

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ (МИНОБРНАУКИ РОССИИ)**

---

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПЕТРА ВЕЛИКОГО**

**Институт машиностроения, материалов и транспорта  
Высшая школа физики и технологий материалов**

**Дмитриева Анастасия Витальевна**

**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД  
ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ  
НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

на тему

**Разработка технологии изготовления металлизационных паст для  
формирования электродов многослойных керамических конденсаторов**

Направление подготовки: 11.06.01 Электроника, радиотехника и системы  
связи

Направленность: 11.06.01\_03 Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Научный руководитель  
доктор химических наук, профессор  
Александров Сергей Евгеньевич

**Санкт-Петербург**

**2020**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы и степень ей разработанности.

Конденсаторы относятся к пассивным компонентам электронной техники и являются одними из наиболее часто используемых изделий. Область их применения широка и включает в себя приборы различного назначения от бытовой техники до военных и аэрокосмических отраслей.

Керамические конденсаторы являются наиболее массовыми из всех типов конденсаторов. Среди многообразия конструкций керамических конденсаторов наиболее перспективная и широко применяемая многослойная конструкция, что обусловлено возможностью получения широкого диапазона емкостей и напряжений.

Развитие конденсаторной техники в настоящее время направлено на увеличение удельных характеристик конденсаторов. Также в конденсаторной технике проводятся исследования по улучшению качества уже имеющихся изделий для минимизации дефектов, проявляющихся при реализации имеющихся технологий изготовления конденсаторов.

Технология изготовления многослойных керамических конденсаторов (МКК) включает множество факторов, одними из которых являются вопросы формирования электродов конденсаторов. В конструкции МКК выделяют внутренние электроды, формирующие активные слои конденсаторов, и торцевую металлизацию, представляющую собой контактные площадки МКК.

Технологии, применяемые для формирования внутренних электродов и торцевой металлизации, в целом отработаны, но при применении новых материалов необходимо проведение исследований и разработок для модернизации технологий применительно к новым материалам. Также проведение исследований необходимо при разработке новых типов конденсаторов и повышении качества выпускаемых серий.

Внешние электроды МКК служат для формирования контактной площадки конденсатора и соединения внутренних электродов. Самым распространенным методом нанесения торцевых паст является окунание

конденсаторов в пасту. Металлизационные пасты для торцов конденсаторов представляют собой суспензию мелкодисперсного порошка металла в органическом связующем с добавлением разбавителей и пластификаторов для получения необходимой рабочей вязкости пасты. В процессе металлизации могут появляться различные виды дефектов, которые связаны как со свойствами и составом паст, так и с неправильным подбором или нарушением режимов металлизации и вжигания. Устранение подобных дефектов связано с проведением исследований для подбора составов паст, режимов металлизации и вжигания паст. Основная масса работ, посвященных разработке паст для металлизации направлена на достижение высокой однородности состава паст, повышение прочности сцепления и снижение диэлектрических потерь в контактном узле, что способствует получению качественных торцевых электродов.

Внутренние электроды могут формироваться разными методами: напрессовкой и трафаретной печатью. Наиболее перспективным методом из них является метод трафаретной печати, позволяющий сделать процесс изготовления конденсаторов полностью автоматизированным, увеличить производительность, а также осуществить разработку перспективных конденсаторов с тонким диэлектриком (толщиной 10 мкм и менее). Для формирования электродов методом трафаретной печати необходимо приготовление паст на основе порошков. Основным свойством паст, подходящих для трафаретной печати, является тиксотропия – способность жидкостей изменять свою вязкость под механическим или температурным воздействием и возвращение к прежней вязкости при снятии механической нагрузки или возвращению к первоначальной температуре. При нарушении режимов работы трафаретной печати или приготовления паст могут возникать разного рода дефекты в конденсаторах. Также дефекты внутренних электродов могут возникнуть по причине неправильного подбора исходных материалов.

**Цель** данной работы состоит в разработке технологии для изготовления металлизационных паст для формирования внутренних электродов и торцевой металлизации многослойных керамических конденсаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать влияние составов торцевых паст на качество торцевой металлизации;
- подобрать состав торцевой пасты, обеспечивающей отсутствие дефектов при формировании металлизационного слоя;
- выбрать состав и способ изготовления электродных паст для трафаретной печати;
- разработать и внедрить методы контроля характеристик паст для трафаретной печати;
- разработать технологию изготовления электродных паст, используемых для формирования внутренних электродов методом трафаретной печати.

**Объектами исследований** являлись:

- торцевая металлизация керамических конденсаторов высоковольтной группы;
- электродные пасты для трафаретной печати;
- керамические конденсаторы низковольтных групп, изготовленные с использованием трафаретной печати электродов.

**Методы** исследования, использованные в работе:

- растровая электронная микроскопия;
- изготовление аншлифов;
- определение прочности контактного узла растяжением на отрыв;
- определение электрических характеристик конденсаторов.

**Достоверность результатов исследований** достигалась путем комплексного подхода к исследованию влияния составов паст на характеристики конденсаторов и на возникающие дефекты, использования

современного оборудования для проведения исследований и анализа, а также обусловлена высокой воспроизводимостью результатов.

