

(19)



(10) **LT 5500 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5500** (51) Int. Cl. (2006): **B05D 5/12**

(21) Paraiškos numeris: **2006 034**

(22) Paraiškos padavimo data: **2006 05 11**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2007 12 27**

(45) Patent paskelbimo data: **2008 05 26**

(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: —

(72) Išradėjas:

Leonas NARUŠKEVIČIUS, LT
Mykolas BARANAUSKAS, LT
Birutė ŠIMKŪNAITĖ, LT
Albina ŽIELIENĖ, LT
Genutė VALIULIENĖ, LT

(73) Patent savininkas:

CHEMIJOS INSTITUTAS, A. Goštauto g. 9, 2600 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Telesforas URBAITIS, Advokatų kontora Daugirdas, Žukovskis ir partneriai,
Laisvės pr. 123, LT-06118 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Elektrai laidžių dangų modifikavimo būdas

(57) Referatas:

Elektrai laidžių dangų modifikavimo būdas, pagal kurį netauriojo metalo sulfido danga redukuojama cheminiu arba elektrocheminiu būdu tirpale, kuriame yra geležies grupės (geležis, kobaltas, nikelis) divalenčio metalo jonų. Elektrocheminės redukcijos atveju naudojamas katodinis potencialas neviršija arba nežymiai viršija redukcijos tirpale esančių geležies grupės metalo jonų išsikrovimo potencialą. Cheminės arba elektrocheminės redukcijos tirpale geležies grupės divalenčio metalo jonų arba jūmišinio yra ne mažiau kaip 0,005 mol/L.

Technikos sritis

Išradimo objektas yra skirtas elektros srovei mažai laidžių sulfidinių dangų (pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis) modifikavimui. Šio išradimo dėka gali būti pakeista sulfidinių dangų vidinė struktūra (kristališkumo laipsnis), jos tampa žymiai laidesnės elektros srovei.

Išradimas gali būti panaudotas galvaninių padengimų srityje, pavyzdžiui, spausdintų plokščių ir kitų elektronikos elementų gamyboje, kai nelaidininko paviršių reikia paruošti galvaninei metalizacijai, ypač padengimui metalais, kurių katodinis išsikrovimo potencialas palyginti žemas, pavyzdžiui, variu, sidabru ar auksu.

Išradimas taip pat gali būti panaudotas visur, kur reikia pagerinti metalų sulfidų, kaip puslaidininkių, fizikines – chemines charakteristikas (kristališkumo laipsnį, elektrinį laidumą, elektrono išėjimo darbą), pavyzdžiui, gaminant šviesai ar nematomai spektro daliai jautrius daviklius, saulės baterijų elementus ir panašiai.

Technikos lygis

Yra žinomas sulfidinių dangų modifikavimo būdas, kai jos yra redukuojamos nuo metalo sulfido iki laisvo metalo (patentas DE 102004026489.9 ir paraiška patentui US 2005/0266165A1). Šiuo atveju metalo sulfido danga virsta laisvo metalo atomų sankaupų danga ir jos laidumas elektrai pirmu momentu po redukcijos padidėja. Tačiau dėl dangos plonumo ir metalo atomų sankaupų mažo dydžio kelių sekundžių po redukcijos bėgyje minėtos sankaupos oksiduojasi nuo oro deguonies ir didesnio elektrinio laidumo danga virsta visiškai nelaidžia. Šis fenomenas būdingas vario, cinko, kobalto, bismuto ir kitų netauriųjų metalų sulfidams.

Taigi, nors kaip aprašyta aukščiau minėtuose šaltiniuose, sulfidinę dangą tikrai galima redukuoti iki laisvo metalo tiek cheminiu, tiek elektrocheminiu būdu, tačiau praktikoje tuo pasinaudoti netauriųjų metalų sulfidų atveju neįmanoma.

Išradimo esmė

Išradimo uždaviniu yra padidinti metalų sulfidų laidumą elektros srovei, kad šias dangas galima būtų realiai panaudoti variavimui ar dengimui kitais žemo išsikrovimo potencialo metalais galvaniniu būdu.

