

(19)



(10) **LT 2001 025 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2001 025**

(51) Int. Cl. (2006): **C25D 5/54**

(22) Paraiškos padavimo data: **2001 03 21**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2002 09 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

Mykolas BARANAUSKAS, Medeinos g. 33-24, 2022 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:

Mykolas BARANAUSKAS, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

—

(54) Pavadinimas:

Kompozicinių medžiagų paruošimo galvaniniam padengimui būdas

(57) Referatas:

Kompozicinių medžiagų paruošimo galvaniniam padengimui būdas gali būti panaudotas elektronikos pramonėje daugiasluoksnių spausdintų plokščių kiaurymių padengimui variu. šiuo būdu paruošiant gaminius nuriešina, ęsdina šarminiame permanganatiniame tirpale ir dar apdoroja CN- jonų turinčiame tirpale.

KOMPOZICINIŲ MEDŽIAGŲ PARUOŠIMO GALVANINIAM PADENGIMUI BŪDAS

Technikos sritis

Išradimo objektas yra skirtas kompozicinių medžiagų, susidedančių iš elektrai nelaidžios dalies ir metalinio vario, paruošimui galvaniniam padengimui.

Išradimas gali būti panaudotas elektroninėje pramonėje gaminant daugiasluoksnes spausdintas plokštes arba panašius elektronikos elementus.

Technikos lygis

Daugiasluoksnių spausdintų plokščių gamyboje vienas iš svarbiausių etapų yra vario dangos suformavimas ant elektrai nelaidžių kiaurymių sienelių. Anksčiau šiam tikslui pasiekti dažniausiai buvo naudojamas cheminio variavimo procesas su po jo sekančiu dangos storinimu galvaniniu būdu. Tačiau cheminis variavimas yra susijęs su brangiųjų metalų panaudojimo dielektriko paviršiaus aktyvavimui, taip pat su palyginti sudėtingais ir mažai stabiliais cheminio variavimo tirpalais. Visa tai nulėmė, kad buvo intensyviai ieškoma alternatyvių cheminiam variavimui plokštės paruošimo būdų. Vienas iš jų – elektrai laidžių sulfidinių dangų suformavimas plokščių kiaurymėse prieš variavimą galvaniniu būdu.

Yra žinomas spausdintų plokščių kiaurymių sienelių elektropadengimo variu būdas (JAV patentas Nr. 4919768, C25D 5/54, 1990), pagal kurį gaminys iš pradžių nuriebalinamas, ėsdinamas, po to

apdorojamas dvivalenčio alavo druskos tirpale, po to tirpale, turinčiame sulfido jonų, po to paladžio druskos tirpale. Tokiu būdu suformavus konversinę paladžio sulfido dangą, gaminys paėsdinamas sieros rūgšties ir vandenilio peroksido tirpale, ir galiausiai varijuojamas elektrocheminiu būdu. Šio būdo trūkumas, visų pirma, yra tai, kad jo realizavimui reikalingos brangios paladžio druskos. Be to, nemaži paladžio kiekiai prarandami, nes ant spausdintų plokščių vario paviršiaus, sudarančio apie 95% ploto, jam kontaktuojant su sulfido jonais, susidaro vario sulfidas, kuris vėliau paladžio druskos tirpale virsta paladžio sulfidu. Paladžio sulfidas, esantis ant metalinio vario paviršiaus, yra ne tik nereikalingas, bet ir trukdo vėliau nusodinamai dangai sukibti su pagrindu, todėl turi būti nuėsdintas sieros rūgšties ir vandenilio peroksido tirpale.

Dar yra žinomas labai panašus į ankščiau minėtą elektropadengimo variu būdas (JAV patentas Nr. 4952286, C25D 5/54, 1990), pagal kurį sulfidinės dangos formavimui vietoje atskirų dvivalenčio alavo druskos tirpalų naudojamas vienas alavo – paladžio junginio koloidinis tirpalas. Šiame būde apdorojimas sulfido jonų tirpale seka po išlaikymo Sn – Pd koloidiniame tirpale, todėl ant įpresuoto vario paviršiaus paladžio sulfido susidaro mažiau, negu ankstesniame būde, tačiau ir šiam būdui ankščiau minėti trūkumai išlieka.