**Научная новизна и практическая значимость результатов:**

1. Определено влияние состава торцевых паст на характеристики конденсаторов и на возникновение дефектов в приконтактной области. Установлено, что образование дефектов при формировании торцевой металлизации в исследуемых конденсаторах происходит вследствие реакции компонентов стеклофритты и внутреннего электрода, а именно, реакции палладия и окиси висмута в процессе вжигания паст. Это было подтверждено теоретическими исследованиями литературных источников и экспериментально доказано путем исследований элементного анализа приконтактной области конденсаторов.
2. Проведено исследование возможности получения торцевой металлизации с использованием подслоя состава  $90\text{Pd}+10\text{Pt}$ , наносимого на конденсатор перед обжигом. Показано, что подслой имеет достаточно низкое сцепление с керамикой и может отслоиться после обжига, что препятствует формированию торцевой металлизации.
3. Выбран состав торцевой пасты  $\text{Ag}+\text{PbV}_2\text{O}_7$ , как наиболее подходящий вариант, обеспечивающий высокие прочностные характеристики, достаточную стойкость к растворению в припое и низкие диэлектрические потери и сопротивление контакта.
4. Внедрены методы контроля вязкости, содержания твердых компонентов и степени помола электродных паст. Опытным путем определены рабочие диапазоны вязкости паст, времени и степени помола, содержания порошков в пастах.
5. Разработана технология изготовления электродных паст для трафаретной печати на основе порошков твердого раствора 70% серебра-30% палладия (марка ПСПТР-М) и порошков керамики  $\text{BaTiO}_3$ , плакированных твердым раствором 70% серебра-30% палладия (марки ПСПТР-К-1, ПСПТР-К-2, ПСПТР-К-3).

6. Предложены составы паст для формирования электродов конденсаторов, изготовленных на основе керамических материалов ТН1000, Н100/0 и НСБС. Приведены промежуточные результаты по опробованию разных паст при изготовлении конденсаторов.
7. Опробовано изготовление перспективной серии конденсаторов с тонким диэлектриком (10мкм и менее) с использованием паст, разработанных в ходе работы.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты научно-квалификационной работы были представлены на российских конференциях и конкурсах: «Радиоэлектроника будущего», Ульяновск, 2018; «Материаловедческие, технологические проблемы и направления развития пассивных электронных компонентов и фотоэлектрических и оптоэлектронных приборов ИК диапазона», Санкт-Петербург, 2018.

**Публикации.** По материалам научно-квалификационной работы опубликована 1 статья в англоязычном издании, входящем в перечень ВАК.

**Структура и объем научно-квалификационной работы.** Научно-квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 107 страницах, содержит 50 рисунков и 23 таблицы. Список использованных источников включает 63 источника.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, поставленные в работе.

**В первой главе** рассмотрены основные аспекты технологии изготовления многослойных керамических конденсаторов, обоснована широкая применимость этого типа конденсаторов. Приведено рассмотрение технологий формирования торцевой металлизации и внутренних электродов многослойных конденсаторов. Описаны типы дефектов, возникающих при

формировании торцевой металлизации и внутренних электродов, показано влияние дефектов на характеристики конденсаторов.

Показано, что для улучшения качества торцевой металлизации конденсаторов необходимо проведение исследований для предотвращения возникновения дефектов. Поставлена задача разработки технологии изготовления электродных паст для трафаретной печати в связи с переходом на более перспективные методы изготовления керамических конденсаторов.

**Во второй главе** дано описание материалов, используемых при приготовлении торцевых и электродных паст.

Исследование на растровом электронном микроскопе проводится для определения размеров частиц исходных порошков, используемых для приготовления электродных паст, и для оценки размеров и морфологии частиц порошков в пробах паст.

Исследование аншлифов конденсаторов проводится для оценки качества формирования контактной области конденсаторов, определения спеченности возжонных торцевых покрытий. Также исследование аншлифов дает возможность определить толщину и прерывистость внутренних электродов конденсаторов.

Исследование механической прочности торцевой металлизации проводится путем испытания на отрыв. Применение такого метода дает возможность провести оценку влияния состава паст на прочность сцепления торцевого покрытия и керамического материала.

**В третьей главе** приведены результаты исследований влияния состава торцевой пасты на качество формирования торцевой металлизации. При исследовании высокольтных конденсаторов после нанесения торцевой металлизации было подтверждено, что при использовании стандартных производственных паст состава 80Ag/20Pd+глазурь ГЛ-80 контакт внутреннего электрода и торцевой металлизации отсутствует (рисунок 1) или формируется с разрывом (рисунок 2).

