

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2020 542**
(22) Paraiškos padavimo data: **2020-08-27**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2022-03-10**

(71) Pareiškėjas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT

(72) Išradėjas:
**Aldona JAGMINIENĖ, LT
Ina STANKEVIČIENĖ, LT
Karolis RATAUTAS, LT
Eugenijus NORKUS, LT
Gediminas RAČIUKAITIS, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Virgina Adolfiną DRAUGELIENĖ, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Vario paviršiaus cheminio nikeliavimo būdas, nenaudojant aktyvavimo paladžiu

(57) Referatas:

Išradimas siejamas su selektyviu nikelio sluoksniu nusodinimu ant vario paviršiaus. Išradimas gali būti panaudotas, gaminant elektrai laidžias sritis elektronikos grandynams. Vario paviršiaus cheminio nikeliavimo būdas, apima gaminio, kurio vario paviršius dengiamas nikelio, paruošimą į vieną arba daugiau tirpalų, iš kurių bent viename iš minėtų tirpalų yra reduktorius ir iš kurių bent vienas tirpalas yra pritaikytas cheminiam nikelio padengimui. Siekiant išplėsti jo panaudojimo sritį, bei gauti, praktiškai grynas nikelio dangas, minėtas reduktorius, yra boro arba fosforo junginiai, apimantys morfolino boraną (C_4H_9BNO) arba dimetilamino boraną (C_2H_7BN), arba natrio tetrahidroboratą ($NaBH_4$), arba natrio hipofosfitą (NaH_2PO_2), kur minėtas reduktorius tiesiogiai arba netiesiogiai redukuoja netirpius vario(I) ir vario(II) junginius vario paviršiuje.

VARIO PAVIRŠIAUS CHEMINIO NIKELIAVIMO BŪDAS, NENAUDOJANT AKTYVAVIMO PALADŽIU

Technikos sritis

Išradimas siejamas su selektyviu nikelio sluoksnio nusodinimu ant vario paviršiaus. Išradimas gali būti panaudotas, gaminant elektrai laidžias sritis elektronikos grandynams, kur ant elektrai laidaus varinio takelio yra suformuojamas gera adhezija pasižymintis barjerinis nikelio sluoksnis, neleidžiantis vykti vario difuzijai į kitas medžiagas, kontaktuojančias su elektrai laidžiomis sritimis ir tuo apsaugantis laidininką nuo erozijos, bei kitur, kur reikalingas vario padengimas nikeliu kaip galutine arba tarpine danga.

Technikos lygis

Chwan-Ying Lee išradime US 6180523B1 (1998-10-13) pateikiami trys Cu/Au kontaktų ir jungčių formavimo variantai, naudojant cheminį metalų nusodinimą, turintys trijų sluoksnių sistemą: adhezinį sluoksnį, barjerinį sluoksnį ir viršutinį sluoksnį. Trys variantai turi skirtingus barjerinius sluoksnius cheminiam Cu ar Au nusodinimui. Adhezinis sluoksnis yra suformuojamas iš Ni, Al, polikristalinio silicio ar PdSi_x ant elektrai nelaidžios medžiagos. Pirmasis barjerinis sluoksnis yra cheminiu metodu nusodinamas ant adhezinio sluoksnio. Pirmąjį barjerinį sluoksnį sudaro Ni, Pd, Co arba Ni, Pd ir Co lydiniai. Pirmasis barjerinis sluoksnis aktyvuojamas, naudojant tirpalą, kuriame yra PdCl_2 . Galiausiai chemiškai dengiamas viršutinis sluoksnis iš Cu ar Au.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog yra naudojama sudėtinga daugiasluoksnė barjerinio sluoksnio nusodinimo sistema. Joninis aktyvavimas paladžiu vykdomas, naudojant brangią ir retą medžiagą. Paladis yra labai aktyvus katalizatorius, kuris labai gerai adsorbuojasi ne tik ant metalo, tokiu būdu gali būti prarandamas metalo nusodinimo selektyvumas ir dengiamas metalas gali būti nusodinimas ne tik ant norimos metalinės struktūros, bet ir šalia jo ant dielektrinio padėklo paviršiaus.