Dar yra žinomas spausdintų plokščių kiaurymių padengimo variu būdas (JAV patentas Nr. 5207888, C25D 5/02, C25D 5/54, 1993), pagal kurį paladžio sulfidinės dangos formavimui naudojamas tik vienas paladžio sulfido dalelių koloidinis tirpalas, tuo būdu išvengiant įpresuoto vario paviršiaus kontakto su sulfido jonais, o tuo pačiu vario sulfido susidarymo ant įpresuoto vario paviršiaus. Tačiau ir šiuo atveju paladžio sulfido danga formuojasi ne tik ant plokštės kiaurymių sienelių, bet ir ant įpresuoto vario paviršiaus, todėl neproduktyvus paladžio eikvojimas net ir

šiuo atveju neišvengiamas, jau nekalbant apie tai, kad neapsieinama iš viso be paladžio.

Artimiausias techninis sprendimas pagal esmę, leidžiantis formuoti metalo dangą plokščių kiaurymėse elektrocheminiu būdu visai nenaudojant brangiųjų metalų aprašytas JAV patente Nr. 4810333, C25D 5/02, C25D 5/56, 1989. Pagal šį būdą nuriebalinta ir paėsdinta šarminiame permanganatiniame tirpale plokštė merkiama į sulfido jonų tirpalą, kuriame po ėsdinimo ant dielektriko paviršiaus likę mangano junginiai virsta mangano sulfidu. Po to plokštė apdorojama pereinamojo metalo, geriausiai vario arba nikelio, druskos tirpale, kuriame mangano sulfidas virsta atitinkamo metalo sulfidu. Vėliau plokštė ėsdinama sieros rūgšties – vandenilio peroksido tirpale, kuriame, patirpus paviršiniam įpresuoto vario sluoksniams, susiformavęs ant jo paviršiaus sulfidinis sluoksnis nusiplauna į tirpalą, o ant dielektriko paviršiaus išlieka. Po to gaminį jau galima dengti elektrocheminiu būdu. Šis būdas turi du esminius trūkumus. Vienas iš jų yra tai, kad sieros rūgšties – vandenilio peroksido tirpalas pasižymi oksidacinėmis savybėmis ir neišvengiamai tirpina ir ardo ne tik metalinį varį, bet ir vario bei nikelio sulfidų dangą ant dielektriko, todėl tiek tirpalo koncentracija, tiek apdorojimo sąlygos negali būti per daug griežtos. Kita vertus, švelnios apdorojimo sąlygos paprastai būna nepakankamos įpresuoto vario paviršiaus nuvalymui nuo sulfidų. Kitas šio būdo esminis trūkumas yra tai, kad nuplaunant sulfidinę dangą nuo metalinio vario paviršiaus pagrindo patirpinimo būdu, sulfidinė danga nusiplauna ne tolygiai, bet atskirais gabalais, o riboje dielektrikas – metalinis varis būtinai lieka sulfidinės dangos atplaišų. Vėliau, galvaniniu būdu formuojant vario dangą, šios atplaišos taip pat pasidengia variu ir keičia kiaurymės erdvinius parametrus.

Išradimo esmė

Šiuo išradimu keliamas uždavinys kokybiškai paruošti kompozicines medžiagas, susidedančias iš elektrai nelaidžios dalies ir metalinio vario, padengimui variu galvaniniu būdu visai nenaudojant brangiųjų metalų, arba juos naudojant produktyviai.

Pareiškiamas išradimu naujas kompozicinių medžiagų paruošimo būdas nuo minėtų technikos lygiu žinomų būdų skiriasi tuo, kad iš pradžių ant gaminių formuojama bismuto arba kobalto sulfido danga, po to gaminius apdoroja tirpale, turinčiame CN^- jonų.

