RZECZPOSPOLITA POLSKA

OPIS PATENTOWY

153 269

URZĄD PATENTOWY RP

Patent dodatkowy
do patentu nr ———

Zgłoszono: 87 12 31 (P. 269960)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 89 07 10

Opis patentowy opublikowano: 1991 09 30

Int. Cl.[5] H01C 17/14

CZYTELNIA OGÓLNA

Twórcy wynalazku: Zygmunt Specjał, Zbigniew Pruszowski, Andrzej Koszorek, Józef Szlufcik, Jerzy Słaby, Jerzy Wróbel, Janusz Królikowski, Tadeusz Gruca, Anna Kurzyna, Marek Pieronkiewicz, Krzysztof Wesołowski

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego, Gliwice (Polska); Centrum Naukowo-Produkcyjne Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów, Krakowskie Zakłady Elektroniczne „Unitra-Telpod", Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania warstw metalicznych Ni, Co, Cu i ich kompozycji na krawędziach rezystorów ceramicznych, służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw metalicznych Ni, Co, Cu oraz ich kompozycji na krawędziach rezystorów ceramicznych, służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego.

Znane są z katalogów takich firm jak Engelhard czy Du Pont sposoby metalizacji krawędzi rezystorów warstwowych strukturowych metodą polegającą na zanurzeniu krawędzi w pastach przewodzących i lutowniczych stanowiące tajemnice firm. Sposób ten wymaga stosowania specjalistycznych urządzeń oraz past przewodzących zawierających metale szlachetne takie jak Ag czy Pd co podraża koszty tej operacji. Inną znaną i stosowaną metodą jest metoda napylania próżniowego. Metoda ta wymaga jednak ceramiki charakteryzującej się wysoką gładkością powierzchni oraz skomplikowanej aparatury w celu naniesienia warstw metalicznych w sposób selektywny.

Metodą dającą warstwy metaliczne charakteryzujące się dobrą adhezją do ceramiki jest metoda chemicznej metalizacji na zaktywowanej powierzchni ceramicznej. Aktywacja powierzchni ceramiczenj wodnymi roztworami soli metali szlachetnych takich jak palladu czy złota daje warstwę metaliczną na całej powierzchni ceramicznej co jest niepożądane, gdyż doprowadza do zwarcia pomiędzy kontaktami rezystorów warstwowych strukturowych. Metoda ta może więc być tylko stosowana pod warunkiem selektywnej aktywacji krawędzi rezystora warstwowego strukturowego.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 123 490 sposób selektywnej aktywacji drogą próżniowego napylania warstw katalitycznych polegający na naniesieniu warstwy Ni o strukturze wyspowej mającej charakter autokataliczny w procesie chemicznego niklowania daje możliwość otrzymania warstwy metalicznej na krawędzi rezystora lecz wymaga on również skomplikowanego i drogiego oprzyrządowania. Tak więc w świetle aktualnego stanu techniki niemożliwym jest rozwiązanie tego problemu stosując znane sposoby aktywacji ceramiki przed jej metalizacją.