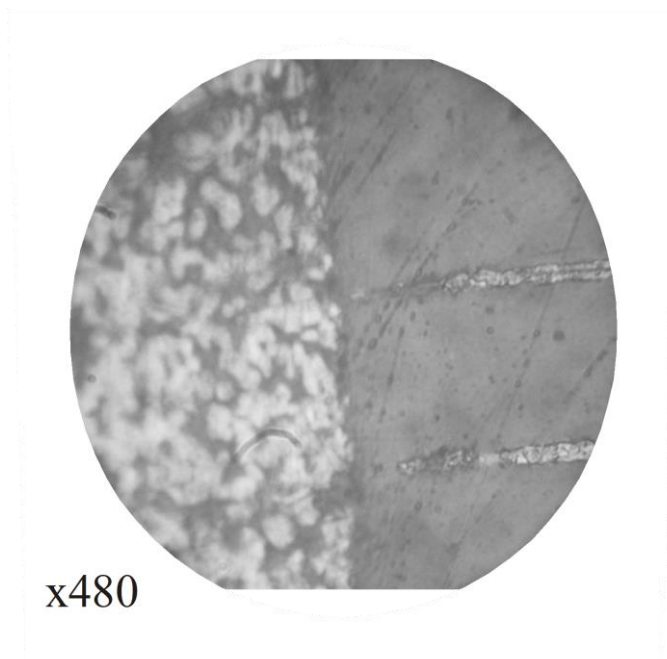


Рисунок 1. Контактная область конденсатора с торцевой пастой состава  $20\text{Pd}/80\text{Ag}$  с глазурью ГЛ-80

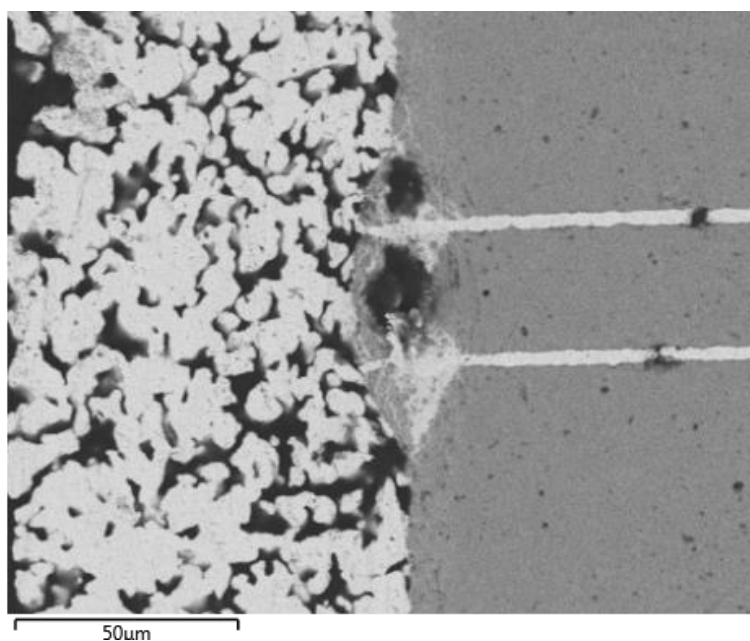


Рисунок 2. Разрывы в области контакта торца и внутреннего электрода (паста  $20\text{Pd}/80\text{Ag}$  с глазурью ГЛ-80)

Определено, что выявленный дефект возникает вследствие взаимодействия палладия, входящего в состав внутреннего электрода, с оксидом висмута, который является основным компонентом стеклофритты. В процессе вжигания пасты в интервале температур  $250\text{--}750^\circ\text{C}$  происходит



окисление палладия, а при температурах 350–835 °С оксид палладия вступает в реакцию с оксидом висмута, при этом образование соединения происходит с увеличением параметров решетки, что приводит к возникновению разрывов в приконтактной области. Это подтверждают результаты проведенного элементного микроанализа (рисунки 3 и 4).