Bismuto arba kobalto sulfido dangos suformavimui gaminius po įprastinio ėsdinimo šarminiame kalio permanganato tirpale apdoroja tirpale, turinčiame bismuto arba kobalto jonų, nuplauna vandeniu ir po to dar apdoroja tirpale, turinčiame sulfido jonų.

Tiriant sukurto išradimo efektyvumo priežastis, paaiškėjo, kad tirpale, turinčiame CN^- jonų, ankstesnių operacijų metu ant kompozito susidarę sulfidai nutirpsta nuo vario paviršiaus, tačiau nepaveikiami ant dielektrinės dalies paviršiaus.

Siūlomas būdas leidžia elektrai laidžias bismuto arba kobalto sulfido dangas gauti visiškai nepakenktas oksidatorių veikimo ir tik ant kompozito dielektrinės dalies, tuo tarpu vario paviršius lieka visiškai švarus.

Tuo atveju, jeigu po apdorojimo tirpale, turinčiame CN^- jonų, gaminy s dar papildomai apdorojamas tauraus metalo druskos tirpale su tikslu gauti konversinę tauraus metalo sulfido dangą vietoje bismuto ar kobalto sulfido, tauraus metalo sulfidas formuojasi tik ant kompozito dielektrinės dalies, o vario paviršius išlieka švarus. Tokiu būdu formuojant konversinę tauraus metalo sulfido dangą siūlomu būdu, nėra neproduktyvaus tauraus metalo naudojimo.

Gaminius – daugiasluoksnes spausdintas plokštes su kiaurymėmis, pagamintas iš epoksidinės dervos su stiklo pluošto armatūra ir turinčias įpresuotus vario folgos sluoksnius viduje ir iš abiejų pusių – nuriebalina 1 min. bėgyje 80 °C temperatūros tirpale, turinčiame 0,8 M NaOH, 0,2 M monoetanolamino, 0,02 M trietanolamino ir 0,5 g/l sintanolo DS – 10, po to nuplauna vandeniu.

Po nuriebalinimo gaminius ėsdina 1,5 min. 80 °C temperatūros tirpale, kuriame yra 1,2 M NaOH, 0,3 M KMnO₄ ir 0,1 M K₂MnO₄, po to nuplauna vandeniu.

Po ėsdinimo gaminius 2 min. apdoroja tirpale, turinčiame 0,01 M Bi (NO₃)₃ ir 0,01 M HNO₃ arba tirpale, turinčiame 0,01 M CoSO₄ x 7H₂O, 0,02 M H₂O₂ ir 0,06 M NH₃, esant kambario temperatūrai. Po to gaminius nuplauna vandeniu ir dar 1 min. apdoroja tirpale, kuriame yra 0,1 M Na₂S ir 0,2 M NaOH esant kambario temperatūrai.

Po to gaminius pamerkia 1 min. į kambario temperatūros tirpalą, kuriame yra 0,005 M arba daugiau NaCN arba KCN ir 0,2 M NaOH arba KOH, po to nuplauna vandeniu.

Atskirais atvejais konversinės paladžio sulfido dangos suformavimui gaminius po apdorojimo NaCN tirpale dar papildomai pamerkia 2 min. į kambario temperatūros tirpalą, turintį 0,01 M PdCl₂ ir NaOH iki tirpalo pH = 6, po to nuplauna vandeniu.

Procesui pasibaigus, gaminius galvaniniu būdu 30 min. variuoja kambario temperatūros elektrolite, turinčiame 0,2 M CuSO₄ x 5 H₂O, 2 M H₂SO₄ ir 0,5 g/l blizgodarinio priedo, esant 2 A/dm² katodiniams srovės tankiui.

