



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 04 B 41/14
C 04 B 37/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑪

643 522

⑳① Gesuchsnummer:	1398/80	⑦③ Inhaber: Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)
⑳② Anmeldungsdatum:	21.02.1980	
⑳③ Priorität(en):	22.02.1979 DE 2906888	⑦② Erfinder: Dr. Wolfgang Koehler, Alzenau 3 (DE)
⑳④ Patent erteilt:	15.06.1984	
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.06.1984	⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25

⑤④ Verfahren zur Herstellung hartlötfähiger Metallschichten auf Keramik.

⑤⑦ Auf eine Keramikunterlage wird eine Schicht aus einer Palladium-Legierung mit 20 - 70 % Kobalt und/oder Eisen aufgebracht, vorzugsweise durch Aufdampfen oder Aufputtern. Die Haftfestigkeit der Schicht lässt sich noch verbessern durch eine Legierung, die zusätzlich 3 - 20 % Chrom, Mangan oder Titan oder ein Gemisch davon enthält. Die Schichtdicke beträgt normalerweise 0,2 - 5 µm. Zweckmässig wird die zu beschichtende Keramikfläche vorgängig durch Ionenbeschuss gereinigt, und vor dem Aufbringen der Legierungsschicht kann man als Haftvermittler zuerst eine dünne Chromschicht auf die Keramikfläche aufputtern. Die gegen Hartlot beständige Metallschicht zeigt gute Haftfestigkeit auf der Unterlage, gute Kratzbeständigkeit und ist nicht toxisch. Als Unterlage können alle bekannten Keramikwerkstoffe und als Hartlot alle gebräuchlichen Hartlote verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer hartlötfähigen Metallschicht auf Keramik, dadurch gekennzeichnet, dass man auf eine Keramikunterlage eine Schicht aus einer Legierung von Palladium mit 20-70% Kobalt und/oder Eisen aufbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung 30-60% Kobalt und/oder Eisen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierung zusätzlich insgesamt 3-20% Chrom, Mangan oder Titan, einzeln oder im Gemisch untereinander, enthält.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Legierungsschicht durch Aufdampfen im Vakuum oder durch Sputtern aufbringt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die zu beschichtende Keramikfläche zunächst durch Ionenbeschuss, vorzugsweise durch Glimmentladung oder Sputter-Aetzen, reinigt.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man vor dem Aufbringen der Legierungsschicht durch Sputtern zuerst eine dünne Chromschicht auf die Keramikfläche aufspottet.

Es ist bekannt, lötfähige Schichten auf Keramikunterlagen durch Auftragung von metallhaltigen Einbrennpasten herzustellen. Die Haftung solcher Schichten auf der Keramikunterlage ist jedoch in vielen Fällen nicht ausreichend. Ausserdem sind diese Schichten meist nur mit silberhaltigen Weichloten lötbar, nicht jedoch mit Hartloten.

Weiterhin ist das Aufdampfen oder Aufsputtern von Nickel- oder Nickellegierungsschichten mit Eisen oder Chrom zur Lötarmachung von Keramikteilen bekannt. In der Praxis zeigt sich jedoch, dass diese Nickelaufgaben von den verwendeten Hartloten angegriffen und aufgelöst werden. Auch Palladium/Nickel-Legierungen sind für diesen Zweck vorgeschlagen worden. Wegen der toxischen Eigenschaften des Nickels sind Nickel und Nickellegierungen als Aufdampf- oder Sputter-Schichten jedoch unerwünscht.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von lötfähigen Metallschichten auf Keramikunterlagen zu finden, die gegen Hartlote beständig, gut haftfest auf der Unterlage und vor allem nicht toxisch sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass auf die Keramikunterlage eine Schicht aus einer Palladium-Legierung mit 20 bis 70 Gew.-% Kobalt und/oder Eisen aufgebracht wird. Besonders bewährt haben sich Legierungen, die 30 bis 60 Gew.-% Kobalt und/oder Eisen enthalten. Die Schichtdicken betragen normalerweise 0,2-5 μm .

Solche Legierungsschichten zeigen überraschenderweise eine gute Haftung auf der Keramikunterlage und sind bereits bei einer Schichtdicke von 1 bis 2 μm einwandfrei hartlötbar, ohne dass die Schicht von den gebräuchlichen Hartloten aufgelöst wird. Besonders gut haftende und hartlotbeständige Schichten erhält man, wenn man der Palladium-Kobalt-Legierung bzw. der Palladium-Eisenlegierung zusätzlich noch insgesamt 3 bis 20 Gew.-% Chrom und/oder Mangan und/oder Titan zugibt.

Vorteilhafterweise bringt man die Legierungsschicht durch Aufdampfen im Vakuum oder durch Sputtern auf die Keramikunterlagen auf. Ein grosser Vorteil bei der Verwendung der beschriebenen Palladium-Legierungen ist dabei ihr relativ niedriger Schmelzpunkt. Eine Palladiumlegierung mit 40% Kobalt schmilzt beispielsweise bei rund 1220°C. Bei der

Hochvakuumverdampfung wird z.B. bei einem Druck von etwa $1,33 \cdot 10^{-5}$ mbar gearbeitet, bei dem die Dampfdrucke von Kobalt und Palladium annähernd gleich sind und die Siedepunkte bei etwa 1160°C liegen. Das hat den grossen Vorteil, dass die beschriebene Legierung sehr schnell aus der Schmelze verdampft, während die reinen Metalle bei diesem Druck sublimieren. Durch die schnelle Verdampfung aus der Schmelze ist die Haftung der Legierung auf der Keramikunterlage sehr gut und besser als die der reinen Metallkomponenten.