Sposób wytwarzania warstw metalicznych Cu, Ni, Co oraz ich kompozycji metodą chemicznej redukcji na krawędziach rezystorów warstwowych strukturowych, służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego polega na tym, że rezystor zabezpiecza się warstwą lakieru ochronnego na bazie dianowych żywic epoksydowych z dodatkiem melaminy, a po utwardzeniu tego lakieru rezystor i jego odwrotną stronę zabezpiecza się dodatkowo warstwą lakieru maskującego na bazie organicznych i nieorganicznych estrów celulozy z dodatkiem żywic fenolowo-formaldehydowych, zaś po wysuszeniu lakieru maskującego aktywuje niezabezpieczone fragmenty ceramiczne solami cyny, srebra i palladu, po czym usuwa się warstwę lakieru maskującego rozpuszczalnikami organicznymi na bazie ketonów i estrów, następnie zaś metalizuje metodą chemicznej redukcji przy zastosowaniu aldehydu mrówkowego i podfosforynu sodowego jako reduktora, oraz metalizuje elektrochemicznie nanosząc warstwę niklu, a na niej cyny z dodatkiem ołowiu. Korzystnie jest stosować lakier ochronny na bazie dianowych żywic epoksydowych z dodatkiem melaminy zawierający 25-50% dianowej żywicy epoksydowej o masie cząsteczkowej 900-1400 i liczbie epoksydowej 0,09-0,22; 5-10% 90% roztworu melaminy w glikolu etylenowym; 25-50% utwardzacza będącego kwaśnym estrem bezwodników dwu i trójkarboksylowych kwasów aromatycznych z alifatycznymi alkoholami jedno i wielowodorotlenowymi zawierającymi 2-10 atomów węgli w łańcuchu; 20-50% rozcieńczalnika będącego mieszaniną mono i diglicydylowych eterów arylowych jedno i wielopierścieniowych oraz alkilowych zawierających 4-10 atomów węgli w łańcuchu, przy czym udział pochodnych alkilowych nie przekracza 30%, zaś lakier utwardza się w temperaturze 60-120°C w czasie 10-60 minut.

Korzystne jest również stosowanie lakieru maskującego na bazie organicznych i nieorganicznych estrów celulozy z dodatkiem żywicy fenolowo-formaldehydowej zawierający: 20-50% składnika błonotwórczego oraz 30-60% rozcieńczalnika będącego mieszaniną cykloheksanonu, octanu butylokarbitolu i terpineolu, przy czym udział cykloheksanonu wynosi 20-50%, terpineolu 10-50%, a acetanu butylokarbitolu 10-20%, zaś lakier suszy się w temperaturze 40-100°C w czasie 10-50 minut.

Ponadto korzystne jest uczulać krawędzie rezystora kwaśnymi roztworami dwuwartościowej cyny o stężeniu 1-5 g/dm^3 w czasie 5-15 minut w temperaturze 15-25°C następnie aktywować obojętnymi roztworami soli srebra o stężeniu 0,2-0,4 g/dm^3 w czasie 30-60 sekund w temperaturze 15-25°C i w końcowym etapie palladu o stężeniu 0,01-0,1 g/dm^3 z dodatkiem soli amonowych przy odczynie kąpieli pH wynoszącym 4,5-5,0 w czasie 5-15 minut w temperaturze 15-25°C, zaś metalizację chemiczną prowadzić w czasie 10-40 minut w temperaturze 20-50°C z szybkością 0,1-2,0 mikrometra/godzinę przy odczynie kąpieli pH wynoszącym 6-12 stosując 2-10-krotny stechiometryczny nadmiar reduktora, przy czym substraty dozuje się w sposób ciągły z szybkością 0,5-1,5 g jonu redukowanego/dm^2 metalizowanej ceramiki.

Wykonanie selektywnej metalizacji na krawędziach rezystora warstwowego strukturowego według powyżej opisanego sposobu pozwala na wykorzystanie do zabezpieczania rezystora typowych urządzeń stosowanych w technice grubowarstwowych takich jak sitodrukarki. Do procesu chemicznej aktywacji i metalizacji można również stosować typowe urządzenia takie jak wytrząsarki czy obrotowe reaktory, zaś produkt finalny charakteryzuje się warstwą metaliczną o dobrej adhezji do podłoża i lutowności. Poniżej podano przykład obrazujący zalety wykonania warstwy metalicznej według wynalazku nie wyczerpujący jednak zakresu jego stosowania.

Przykład I. Na płytce alundowej (zawartość Al_2O_3 92%) o wymiarach 30×30×0,5 mm naciętej wstępnie w sposób umożliwiający przez późniejsze łamanie uzyskanie 320 elementów o wymiarach 1,6×3,2 nn nanosi się metodą sitodruku kontakty z pasty przewodzącej Pd-Ag, element rezystywny i szkliwo zabezpieczające. Po nadruku kolejnych warstw następuje ich obróbka

przez wypał w piecu tunelowym. Po wypaleniu warstwy rezystywnej ze szkliwem następuje korekcja rezystancji. Na tak wytworzony rezystor nakłada się metodą sitodruku warstwę lakieru ochronnego I (lakier zabezpieczający) o grubości 10-20 mikrometrów o składzie:

żywica epoksydowa o masie cząsteczkowej 900 i liczbie epoksydowej 0,20	50%
90% roztwór melaminy w tyloglikolu	5%
kwaśny ester bezwodnika ftalowego z gliceryną	25%
eter fenylowo-glicydylowy	20%

Tak otrzymaną warstwę lakieru ochronnego I wypala się w 100°C w czasie 20 minut. Na tak wypaloną warstwę ochronną nakłada się metodą sitodruku lakier ochronny II lakier maskujący, przy czym lakier ten po wyszuszeniu go na powierzchni rezystora nakłada się także na odwrotną jego stronę i wysusza co ma uniemożliwić niepożądaną metalizację i zapobiec zwarciom. Parametry suszenia wynoszą: temperatura 60°C w czasie 10 minut. Skład lakieru ochronnego II podano poniżej:

azotan celulozy	30%
cykloheksanon	40%
terpineol	30% (do korekcji reologii)

Po tych operacjach rezystor jest zabezpieczony podwójnie, przy czym warstwa lakieru ochronnego I nie jest zmywalna w rozpuszczalnikach organicznych i zabezpiecza odsłonięcie w wyniku reakcji laserowej fragmenty rezystora przed metalizacją. W następnym etapie łamie się płytkę na 32 elementy w kształcie pasków, które usuwa się roztworem zawierającym 1,25 g $SnCl_2$ + 1 ml HCl (36%)/dm^3 roztworu. Czas trwania tej operacji wynosi 10 minut o temperaturze 20-25°C. Po płukaniu międzyoperacyjnym prowadzonym wodą bieżącą i zdemineralizowaną paski aktywuje się solami srebra o ile metalizacja chemiczna prowadzi do wytworzenia warstw Ni-P Co-P lub Ni-Co-P, a po płukaniu międzyoperacyjnym prowadzi się aktywację solami palladu o stężeniu 0,1 g/dm^3 z dodatkiem buforujących i częściowo kompleksujących soli amonowych przy pH = 5,0 w czasie 15 minut w temperaturze 20-25°C (ta operacja jest wspólna niezależnie od tego czy pierwszą warstwę metaliczną stanowią metale z triady żelazowców czy też miedź). Po kolejnym płukaniu międzyoperacyjnym prowadzonym w uprzednio opisany sposób prowadzi się chemiczną metalizację po usunięciu acetonem warstwy ochronnej lakieru II.

Roztwór metalizacyjny zawiera reduktor (podfosforyn sodowy) o stężeniu 30 g/dm^3, a do kąpieli dozuje się w sposób ciągły z szybkością zróżnicowaną w zależności od ilości metalizownych detali roztwór zawierający: 50 g $NiCl_2 \times 6H_2O$, 30 g $CoCl_2 \times 6H_2O$, 25 g NH_4Cl, 25 g $C_5H_7O_6Na_3 \times 2H_2O$ i 30 g NaOH w 1 cm^3 roztworu substratów. Czas trwania tej operacji wynosi 30 minut przy temperaturze kąpieli metalizacyjnej wynoszącej 30°C. Po nałożeniu warstwy metalicznej Ni-Co-P paski płucze się, a warstwę nadtrawia 1% HCl przez 1 minutę w temperaturze 20-25°C i umieszcza paski w kasetach gdzie prowadzi się proces nakładania warstwy Ni elektrochemicznego w kąpieli Wattsa oraz po płukaniu międzyoperacyjnym proces elektrochemicznego cynowania lub cynoołowiowania w kąpieli kwaśnej zawierającej siarczan cynowy w ilości 20 g/dm^3 z dodatkiem 150 ml/dm^3 stężonego kwasu siarkowego oraz ze śladowymi dodatkami wybłyszczaczy. W procesie elektrochemicznego niklowania gęstość prądowa wynosi 0,2 A/dm^2 w temperaturze 50°C i przy pH = 5,0 a czas procesu wynosi 30 minut, zaś proces cynowania przebiega w temperaturze 20°C w czasie 30 minut przy gęstości prądowej 2 A/dm^2. Po kolejnym płukaniu międzyoperacyjnym paski suszy się i łamie na poszczególne elementy, którymi są gotowe rezystory warstwowe strukturowe przeznaczone do montażu powierzchniowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstw metalicznych Cu, Ni, Co oraz ich kompozycji metodą chemicznej redukcji na krawędziach rezystorów warstwowych strukturowych, służących zwłaszcza do montażu powierzchniowego, **znamienny tym,** że rezystor zabezpiecza się warstwą lakieru ochronnego na bazie dianowych żywic epoksydowych z dodatkiem melaminy, a po utwardzeniu tego