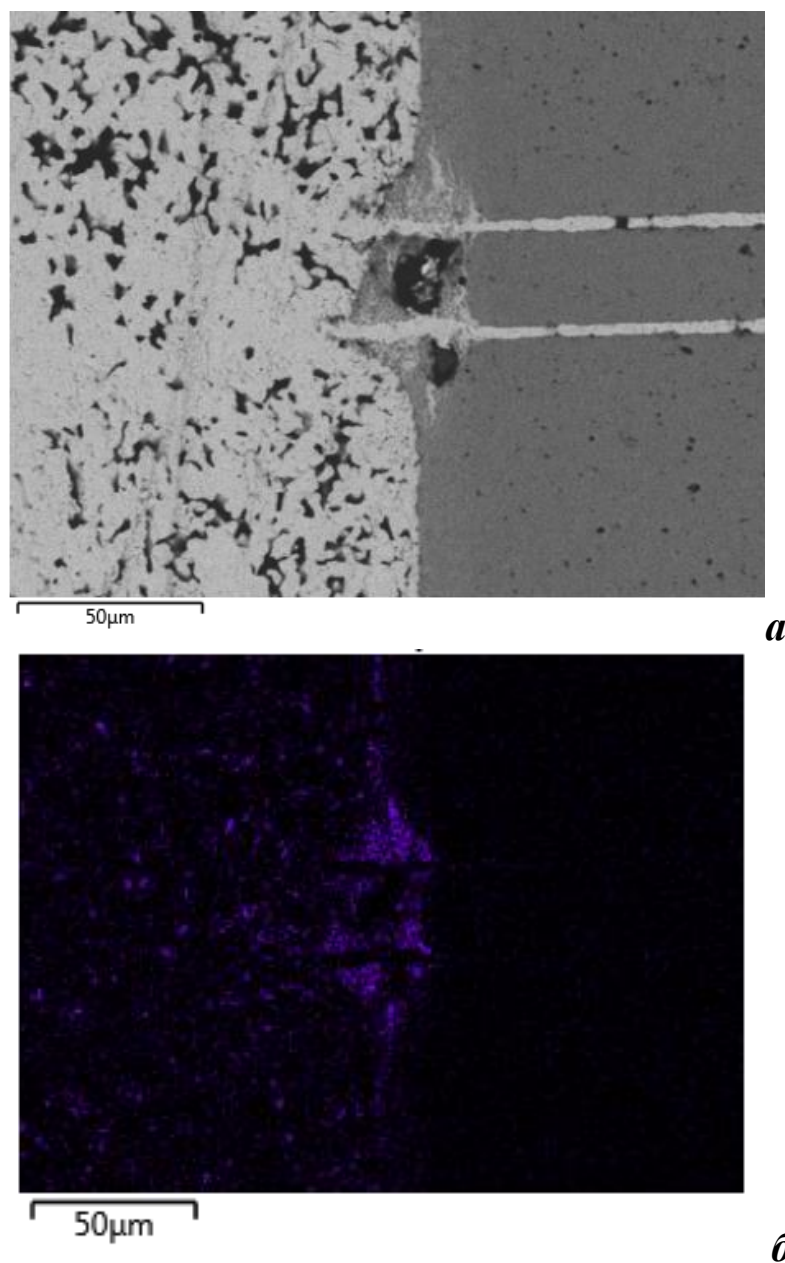


Рисунок 3. Изображения разрывов в области контакта внутреннего электрода и внешней металлизации пастой 10Pd/90Ag + ГЛ-80: *a* – морфология поверхности; *б* – распределение висмута

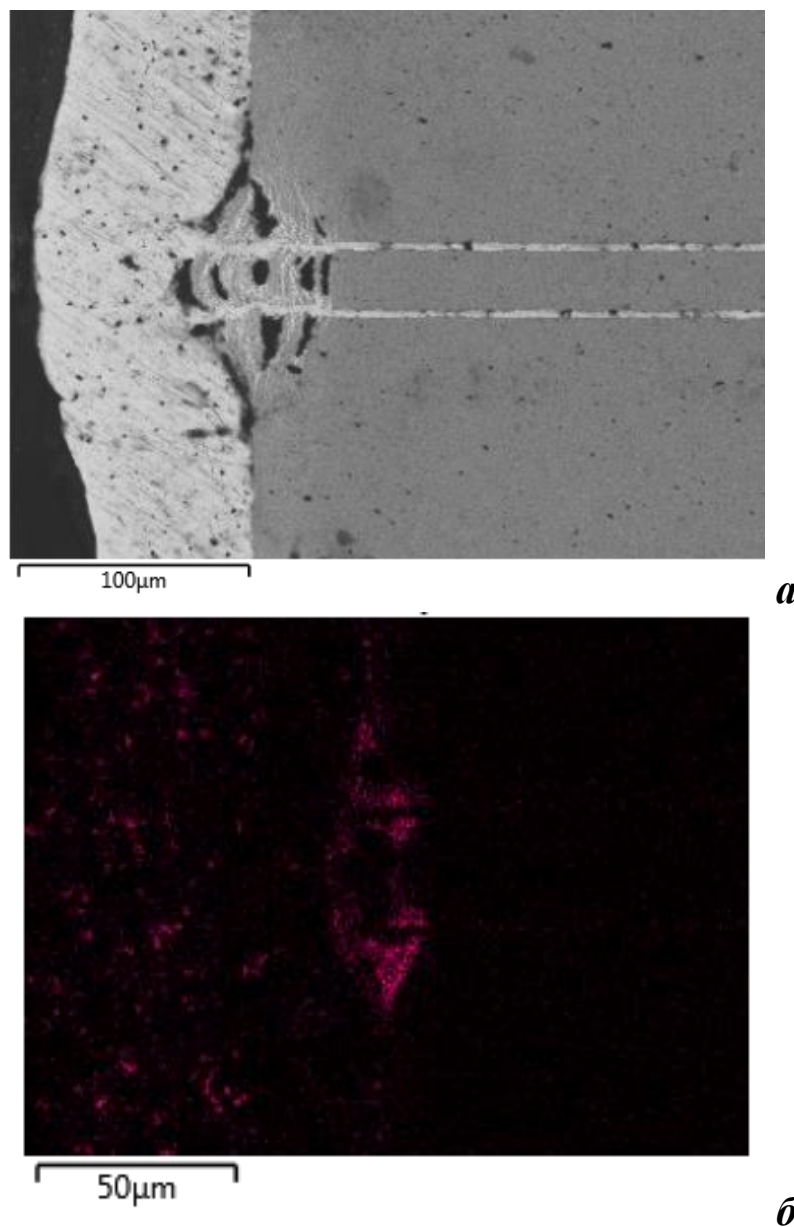


Рисунок 4. Изображения разрывов в области контакта внутреннего электрода и внешней металлизации пастой Ag + ГЛ-80: *a* – морфология поверхности; *б* – распределение висмута

Таким образом, для устранения выявленных дефектов необходимо подобрать состав торцевой пасты без содержания оксида висмута.