Der Zusatz von 3 bis 20 Gew.-% Chrom und/oder Mangan und/oder Titan verbessert die Haftfestigkeit der aufgedampften Legierungsschicht. Beispielsweise kann man hierfür eine Legierung aus 50 Gew.-% Palladium, 40 Gew.-% Kobalt und 10 Gew.-% Chrom verwenden. Allerdings kann das Chrom auch vorher als Haftvermittler in dünner Schicht aus einem getrennten Verdampfer auf die Keramikunterlage aufgebracht werden.

Eine sehr gute Haftfestigkeit und Hartlötbarkeit zeigen auch Palladium/Kobalt- oder Palladium/Eisen-Legierungsschichten, die durch einen Sputterprozess auf die Keramikunterlagen aufgebracht wurden. Beispielsweise wird hierzu eine Palladiumlegierung mit 50 Gew.-% Kobalt verwendet. Beim Sputterprozess ist es besonders vorteilhaft für die Haftfestigkeit der aufgetragenen Palladium-Legierungsschicht, wenn zuvor eine dünne Titan- oder Chromschicht auf die Keramikunterlage aufgesputtert wird.

Eine bessere Haftung der Auflage auf der Keramikfläche wird noch durch einen vorhergehenden Ionenbeschuss (Glimmentladung, Sputter-Aetzen) erzielt, wodurch auf der Oberfläche vorhandene monomolekulare Wasserfilme abgetragen und die Unterlage sogar leicht aufgeraut wird.

Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Palladium-Legierungsauflage ist deren gute Kratzfestigkeit, die weit höher ist als die der einzelnen Komponenten. Sie ist sogar beständig gegen den Abrieb mit feiner Stahlwolle. Die fertig metallisierten Keramikteile können daher ohne besondere Vorsicht gelagert werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist bei allen Keramikwerkstoffen, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Siliziumnitrid oder Wolframcarbid, anwendbar. Als Hartlote können alle gebräuchlichen Hartlote verwendet werden.

Folgende Beispiele sollen das erfindungsgemässe Verfahren näher erläutern:

1. Flache Keramik-Teile wurden in einer Hochvakuum-Aufdampfanlage üblicher Bauart an einem Drehteller in einem senkrechten Abstand von einem Verdampfer von etwa 200 mm montiert. In dem Rezipienten befand sich ausserdem eine Glimmelektrode zur Durchführung einer Glimmentladung. In den Verdampfer (Wolfram-Schiffchen) wurde ein Stück einer Pd-Legierung aus 46 Gew.-% Pd, 46 Gew.-% Co und 8 Gew.-% Chrom gelegt. Der Kessel wurde zunächst auf einen Druck von 0,106 mbar evakuiert, dann wurde die Glimmentladung gezündet, wobei der Drehteller rotierte. Durch die Glimmentladung (5 min) wurde die Keramikoberfläche vorgereinigt. Anschliessend wurde der Rezipient auf einen Druck von $6,7 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Durch direkten Stromdurchgang (Widerstandserhitzung) wurde der Wolfram-Verdampfer zunächst auf 1100°C erhitzt und etwa 2 Minuten lang auf dieser Temperatur belassen. Hierbei sublimierte das als Haftvermittler vorgesehene Chrom ab und schied sich auf den am rotierenden Teller befestigten Keramik-Teilen ab. Anschliessend wurde die Verdampfer-Temperatur auf 1250 bis 1300°C erhöht, so dass die Legierung schmolz und sehr schnell verdampfte. Die Schichtstärke der aufgedampften Legierung betrug etwa 2,5 μm .

2. Kleine Plättchen aus Aluminiumoxid wurden in einer

handelsüblichen Sputteranlage (Diodensystem) auf den Substratteller aufgelegt. Der Rezipient wurde zunächst auf einen Druck von ca. $1,33 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Anschliessend wurde bei strömendem Argon ein Druck von $1,33 \cdot 10^{-2}$ mbar eingestellt und die Oxid-Plättchen wurden durch eine Glimmentladung (Sputter-Aetzen) 10 Minuten lang auf der Oberfläche von Verunreinigungen sauber geätzt. Anschliessend erfolgte bei gleichem Druck unter einem Chrom-Target (in etwa 35 mm Abstand) die Abscheidung einer etwa $0,1 \mu\text{m}$ dicken Chromschicht als Haftvermittler. Der Teller mit den Oxid-Plättchen wurde zum Schluss unter das Target aus einer Pd 50 Gew.-% Eisen-Legierung gedreht und hier mit einer PdFe-Auflage von ca. $1 \mu\text{m}$ Dicke versehen. Die Sput-

ter-Rate betrug etwa 400 A/min bei einer Sputter-Leistung von 4 W/cm^2 (Targetdurchmesser 100 mm).

Sowohl die bedampften, als auch die besputterten Teile liessen sich mit handelsüblichen Silberhartloten, z.B. 72 % Ag, 28 % Cu oder 30 % Ag, 28 % Cu, 21 % Zn und 21 % Cd ohne Schwierigkeiten auf Eisenbleche auflöten. Die besten Ergebnisse wurden bei Unterlagen erzielt, deren Ausdehnungskoeffizient dem der Keramik angepasst war.

Als Vergleich wurden auch Versuche mit anderweitig beschriebenen aufgedampften oder aufgesputterten Rein-Nickel-Schichten durchgeführt. Die Hartlote lösten die Nickelaufgabe, so dass diese Proben sich nicht einwandfrei löten liessen.