Išradimo esmė yra ta, kad netauriojo metalo sulfido danga redukuojama cheminiu arba elektrocheminiu būdu tirpale, kuriame yra geležies grupės (geležis, kobaltas, nikelis) divalenčio metalo jonų. Tuo atveju, jeigu redukcijos tirpale yra vieno iš paminėtų metalų jonų arba šių metalų jonų mišinio bendru kiekiu nemažiau negu 0,005 mol/L, sulfidinė danga redukuojasi ne iki laisvo metalo, o iki žemesnio valentingumo to paties metalo sulfido, o tirpale esantys geležies grupės metalų jonai dalinai pakeičia dangoje sulfidą sudarantį metalą.

Redukcijos metu keičiasi sulfidinės dangos vidinė struktūra: buvusi vien tik amorfinė ji tampa dalinai kristaline. Tai atsispindi sulfidinės dangos išvaizdoje bei jos savybių pakitimu: danga tampa tamsesnė, įgauna metalinį atspalvį, jos elektrinis laidumas gerokai padidėja. Dielektrinės medžiagos, turinčios tokią dangą, gali būti varijuojamos arba dengiamos kitais žemo išsikrovimo potencialo metalais (sidabras, auksas) galvaniniu būdu.

Gaminius iš dielektriško – 50 mkm storio 50x50 mm ploto poliimido plėvelės – ęsdina kambario temperatūros koncentruotoje sieros rūgštyje 2 minutes, po to nuplauna vandeniu. Po ęsdinimo gaminius išlaiko 2 min kambario temperatūros tirpale, kuriame yra 0,1 mol/L CoSO_4 , 0,4 mol/L NaOOCCH_3 , 0,2 mol/L H_2O_2 ir 0,2 mol/L NH_3 arba tiek pat laiko išlaiko kambario temperatūros tirpale, kuriame yra 0,1 mol/L $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 0,2 mol/L glikokolio ir 0,05 mol/L natrio tetraborato, po to gaminius nuplauna vandeniu ir išlaiko 1 min kambario temperatūros tirpale, kuriame yra 0,1 mol/L NaOH ir 0,1 mol/L Na_2S ir po to vėl nuplauna vandeniu. Tokiu būdu ant poliimido plėvelės sudarytas Co_2S_3 arba Bi_2S_3 dangas arba redukuoja cheminiu būdu 10 minučių 60°C tirpale, į kurio sudėtį įeina 0,05 mol/L natrio hipofosfito ir 0,1 mol/L geležies(II) arba kobalto(II) arba nikelio sulfato; arba redukuoja elektrocheminiu būdu 10 minučių kambario temperatūros tirpale, į kurio sudėtį įeina 2 mol/L Na_2SO_4 , 0,2 mol/L H_3BO_3 ir 0,1 mol/L geležies(II) arba kobalto(II) arba nikelio sulfato.

Redukuojant elektrocheminiu būdu panaudojamas katodinis potencialas neviršija arba nežymiai viršija geležies arba kobalto arba nikelio jonų išsikrovimo duotose sąlygose katodinį potencialą, o

srovės tankis yra tik apie 20 mA/dm^2 . Sulfidinių dangų cheminės redukcijos arba elektrocheminės redukcijos procesams pasibaigus gaminiai elektrochemiškai varijuojami 5 minutes kambario temperatūros elektrolite, turinčiame $1,0 \text{ mol/L CuSO}_4$ ir $0,3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$. Pradinis srovės tankis $0,3 \text{ A/dm}^2$, kuris sklindant vario dangai nuo kontakto vietos didėja iki 2 A/dm^2 .

Sulfidinių dangų cheminės arba elektrocheminės redukcijos efektyvumą nustato pagal tai, ar gaminys pasidengia ar nepasidengia vario danga elektrocheminio variavimo metu. Sulfidinių dangų laidumo elektros srovei pakitimus jas redukuojant chemiškai arba elektrochemiškai įvertina pagal dangų kvadrato varžų matavimų aukštos vidinės varžos ommetru rezultatus.