Atskirais atvejais suformavus konversinę paladžio sulfido dangą, gaminius kontroliuoja dar prieš jų galvanį variavimą. Konversinės paladžio sulfido dangos kokybę vertina pagal tai, ar konversinė danga susiformavo ant gaminio įpresuoto vario paviršiaus, ar ne. Apie

susiformavimą sprendžia vizualiai apžiūrint ir palyginant paviršių su visai neapdoroto vario paviršiumi (patamsėjo, ar ne).

Visais atvejais sulfidinės dangos ant gaminių kokybę vertina pagal gautos ant kiaurymių sienelių galvaninės dangos vientisumą ir lygumą, o taip pat pagal galvaninės dangos sukibimo su vario pagrindu kokybę.

Galvaninės dangos vientisumą ir lygumą vertina vizualiai, naudojant stereovaizdo mikroskopą MBS – 9, o galvaninės dangos sukibimo kokybę vertina pagal tai, ar dangą įmanoma skalpeliu atsluoksniuoti nuo vario pagrindo, ar neįmanoma.

Siūlomo būdo efektyvumui įvertinti buvo paruošti 6 pavyzdžiai, iš kurių 1 ir 2 pavyzdžiai yra kontroliniai, o 3, 4, 5 ir 6 pavyzdžiai yra paruošti pagal siūlomą būdą, panaudojant tiek bismuto, tiek kobalto sulfidines dangas ir įvairią CN^- jonų tirpalo koncentraciją.

Visiems pavyzdžiams buvo panaudoti daugiasluoksnės spausdintos plokštės 3 x 30 x 60 mm ruošiniai, turintys po 8 0,2-2 mm diametro kiaurymių kiekvienas iš jų.

1 pavyzdys

Spausdintos plokštės ruošinius nuriebalina 1 min. 80 °C temperatūros tirpale, turinčiame 0,8 M NaOH, 0,2 M monoetanolamino, 0,02 M trietanolamino ir 0,5 g/l sintanolo DS – 10, po to nuplauna vandeniu.

Po nuriebalinimo gaminius ėsina 1,5 min. 80 °C temperatūros tirpale, kuriame yra 1,2 M NaOH, 0,3 M $KMnO_4$ ir 0,1 M K_2MnO_4 , po to nuplauna vandeniu.

Po ėsdinimo ruošinius 10 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,01 M Na_2S ir 0,2 M NaOH HNO_3 , po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius 10 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, kuriame yra 0,1 M $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ ir po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius 1 min. ėsdina kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,01 M H_2SO_4 ir 0,001 M H_2O_2 .

Po to ruošinius 30 min. gavaniniu būdu variuoja kambario temperatūros elektrolite, turinčiame 0,2 M $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, 2 M H_2SO_4 ir 0,5 g/l blizgodarinio priedo, esant 2 A/dm² katodiniam srovės tankiui.

2 pavyzdys

Ruošinius nuriebalina, ėsdina ir apdoroja Na_2S tirpale būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

Po apdorojimo Na_2S tirpale ruošinius 10 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, kuriame yra 0,1 M $\text{NiSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ ir po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius 1 min. ėsdina kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,1 M H_2SO_4 ir 0,01 M H_2O_2 .

Po to ruošinius variuoja būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

3 pavyzdys

Ruošinius nuriebalina ir ėsdina būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

Po to ruošinius 2 min apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,01 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ ir 0,01 M HNO_3 ir nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius 1 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,1 M Na_2S ir 0,2 M NaOH ir po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius 1 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,002 M NaCN ir 0,2 M NaOH ir po to nuplauna vandeniu. Po to ruošinius variuoja būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

4 pavyzdys

Ruošinius nuriebalina, ėsdina, apdoroja bismuto jonų ir po to sulfido jonų tirpaluose būdu, aprašytu 3 pavyzdyje.

Po to ruošinius 1 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,005 M NaCN ir 0,2 M NaOH ir po to nuplauna vandeniu. Po to ruošinius variuoja būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

5 pavyzdys

Ruošinius nuriebalina ir ėsdina būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

Po to ruošinius 2 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,01 M $\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, 0,02 M H_2O_2 ir 0,06 M NH_3 , po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius apdoroja sulfido jonų tirpale būdu, aprašytu 3 pavyzdyje.

