскільки питомий електричний опір молібдену втричі перевищує питомий електричний опір срібла, тому опір квадрату півки молібден-марганцевої металізації перевищує 0,05 Ом.

В основу корисної моделі поставлена задача вдосконалення способу металізації керамічних плат шляхом зміни процесу металізації, що, за рахунок селективного трафаретного друкування каталітичної пасти на окремі вибрані ділянки товстоплівкового шару металізації, забезпечує розширення технологічних можливостей металізації до монтажу навісних елементів (ультразвукова зварка і термокомпресія), крім цього за рахунок зниження температури обробки, забезпечується спрощення технології, зменшення енерговитрат, що значно здешевлює спосіб металізації та вартість виготовленої металізованої керамічної плати. Поставлена задача вирішується тим, що у способі металізації керамічних плат, який полягає у нанесенні на поверхні керамічних плат товстоплівкового провідникового шару трафаретним друкуванням провідниковою пастою, що містить дрібнодисперсний порошок металу і органічну зв'язку з подальшою високотемпературною обробкою надрукованих відбитків провідникової пасти, паладієві активації товстоплівкового провідникового шару і хімічному нікелюванні активованого товстоплівкового провідникового шару у водному розчині, що містить хлористий нікель і гіпофосфіт натрію, згідно до корисної моделі, при нанесенні товстоплівкового провідникового шару використовують провідникову пасту, яка містить в якості дрібнодисперсного порошку металу дрібнодисперсний порошок срібла та додатково містить дрібнодисперсний порошок боросилікатного скла, дрібнодисперсний порошок ситалоцементу при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас.%):

дрібнодисперсний порошок срібла	- 58,5-72,5
дрібнодисперсний порошок боросилікатного скла	- 1,5-3,5
дрібнодисперсний порошок ситалоцементу	1,0-3,0
органічна зв'язка	- 29,0-35,0

високотемпературну обробку цього шару провідникової пасти, проводять на повітрі при температурі (820 - 925) °C;

паладієву активацію відпаленого товстоплівкового шару виконують селективно трафаретним друкуванням на вибраних ділянках каталітичною пастою, яка містить дрібнодисперсний порошок паладію, сополімер поліметакрилату бутилу і поліметакрилату метилу L-50 HEKOL®, адипінову кислоту, аеросил і органічну зв'язку при наступному співвідношенні всіх компонентів, (мас. %):

дрібнодисперсний порошок паладію	- 1,0-2,2
сopolімер поліметакрилату бутилу і поліметакрилату метилу L-50HEKOL®	- 14,2-17,5
адипінова кислота	- 10,8-18,8
аеросил	- 0,2-0,8
органічна зв'язка	- 60,7-73,8,

після чого високотемпературну обробку відбитків каталітичної пасти проводять на повітрі при температурі (400 - 420) °C;

хімічне нікелювання активованих ділянок товстоплівкового провідникового шару проводять у водному розчині, який додатково містить хлористий кобальт, адипінову кислоту, фтористий натрій та гідрат окису натрію при наступному співвідношенні всіх компонентів, (г/л):

хлористий нікель	14,0-24,0
гіпофосфіт натрію	1,3-3,3
хлористий кобальт	1,8-5,5
адипінова кислота	3,0-7,5
фтористий натрій	3,5-8,0
гідрат окису натрію	0,07-0,22

Виготовлення товстоплівкового провідникового шару трафаретним друкуванням провідникової пасти, яка містить в якості дрібнодисперсного порошку металу дрібнодисперсний порошок срібла та додатково містить дрібнодисперсний порошок боросилікатного скла, дрібнодисперсний порошок ситалоцементу на високотемпературній обробці надрукованого шару провідникової пасти на повітрі при температурі (820-925)°C забезпечує здешевлення способу виготовлення і підвищення електропровідності металізації.

Виконання селективної паладієвої активації вибраних ділянок відпаленого товстоплівкового шару трафаретним друкуванням каталітичної пасти, яка містить дрібнодисперсний порошок паладію, сополімер поліметакрилату бутилу і поліметакрилату метилу L-50 HEKOL® адипінову кислоту, аеросил і органічну зв'язку з подальшою високотемпературною обробкою відбитків каталітичної пасти на повітрі при температурі (400-420)°C забезпечує розширення технологічних можливостей монтажу навісних елементів, а саме: забезпечує можливість монтажу методами пайки (активованих і в подальшому нікельованих ділянок), ультразвукової зварки і термокомпресії (неактивованих і по цій причині в подальшому не нікельованих ділянок) товстоплівкового шару металізації.