Išradimu esančio būdo efektyvumui įvertinti buvo paruošti septyni $50 \times 50 \text{ mm}$ 50 mkm storio poliimido plėvelės pavyzdžiai, iš kurių 1–3 yra kontroliniai, o 4–7 paruošti pagal siūlomą būdą.

1 PAVYZDYS

Poliimido plėvelės gaminį 1 min. šalina kambario temperatūros koncentruotoje sieros rūgštyje, po to nuplauna vandeniu, įmerkia 2 minutėms į kambario temperatūros tirpalą, turintį $0,1 \text{ mol/L CoSO}_4$, $0,4 \text{ mol/L NaOOCCH}_3$, $0,2 \text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ ir $0,2 \text{ mol/L NH}_3$ ir vėl nuplauna vandeniu. Toliau gaminį išlaiko 1 minutę kambario temperatūros tirpale, turinčiame $0,1 \text{ mol/L NaOH}$ ir $0,1 \text{ mol/L Na}_2\text{S}$ ir vėl nuplauna vandeniu.

Suformuota Co_2S_3 dangą chemiškai redukuoja 10 minučių 60°C temperatūros tirpale, turinčiame $0,5 \text{ mol/L}$ natrio hipofosfito.

Po redukcijos gaminį nuplauna vandeniu ir 5 minutes elektrochemiškai varijuoja kambario temperatūros elektrolite, turinčiame $1,0 \text{ mol/L CuSO}_4$ ir $0,3 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$, pradinį srovės tankį nustačius $0,3 \text{ A/dm}^2$.

2 PAVYZDYS

Poliimido plėvelės gaminį šalina 1-me pavyzdyje aprašytu būdu ir, nuplovus vandeniu, įmerkia 2 minutėms į kambario temperatūros tirpalą, turintį $0,1 \text{ mol/L Bi(NO}_3)_3$, $0,2 \text{ mol/L}$ glikokolio ir $0,05 \text{ mol/L}$ natrio tetraborato, po to, nuplovus vandeniu, išlaiko 1 minutę kambario temperatūros tirpale, turinčiame $0,1 \text{ mol/L NaOH}$ ir $0,1 \text{ mol/L Na}_2\text{S}$.

Suformuotą Bi_2S_3 dangą elektrochemiškai redukuoja 10 minučių kambario temperatūros tirpale, turinčiame 2 mol/L Na_2SO_4 ir 0,2 mol/L H_3BO_3 , esant 20 mA/dm² srovės tankiui. Po redukcijos gaminį elektrochemiškai variuoja 1 pavyzdyje aprašytu būdu.

3 PAVYZDYS

Poliimido plėvelės gaminį ęsdina ir padengia Co_2S_3 danga 1-me pavyzdyje aprašytu būdu. Po to Co_2S_3 dangą elektrochemiškai redukuoja 10 minučių kambario temperatūros tirpale, turinčiame 2 mol/L Na_2SO_4 ir 0,2 mol/L H_3BO_3 , esant 20 mA/dm² srovės tankiui. Po redukcijos gaminį variuoja 1-me pavyzdyje aprašytu būdu.

4 PAVYZDYS

Gaminį ęsdina ir padengia Co_2S_3 danga 1-me pavyzdyje aprašytu būdu. Po to Co_2S_3 dangą chemiškai redukuoja 10 minučių 60°C temperatūros tirpale, turinčiame 0,5 mol/L natrio hipofosfito ir 0,1 mol/L FeSO_4 . Po redukcijos gaminį nuplauna vandeniu ir 5 minutes elektrochemiškai variuoja 1-me pavyzdyje aprašytu būdu.

5 PAVYZDYS

Gaminį ęsdina ir padengia Bi_2S_3 danga 2-me pavyzdyje aprašytu būdu. Po to Bi_2S_3 dangą elektrochemiškai redukuoja 10 minučių kambario temperatūros tirpale, turinčiame 2 mol/L Na_2SO_4 , 0,2 mol/L H_3BO_3 ir 0,1 mol/L NiSO_4 , esant 20 mA/dm² srovės tankiui. Po redukcijos gaminį elektrochemiškai variuoja 1-me pavyzdyje aprašytu būdu.