Po to ruošinius 1 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, turinčiame 0,01 M KCN ir 0,2 M KOH ir po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius variuoja būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

6 pavyzdys

Ruošinius nuriebalina, ėsdina, apdoroja kobalto jonų tirpale, sulfido jonų tirpale ir CN^- jonų tirpale būdu, aprašytu 5 pavyzdyje.

Po to ruošinius 2 min. apdoroja kambario temperatūros tirpale, kuriame yra 0,01 M PdCl_2 ir NaOH iki tirpalo $\text{pH} = 6$, po to nuplauna vandeniu.

Po to ruošinius variuoja būdu, aprašytu 1 pavyzdyje.

Duomenys apie gautų dangų savybes patekti lentelėje.

Lentelės duomenys rodo, kad:

1. Bismuto ir kobalto (3, 4, 5 pavyzdžiai), skirtingai negu vario ar nikelio (1, 2 pavyzdžiai) druskų panaudojimas leidžia suformuoti ruošinio kiaurymėse vientisą vario dangą galvaniniu būdu.
2. Po sulfidinės dangos suformavimo sekantis ruošinio ėsdinimas žemesnės koncentracijos H_2SO_4 ir H_2O_2 tirpale neleidžia gauti lygios ir gerai sukibusios su ruošinio variniu pagrindu galvaninės dangos (1 pavyzdys), ėsdinimas aukštesnės koncentracijos H_2SO_4 ir H_2O_2 tirpale suardo sulfidinę dangą ruošinio kiaurymėse (2 pavyzdys).
3. Ruošinio apdorojimas CN^- jonų turinčiame tirpale, skirtingai negu ėsdinimas H_2SO_4 ir H_2O_2 tirpale, leidžia gauti lygią ir sukibusią su vario pagrindu galvaninę dangą kiaurymėse (4, 5, 6 pavyzdžiai).
4. Minimali CN^- jonų koncentracija tirpale, leidžianti pasiekti norimus rezultatus, yra 0,005 M (3 ir 4 pavyzdžiai).
5. Konversinės paladžio sulfido dangos suformavimo atveju siūlomas būdas leidžia šią dangą gauti tik ruošinio kiaurymėse, tuo būdu išvengiant neproduktyvaus paladžio naudojimo (6 pavyzdys).

Lentelė

Pavydžio No	Dangos vientisumas kiaurymėse: vientisa su daliniais pasidengimais dangos nėra	Dangos lygumas kiaurymėse: lygi (be atplaišinių defektų) nelygi (su atplaišiniais defektais)	Dangos sukibimas su Cu pagrindu: atsisluoksniuoją neatsisluoksniuoją	Paladžio sulfido konversinės dangos pėdsakai ant Cu pagrindo:
1. (pagal prototipą)	su daliniais pasidengimais	nelygi	atsisluoksniuoją	-
2. (pagal prototipą)	dangos nėra	-	neatsisluoksniuoją	-
3.	vientisa	lygi	atsisluoksniuoją	-
4.	vientisa	lygi	neatsisluoksniuoją	-
5.	vientisa	lygi	neatsisluoksniuoją	-
6.	vientisa	lygi	neatsisluoksniuoją	nėra

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Kompozicinių medžiagų, susidedančių iš dielektriko ir metalinio vario, paruošimo galvaniniam padengimui būdas, pagal kurį gaminius nuriebalina, ėsdina, po to ant jų formuoja metalo sulfido dangą, besiskiriantis tuo, kad po sulfidinės dangos suformavimo vietoje paėsdinimo H_2O_2 turinčiame tirpale naudojamas apdorojimas CN^- jonų turinčiame tirpale.
2. Kompozicinių medžiagų paruošimo būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad CN^- jonų koncentracija tirpale yra ne mažesnė, negu 0,005 M.