Додаткове введення хлористого кобальту, адипінової кислоти, фтористого натрію, гідрату окису натрію в склад водного розчину хімічного нікелювання, що містить хлористий нікель і гіпофосфіт натрію забезпечує можливість селективного нікелювання селективно активованих ділянок товстоплівкового провідникового шару і унеможливорює нікелювання неактивованих ділянок.

Здійснення хімічного нікелювання селективно активованих ділянок товстоплівкового провідникового шару у водному розчині, який додатково містить хлористий кобальт, адипінову кислоту, фтористий натрій та гідрат окису натрію забезпечує оптимальне покриття шаром нікелю селективно активованих вибраних ділянок товстоплівкового провідникового шару і відсутність нікелевого шару на неактивованих ділянках провідникового шару, що в подальшому при пайці методом занурення нікельовані ділянки будуть покриті припоєм, а не нікельовані - будуть без шару припою, що дасть можливість проводити на них монтаж навісних елементів методом ультразвукової зварки або термокомпресії

Спосіб металізації керамічних плат пояснюється конкретними прикладами його виконання.

На поверхню плат № 1, 2, 3, 4, 5 із алюмооксидної кераміки (в кількості 5 шт. для кожного прикладу) розмірами 60x48x0,63 мм на установці трафаретного друку через сітчастий трафарет з розміром комірки 40x40 мкм були надруковані відбитки у вигляді квадратів 2x2 мм (по 4 квадрати на кожній платі і змієподібну провідникову доріжку довжиною 75 мм і шириною 0,5 мм) провідниковою пастою, склад якої наведено в таблиці.

Надруковані відбитки провідникової пасти на керамічних платах були піддані високотемпературній обробці в конвеєрній електропечі BTU (Англія) в середовищі повітря. Характеристики режиму термообробки вказані в таблиці. В результаті термообробки на всіх п'яти керамічних платах були отримані електропровідні елементи товстоплівкового шару металізації, топологія яких відповідала топології відбитків провідникової пасти. Функціональним матеріалом товстоплівкового шару було срібло, що забезпечило високу електропровідність металізації.

Поверху відпаленого товстоплівкового шару через трафарет, який мав лише два квадратні отвори розміром 2x2 мм, були надруковані відбитки каталітичною пастою, склад якої наведений в таблиці. Топологія відбитків каталітичної пасти відповідала топології використаного трафарету, таким чином на двох квадратах кожної плати були надруковані каталітичною пастою відбитки у вигляді квадратів 2x2 мм. На інші товстоплівкові елементи всіх керамічних плат (два квадрати і електропровідна доріжка) каталітична паста не друкувалась. Відбитки каталітичної пасти, надруковані поверху товстоплівкових електропровідних елементів на всіх керамічних платах були піддані

високотемпературній обробці в конвеєрній електропечі ВТУ (Англія) в середовищі повітря. Характеристики режиму термообробки вказані в таблиці. В результаті було активовано по два квадрати кожної керамічної плати, тоді як інших два квадрати і електропровідна доріжка (на які не була надрукована каталітична паста) залишились неактивованими. Керамічні плати з селективно

активованим шаром металізації були вміщені в ванну з водним розчином для хімічного нікелювання, склад якого наведений в таблиці. Час витримки плат у ванні, температура витримки, а також електрофізичні характеристики товстопліткових елементів після хімічного нікелювання вказані в таблиці.