6 PAVYZDYS

Gaminį ęsdina ir padengia Co_2S_3 danga 1-me pavyzdyje aprašytu būdu. Po to Co_2S_3 dangą elektrochemiškai redukuoja 10 minučių kambario temperatūros tirpale, turinčiame 2 mol/L Na_2SO_4 , 0,2 mol/L H_3BO_3 ir 0,1 mol/L NiSO_4 , palaikant 20 mA/dm² srovės tankį. Po redukcijos gaminį elektrochemiškai variuoja 1 pavyzdyje aprašytu būdu.

7 PAVYZDYS

Gaminį išdina ir padengia Bi_2S_3 danga 2-me pavyzdyje aprašytu būdu. Po to Bi_2S_3 danga elektrochemiškai redukuoja 10 min bėgyje kambario temperatūros tirpale, turinčiame 2 mol/L Na_2SO_4 , 0,2 mol/L H_3BO_3 ir 0,1 mol/L CoSO_4 , esant 20 mA/dm² srovės tankiui. Po redukcijos gaminį elektrochemiškai variuoja 1 pavyzdyje aprašytu būdu.

Sulfidinės dangos tipas, redukcijos tipas ir tirpalo sudėtis, neredukuotų ir redukuotų dangių kokybės rodikliai	Pavyzdžio nr.						
	1 (kontrolinis)	2 (kontrolinis)	3 (kontrolinis)	4	5	6	7
	Co ₂ S ₃ cheminė Na ₂ PO ₂ – 0,5	Bi ₂ S ₃ elektrocheminė Na ₂ SO ₄ – 2 H ₃ BO ₃ – 0,2	Co ₂ S ₃ elektrocheminė Na ₂ SO ₄ – 2 H ₃ BO ₃ – 0,2	Co ₂ S ₃ cheminė Na ₂ PO ₂ – 0,5 FeSO ₄ – 0,1	Bi ₂ S ₃ elektrocheminė Na ₂ SO ₄ – 2 H ₃ BO ₃ – 0,2 NiSO ₄ – 0,1	Co ₂ S ₃ elektrocheminė Na ₂ SO ₄ – 2 H ₃ BO ₃ – 0,2 NiSO ₄ – 0,1	Bi ₂ S ₃ elektrocheminė Na ₂ SO ₄ – 2 H ₃ BO ₃ – 0,2 CoSO ₄ – 0,1
Redukcija							
Tirpalo sudėtis, mol/L							
Dangos kvadrato varža prieš redukciją, Ω/□	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ⁹	10 ¹⁰
Tas pats po redukcijos, Ω/□	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ⁹	5·10 ²	2·10 ²	5·10 ²	2·10 ²
Gaminys elektrochemiškai variavosi (+) ar nesivariavo (-)	–	–	–	+	+	+	+

LT 5500 B

ELEKTRAI LAIDŽIŲ DANGŲ MODIFIKAVIMO BŪDAS

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS.

1. Metalų sulfidų arba jų dangų modifikavimo būdas, kai modifikavimui redukuoja cheminiu arba elektrocheminiu būdu, *b e s i s k i r i a n t i s* tuo, kad cheminės arba elektrocheminės redukcijos tirpale yra vieno iš geležies grupės (geležis, kobaltas, nikelis) divalenčių metalo jonų arba jų mišinio.
2. Būdas, pagal 1 punktą, *b e s i s k i r i a n t i s* tuo, kad elektrocheminės redukcijos atveju naudojamas katodinis potencialas neviršija arba nežymiai viršija redukcijos tirpale esančių geležies grupės metalo jonų išsikrovimo potencialą.
3. Būdas, pagal apibrėžties 1 arba 2 punktą, *b e s i s k i r i a n t i s* tuo, kad cheminės arba elektrocheminės redukcijos tirpale geležies grupės divalenčio metalo jonų arba jų mišinio yra ne mažiau kaip 0,005 mol/L.