Для выбора наиболее подходящего варианта торцевой пасты были опробованы 3 пасты, не содержащие в своем составе окись висмута. Сравнение их характеристик проводится с пастами, имеющими в составе окись висмута, так как эти пасты изначально применялись в технологии металлизации торцев высоковольтной группы конденсаторов.

В графики на рисунках 5 и 6 объединены результаты измерений электрических характеристик. Значения характеристик не зависят от типа стеклофритты, используемой в пастах, но зависят от содержания палладия, что связано с образованием тройной системы Ag-Pd-Pt в месте контакта и увеличением сопротивления тороцевого электрода с увеличением содержания палладия. Таким образом, графики представляют собой распределение значений ЭПС и диэлектрических потерь в зависимости от содержания палладия в пасте.

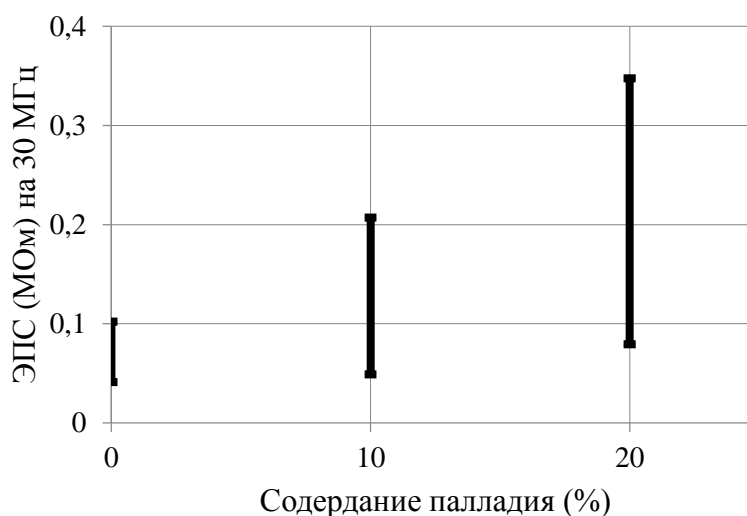


Рисунок 5. Значения ЭПС в зависимости от содержания палладия

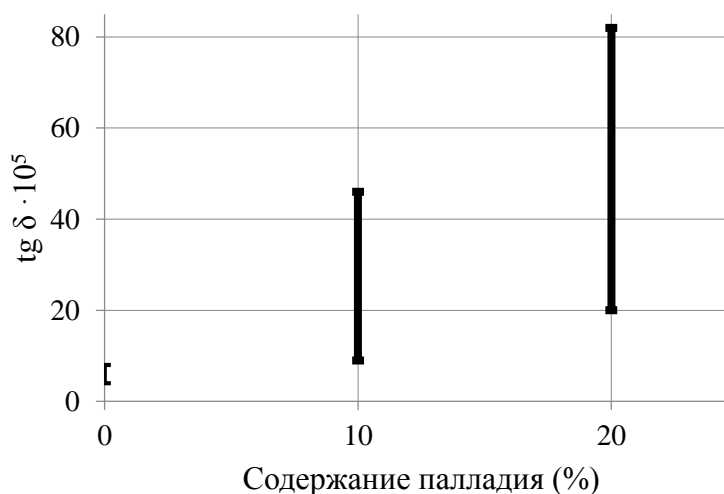


Рисунок 6. Значения тангенса диэлектрических потерь в зависимости от содержания палладия

Механическая прочность контактного узла является одной из важных характеристик, оцениваемой для торцевой металлизации. На рисунке 7 объединены результаты измерений прочности контактных узлов, образованных различными пастами. Минимально допускаемая прочность на разрыв для конденсаторов высоковольтной группы 3 МПа, у всех исследованных образцов значение превышает 6 МПа, следовательно, все исследованные пасты пригодны для использования по механическим характеристикам. Также по значениям прочности видно, что сцепление пасты с керамикой получается лучше при использовании окиси висмута в составе пасты.