Таблиця

Приклади конкретного виконання

Пропонований метод																			
№ п. п.	Характеристики виготовлення товстопліткового шару				Характеристики селективної палладієвої активації					Характеристики хімічного нікелювання						Властивості металізації і характеристики методу			
	Склад провідникової пасти, мас. %				Склад каталітичної пасти, мас. %					Концентрації компонентів розчину, г/л						Селективна активація і селективне нікелювання	Термообробка на повітрі	Необхідність використання температур термообробки вище 1000,°C	R <sub>0</sub> , Ом
	Ag	все	сц	ОЗ	T <sub>п</sub> , °C	Pd	СП	АК	Ас	ОЗ	T <sub>к</sub> , °C	ХН	ГН	ХК	АК	ФН	ГОН		
1	58,5	3,5	3,0	35,0	925	1,0	14,2	10,8	0,2	73,8	500	24,0	3,3	5,5	3,0	3,5	0,07	виконується	0,035
2	72,5	1,5	1,0	25,0	820	2,2	17,5	18,8	0,8	60,7	420	14,0	1,3	1,8	7,5	8,0	0,22	виконується	0,027
3	67,5	2,0	1,5	29,0	860	1,8	16,4	15,6	0,4	65,8	475	18,0	2,4	3,0	5,0	6,0	0,12	виконується	0,023
Метод згідно прототипу																			
	Характеристики виготовлення товстопліткового шару				Характеристики палладієвої активації				Характеристика розчину для хімічного нікелювання				Властивості металізації і характеристики методу						
	Склад провідникової пасти, мас. %				T <sub>п</sub> , C				Концентрації компонентів розчину, г/л				Селективна активація і селективне нікелювання	Термообробка на повітрі	Необхідність використання температур термообробки вище 1000,°C	R <sub>0</sub> , Ом			
	Mo	Mn	—	OC	Основа розчину	C, г/л	T <sub>р-ну</sub> , °C	T <sub>вирт.</sub> хв.	ХН	ГН	ЛН	ХА							
4	50	20		30	PdCl <sub>2</sub>	1,0	20	30	30	10	60	50	неможлива	неможлива	необхідна	0,087			
5	50	20		30	PdCl <sub>2</sub>	1,0	20	60	30	10	60	50	неможлива	неможлива	необхідна	0,073			

1. Умовні позначення: T<sub>п</sub> - максимальна температура термообробки провідникової пасти; T<sub>к</sub> - максимальна температура термообробки каталітичної пасти; R<sub>0</sub> - питомий плівковий опір товстопліткової доріжки; BCC - боросилікатне скло; СЦ - ситалоцемент; ОЗ - органічна зв'язка; СП - сополімер поліметакрилату бутилу і поліметакрилату метилу L-50 торгової марки НЕКОЛ®; АК - адипінова кислота; Ас - аеросил; ХН - хлористий нікель; ГН - гіпофосфіт натрію; ХК - хлористий кобальт; ФН - фтористий натрій; ГОН - гідрат окису натрію; ЛН - лимоннокислий натрій; ХА - хлористий амоній; С - концентрація; T<sub>р-ну</sub> - температура розчину; t<sub>вирт.</sub> - час витримки.

2. Для всіх прикладів хімічне нікелювання проводилось при температурі розчину 85 °C

3. Для прикладів 1-3 час витримки плат у розчині при хімічному нікелюванні становив 50 хвилин; для прикладів 4 і 5 цей час становив 3 хв.

4. Приклад 3 відповідає оптимальним характеристикам пропонованого способу, що заявляється.

В результаті конкретного виконання дій, які відповідають пропонованому способу металізації керамічних плат, а також в порівнянні зі способом металізації згідно до прототипу отримано наступні результати

Забезпечено можливість селективної палладієвої активації і селективного нікелювання вибраних ділянок товстопліткового провідникового шару, а саме: двох квадратів, поверху яких було надруковано і відпалено каталітичну пасту. В подальшому саме ці два квадрати були покриті шаром хімічного нікелю при витримці плат у

розчині для хімічного нікелювання. Інші два квадрати, а також провідникова доріжка (поверху яких не було надруковано каталітичну пасту) при витримці керамічних плат у розчині для хімічного нікелювання не покривались шаром хімічного нікелю. Даний факт був встановлений шляхом огляду поверхні плат під мікроскопом МБС-10 при 16-ти кратному збільшенні.

В подальшому при зануренні металізованих керамічних плат в розплавлений припій ПСрОС квадрати, попередньо покриті шаром хімічного нікелю, покривались шаром припою, в той час як квадрати без нікелевого покриття шаром припою не покривались. Це дало можливість приєднувати до квадратів без покриття припоєм виводи навісних елементів методами ультразвукової зварки і термокомпресії, що розширило технологічні можливості монтажу навісних елементів.

Забезпечено можливість виготовлення товстопліткового електропровідного шару металізації трафаретним друкуванням провідникової пасти на основі срібла з наступним її відпалом в середовищі повітря при значно нижчих температурах термообробки (менше 1000°C). Цим самим досягнуто здешевлення як виконання процесу металізації, так і металізованих керамічних плат.

Через те, що в склад провідникової пасти було введено дрібнодисперсний порошок срібла, досягнуто суттєве зниження питомого плівкового опору провідникової плівки металізації, що покращило електропровідні властивості металізованих плат.