lakieru rezystor i jego odwrotną stronę zabezpiecza się dodatkowo warstwą lakieru maskującego na bazie organicznych i nieorganicznych estrów celulozy z dodatkiem żywic fenolowo-formaldehydowych, zaś po wysuszeniu lakieru maskującego aktywuje niezabezpieczone fragmenty ceramiczne solami cyny, srebra i palladu, po czym usuwa się warstwę lakieru maskującego rozpuszczalnikami organicznymi na bazie ketonów i estrów, następnie zaś metalizuje metodą chemicznej redukcji przy zastosowaniu aldehydu mrówkowego i podfosforynu sodowego jako reduktora oraz metalizuje elektrochemicznie nanosząc warstwę niklu, a na niej cyny z dodatkiem ołowiu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że stosuje się lakier ochronny na bazie dianowych żywic epoksydowych z dodatkiem melaminy zawierający: 25-50% dianowej żywicy epoksydowej o masie cząsteczkowej 900-1400 i liczbie epoksydowej 0,09-0,22; 5-10% 90% roztworu melaminy w glikolu etylenowym; 25-50% utwardzacza będącego kwaśnym estrem bezwodników dwu i trójkarboksylowych kwasów aromatycznych z alifatycznymi alkoholami jedno i wielowodorotlenowymi zawierającymi 2-10 atomów węgli w łańcuchu; 20-50% rozcieńczalnika będącego mieszaniną mono i diglicydylowych eterów arylowych jedno i wielopierścieniowych oraz alkilowych zawierających 4-10 atomów węgli w łańcuchu, przy czym udział pochodnych alkilowych nie przekracza 30%, zaś lakier utwardza się w temperaturze 60-120°C w czasie 10-60 minut.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że stosuje się lakier maskujący na bazie organicznych i nieorganicznych estrów celulozy z dodatkiem żywicy fenolowo-formaldehydowej zawierający: 20-50% składnika błonotwórczego oraz 30-60% rozcieńczalnika będącego mieszaniną cykloheksanonu, octanu butylokarbitolu i terpineolu, przy czym udział cykloheksanonu wynosi 20-50%, terpineolu 10-30%, a octanu butylokarbitolu 10-20%, zaś lakier suszy się w temperaturze 40-100°C w czasie 10-50 minut.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym,** że krawędzie rezystora warstwowego uczula się kwaśnymi roztworami dwuwartościowej cyny o stężeniu 1-5 g/dm^3 w czasie 5-15 minut w temperaturze 5-15°C, następnie aktywuje obojętnymi roztworami soli srebra o stężeniu 0,2-0,4 g/dm^3 w czasie 30-60 sekund w temperaturze 15-25°C i w końcowym etapie palladu o stężeniu 0,01-0,1 g/dm^3 z dodatkiem soli amonowych przy odczynie kąpieli pH wynoszącym 4,5-5,0 w czasie 5-15 minut w temperaturze 15-25°C, zaś metalizację chemiczną prowadzi w czasie 10-40 minut w temperaturze 20-50°C z szybkością 0,1-2,0 mikrometra/godzinę przy odczynie kąpieli pH wynoszącym 6-12 stosując 2-10-krotny nadmiar reduktora, przy czym substraty dozuje się w sposób ciągły z szybkością 0,5-1,5 g jonu redukowanego/dm^2 metalizowanej ceramiki.

Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 100 egz.
Cena 3000 zł