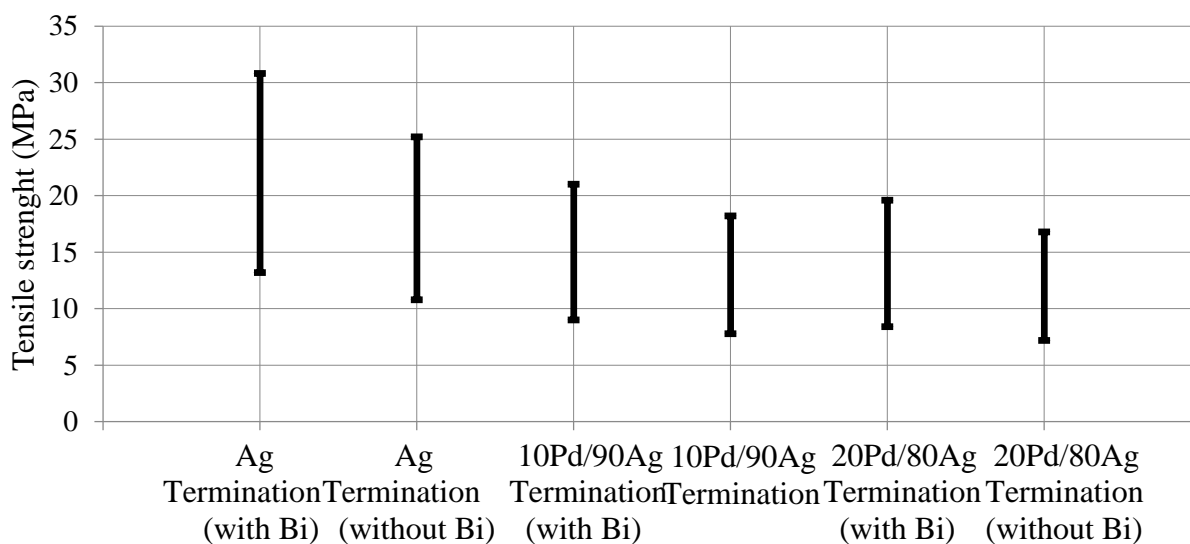


Рисунок 7. Прочность на разрыв исследуемых конденсаторов

Исследование на стойкость к растворению в припое было проведено, чтобы оценить возможность применения многократной пайки конденсаторов. В соответствии с требованиями к конденсаторам минимальное время, которое должен выдержать конденсатор составляет 20 секунд. Результаты исследований показали, что все исследованные составы паст обеспечивают стойкость к растворению в припое более 20 секунд.

Проведено исследование возможности получения торцевой металлизации с использованием подслоя, наносимого на конденсатор перед обжигом. Показано, что подслой имеет достаточно низкое сцепление с керамикой и может отслоиться после обжига. Поэтому целесообразнее

провести подбор пасты, обеспечивающей высокие прочностные и электрические характеристики.

Предложен состав торцевой пасты, содержащей порошки Ag и  $PbV_2O_7$ , обеспечивающий высокие прочностные характеристики, достаточную стойкость к растворению в припое и низкие диэлектрические потери и сопротивление контакта.

**В четвертой главе** приведены результаты разработки технологии изготовления и контроля характеристик электродных паст, используемых при формировании внутренних электродов методом трафаретной печати. Разработка электродных паст для трафаретной печати необходима для получения паст с контролируемыми характеристиками и обеспечения воспроизводимости результатов.

Внедрены методы определения основных характеристик паст: вязкости, степени помола и содержания твердого (концентрация порошка) в пастах.

Экспериментально определен диапазон значений вязкости для каждого типа пасты, при которых получают качественные отпечатки, так как вязкость напрямую зависит от температуры окружающей среды, то в технологическую инструкцию указаны диапазоны вязкостей для разных температур.

Разработана и внедрена методика определения содержания твердого (концентрация порошка) в пастах. Для каждого типа паст определены допустимые пределы содержания твердого, при которых получены годные конденсаторы и высокая воспроизводимость результатов.

Внедрен метод определения степени помола паст, который заключается в применении гриндометра. С использованием данного метода подобрано время помола паст, в составе которых содержатся порошки разных типов. Наилучшее время помола определялось по размерам агломератов в пастах (рисунок 7).

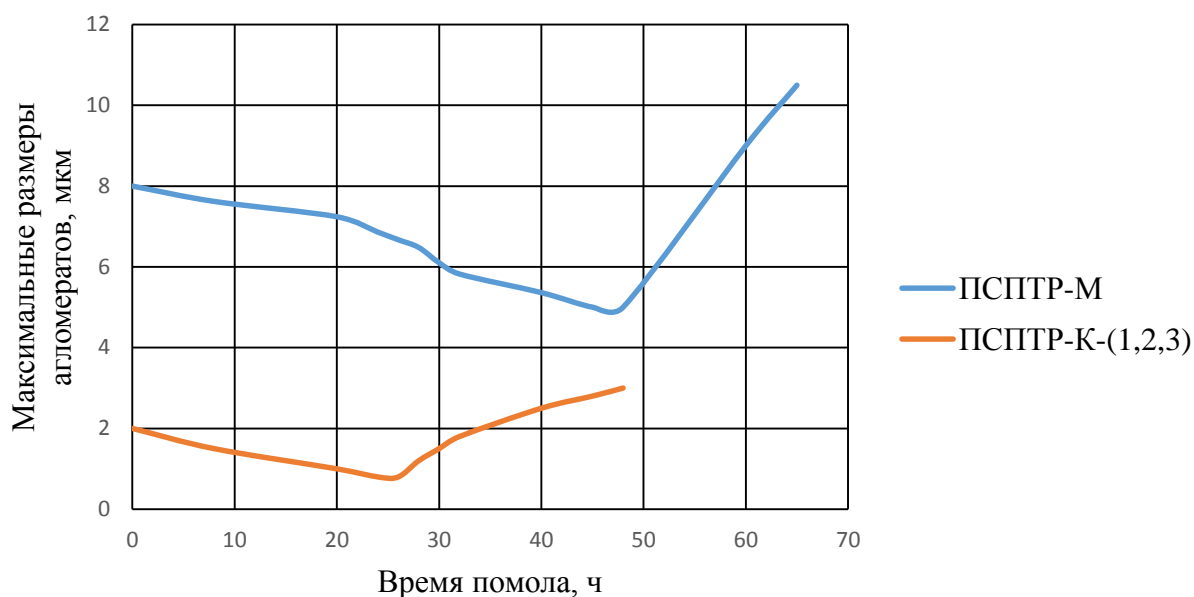


Рисунок 7. График зависимости размеров агломератов от времени помола

Определена последовательность этапов приготовления электродных паст в соответствии с разработанной технологией:

- загрузка в шаровую мельницу компонентов пасты (связка – жидкая среда (*скипидар+терпинеол*) – порошок – ацетон);
- помол в течение 20–45 часов, время подбирается в зависимости от исходных параметров порошка и контролируется по гриндометру в соответствии с методикой, разработанной в ходе работы;
- добавление в готовую суспензию загустителя для достижения необходимой вязкости пасты, в качестве загустителя используется раствор этилцеллюлозы в скипидаре, но большей концентрации, таким образом, увеличивается содержание пленкообразующего компонента, что повышает качество покрытия при нанесении через сеткотрафарет;
- перетир через трехвалковый смеситель, который проводится по методике, разработанной в ходе работы;
- перетир через сито для удаления пылинок и ворсинок, которые могли попасть в пасту на предыдущих этапах приготовления;
- вакуумирование пасты для удаления пузырьков воздуха, попадающих в неё при перетире и перемешивании;

- готовая паста замеряется на вискозиметре и в случае несоответствия вязкости требуемой величине, паста выпаривается или наоборот разбавляется. Также проводится замер содержания порошка в пасте, как еще одной важной характеристики паст. Обе методики – измерения вязкости и определения содержания порошка в пасте – были разработанны в ходе работы по оптимизации изготовления паст.

Разработанная технология позволила обеспечить повторяемость результатов приготовления паст и изготовления конденсаторов с их использованием, что является важным фактором при внедрении технологии в производство.

Показано, что при соблюдении технологии изготовления паст электроды формируются с минимумом дефектов. На рисунке 8 показан аншлиф конденсатора, в котором есть незначительное утолщение электрода, не повлиявшее на электрические характеристики. В основном конденсаторы не имеют дефектов по электродам и имеют вид как показано на рисунке 9.

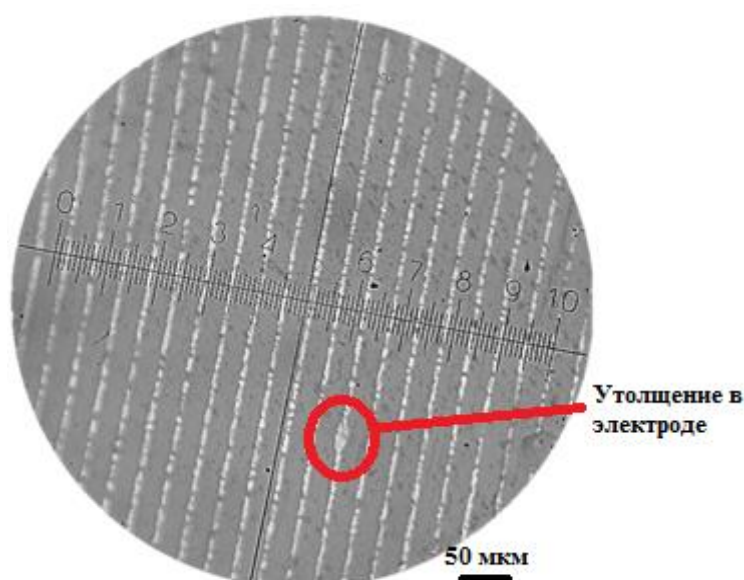


Рисунок 4.8. Изображение аншлифа конденсатора с дефектом в виде утолщения электрода