Japonijos patento paraiškoje Nr. 9-307234, kurią pateikė Yo. Funada ir kt. (1996-05-20), (US 5830563A), aprašytas metodas, naudojamas laidžių sričių spausdintinėms elektronikos plokštėms gaminti, kuriame ant vario paviršiaus paladis nusodinamas imersiniu būdu t. y. vario galvaninio pakeitimo paladžiu reakcijos būdu. Paviršiuje susidaręs paladis veikia kaip katalizatorius cheminiam

metalų nusodinimui. Iš kitos pusės, aktyvavimas paladžiu cheminiam (besroviui) metalų nusodinimui, kuriame redukuojami paladžio jonai, naudojant alavo jonų oksidacijos reakciją, buvo žinomas metodas ir anksčiau.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog yra naudojamas aktyvavimas paladžiu, kuris naudoja brangias ir retas medžiagas, kaip paladis. Paladis yra labai aktyvus katalizatorius, kuris gerai adsorbuojasi ne tik ant metalo, tokiu būdu gali būti prarandamas metalo nusodinimo selektyvumas ir dengiamas metalas gali būti nusodinimas ne tik ant norimos metalinės struktūros, bet ir šalia jo ant dielektrinio padėklo paviršiaus.

EP 2233608B1 Elisabeth Zettelmeyer ir kt. (2009-03-23) aprašytas išradimas yra susijęs su galutinio sluoksnio padengimo procesu, gaminant spausdintines elektronikos plokštes (PCB). Šis išradimas aprašo cheminio nikelio padengimo ant vario paviršiaus būdą. Procesą sudaro: i) vario paviršiaus aktyvinimas paladžio jonais; ii) perteklinių paladžio jonų arba susidariusių jų nuosėdų pašalinimas specialiu tirpalu, apimančiu bent du skirtingus rūgščių tipus, kur vienas tipas yra organinė amino karboksirūgštis ir iii) nikelio padengimas cheminiu būdu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog yra naudojamas aktyvavimas paladžiu, kuris naudoja brangias ir retas medžiagas, tokias kaip paladis. Atliekama rūgštinė plovimo procedūra yra nesuderinama su kai kuriais puslaidininkiais, taip apribojant technologijos pritaikomumą. Paladžio išplovimas rūgštiniu tirpalu dar labiau eikvoja brangių ir retų paladj.

Tae-Hyeon Lee ir Tae-Kwon Lee aprašytas KR 101883249B1 (2013-11-13) išradimas susijęs su paviršiaus paruošimu cheminiam nikelio nusodinimui ant vario, apimantis ėsdinimo tirpale žingsnį, skirtą vario paviršiaus nuvalymui ir šiurkštinimui; po ėsdinimo procedūros vario paviršius apdorojamas paruošimo skystyje, kurio sudėtyje yra rūgšties, vandens ir reduktoriaus; po šios procedūros paruoštas paviršius yra aktyvuojamas joniniu paladžio tirpalu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog ėsdinimo procedūra smarkiai apriboja padėklų medžiagas, be to, ėsdinimo metu dielektrinis, elektra nelaidus paviršius gali būti pašiurkštintas, todėl aktyvūs paladžio jonai gali adsorbuotis ir ant paviršių kurie neturėtų būti padengti. Taip pat naudojamas paladis yra brangus ir retas.

US 20110051387A1 Kenya Tachibana, Teppei Ito ir Yasuaki Mitsui metodas (2009-08-10), skirtas cheminiam (besroviam) nikelio-paladžio-aukso dengimui ant pagrindo, kur ant organinės dervos yra suformuota smulki metalinė struktūra; metodas apima šiuos žingsnius: metalinės struktūros paveikimą paladžio katalizatoriumi, po kurio seka nikelio-paladžio-aukso sluoksnių formavimas ant šios struktūros. Metodas, kuriame paviršiaus struktūra paruošiama, apdorojant tirpalu, kurio pH yra 10-14 ribose, ir plazma ir šį paruošimą naudojant pasirinktinai po paladžio aktyvavimo nikelio dengimui žingsnio ir prieš cheminį paladžio dengimo žingsnį.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog paladis yra naudojamas ne tik aktyvavimui, bet ir barjerinio sluoksnio formavimui cheminiu būdu. Šis metodas naudoja daug brangaus paladžio.

Bendras visų aukščiau išvardintų metodų trūkumas (naudojant aktyvavimą paladžiu) yra tas, jog paladis formuoja salelių struktūrą ant katalizuojamo paviršiaus, dėl kurios dengimo procesas gali būti netolygus, turėti nepadengtų vietų. Todėl barjerinis sluoksnis, augantis, naudojant tokio paladžio katalizatoriaus branduolius, užaugins nevienalytę barjerinę dangą. Be to, norint suformuoti barjerinį sluoksnį kaip ištisinę tolygią dangą visame metalo paviršiuje, reikia padidinti barjerinio sluoksnio storį, o jo storis priklauso nuo susidariusio paladžio salelių tankio. Taip pat žinoma jog paladis pasižymi labai stipria adsorbcija praktiškai ant bet kokio paviršiaus, kas mažina metalinio sluoksnio nusodinimo selektyvumą. Dėl tokių problemų sunku kontroliuoti procesą.