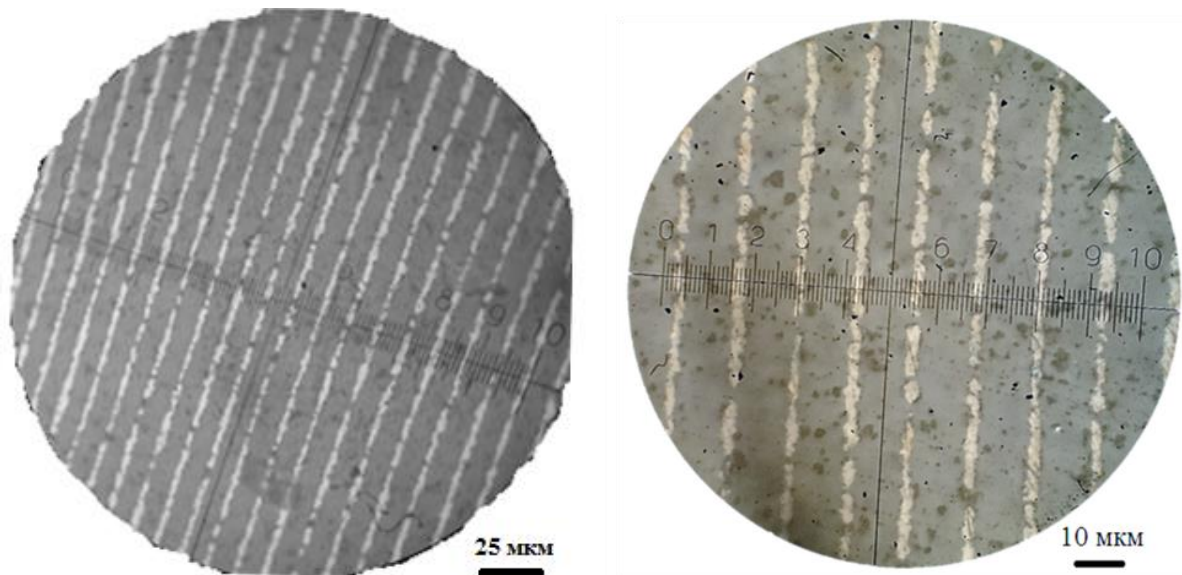


Рисунок 4.9. Изображение аншлифов конденсаторов без дефектов в электродах

Также показана возможность изготовления конденсаторов с тонким диэлектриком (10 мкм и менее), относящиеся к перспективной серии конденсаторов К10-85, разрабатываемых в рамках проведения работы ОКР «Микрон-Т». В таблице 1 показаны характеристики разработанных конденсаторов.

Таблица 1. Электрические характеристики разработанных конденсаторов

$C_n$ , мкФ	Размер конденсатора, мм	Толщина диэлектрика, мкм	$U_n$ , В	$U_{np}$ , В
2,2	3225	6	6,3	50-175
1,8	4532			125-250
3,3	5750			50-75
5,6	5750			100-200
0,082	1608	8	10	175-300
0,27	2012			225-400
0,82	3216			225-425
2,7	3225			100-175
2,2	4532			175-375
6,8	5750			100-300

Приведены промежуточные результаты подбора составов электродных паст для изготовления конденсаторов из разных керамических материалов. Для подтверждения промежуточных выводов по составам электродных



порошков требуется расширить ряд изготавливаемых из разработанных паст конденсаторов.

В приложении приведены технологические инструкции по выполнению методик, относящихся к изготовлению электродных паст для трафаретной печати и контролю их характеристик.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Изготовление многослойных керамических конденсаторов является многофакторным процессом, в котором на каждом этапе изготовления возможно возникновение дефектов по тем или иным причинам.

Качество формирования торцевой металлизации и внутренних электродов зависят от состава и свойств используемых материалов, условий проведения процессов металлизации и последующих операций. В то же время при возникновении дефектов в электродах или торцевой металлизации характеристики конденсаторов ухудшаются вплоть до появления брака. Предотвращение или минимизация возникающих дефектов является важной задачей изготовителей МКК.

В рамках работ по разработке новой серии высоковольтных конденсаторов выявлено возникновение дефектов в конденсаторах, связанных с торцевой металлизацией, а именно – образование разрывов в области контакта внутреннего электрода и торцевой металлизации. Этот дефект ухудшал электрические характеристики изготавливаемых конденсаторов. В результате проведенных исследований определено, что дефекты при формировании торцевой металлизации в исследуемых конденсаторах образовывались вследствие реакции компонентов стеклофритты и внутреннего электрода. Для устранения выявленных дефектов предложен состав торцевой пасты, обеспечивающий высокие прочностные характеристики, достаточную стойкость к растворению в припое и низкие диэлектрические потери и сопротивление контакта.

Разработка электродных паст для трафаретной печати была необходима для получения паст с контролируемыми характеристиками и обеспечения

воспроизводимости результатов. В результате проведенных работ определены составы паст, внедрены методы контроля их характеристик. Опробование предложенных составов паст для изготовления керамических конденсаторов показало высокую воспроизводимость результатов, в связи с чем разработанная технология легла в основу комплекта технологических инструкций по изготовлению паст для трафаретной печати, в настоящий момент внедряемой на производстве керамических конденсаторов. Также применение разработанных паст позволило провести разработку перспективной серии конденсаторов с тонким диэлектриком (10 мкм и менее).

Результаты проведенной работы показали возможность улучшения качества выпускаемых конденсаторов. Разработанные составы паст и технологии их изготовления постепенно внедряются в производство керамических конденсаторов и уже используются для изготовления новых серий конденсаторов.

#### **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

1. Дмитриева А.В. Материаловедческие и технологические проблемы формирования электродов современных многослойных керамических конденсаторов. В кн.: Материаловедческие, технологические проблемы и направления развития пассивных электронных компонентов и фотоэлектрических и оптоэлектронных приборов ИК диапазона: материалы II научно-технической конференции молодых ученых и специалистов, Санкт-Петербург, 15–16 мая 2018. – С. 13–14.
2. Dmitrieva A.V., Gordeev P.S., Gallai I.Ya. Investigation of the Pastes for Multilayer Ceramic Capacitors Termination // Key Engineering Materials – 2019 – Vol. 822 – Pp. 885-891