US 4002778, H. Bellis ir kt. (1977-018-11) aprašomas cheminis nikelio ar kobalto nusodinimo ant vario ar jo lydinių procesas, nenaudojant paladžio, kaip katalizinio sluoksnio. Paviršius yra aktyvuojamas tirpalu sudarytu iš vandens ir reduktoriaus. Kaip reduktorius gali būti naudojami šarminių metalų borohidridai, šarminių metalų cianoborohidridai ir amino boranai, o jų koncentracija minėtame tirpale yra ne mažiau kaip 0,5 g/l redukuojančio agento. Po to dengiamas gaminys įmerkiamas į cheminio nikeliavimo tirpalą. Joje vyksta cheminė nikelio redukcija, su sąlyga, kad reduktorius aktyvavimo tirpale yra šarminio metalo tetrahidroboratas, kuris taip pat naudojamas kaip reduktorius nikeliavimo tirpale. Reikia pažymėti, kad šiame patente, chemiškai apdorojant varį, naudojamas papildomas procesas – vario paviršiaus oksidavimas agresyviu oksidatoriumi – natrio persulfatu.

Be to, pasiūlytame tirpale yra šarminių metalų druskų, kurios yra ypač nepageidautinos apdorojant puslaidininkius. Procesas yra lėtas.

Patento paraiškoje US2008/0254205A1 teigiama, kad kobalto arba nikelio lydinių nusodinimas yra atliekamas iš tirpalų, turinčių dviejų tipų stabilizatorių, hipofosfito ir Mo (VI) junginio.

Šio išradimo atveju stabilizatoriai nebūtini. Kai kuriuose įgyvendinimuose hipofosfitas veikia kaip reduktorius, bet ne kaip stabilizatorius. Kalbant apie reduktorius, kuriuose yra boro, šis išradimas aprašo metodą, kai naudojamas morfolino boranas arba natrio borohidridas, kurie nenaudojami aukščiau paminėtame paraiškoje. Be to, remiantis patento paraiška US 2008/0254205A1, galima dengti tik nikelio lydinis, o šioje paraiškoje aprašytas metodas leidžia gauti gryną nikelio dangą.

US 5695810, išduotame V. Dubinui ir kt. (1997-12-09) aprašytas metodas, kurio metu vario paviršius yra padengiamas kobalto volframo fosforo (Co-W-P) danga. Technologija sukuriamas barjerinis sluoksnis ant vario paviršiaus, siekiant užkirsti kelią vario difuzijai, formuojant sluoksnius ir (arba) struktūras ant puslaidininkinio plokštelės. Taikant šį metodą, kobalto-volframo-fosforo danga nusodinama cheminiu padengimo būdu, aktyvuojant vario paviršių prieš dengimą.

Tokiam procesui būdingas mažas nusėdimo greitis, kurį galima patobulinti, naudojant katalizinį aktyvavimą.

US 6794288B1 Kolics ir kt. aprašo metodą, skirtą selektyviai nusodinti Co-W-P struktūros dangas ant vario be aktyvavimo paladžiu, metalo paviršiuje sukuriant vandeniliu praturtintus kompleksus ir po to nusodinant metalą. Tiksliau tariant, šį metodą sudaro minėtų kompleksų ant vario paviršių sukūrimas prieš tai, kai Co-W-P sistemos dangos yra nusodinamos cheminiu būdu. Tai pasiekama vario paviršiui trumpam laikui kontaktuojant su reduktoriais aukštoje temperatūroje. Reduktoriai apima hipofosfitinę rūgštį arba tokius borą turinčius reduktorius, kaip dimetilamino boranas. Pirmenybė teikiama redukcijai hipofosfitine rūgštimi, nes ji yra labiau suderinama su cheminio nusodinimo tirpalu. Būdas taikomas cheminiu būdu nusodinamoms metalinėms dangoms kuriose yra fosforo.

Šio metodo trūkumas yra tai, kad aktyvuotas vario paviršius praplaunamas vandeniu, o tai yra didelis trūkumas, nes praplovimo vandeniu metu gali prasidėti ir

vykti hidrolizės reakcija, kurios produktai gali adsorbuotis ir užteršti dengiama paviršių. Tai ypač susiję su hipofosfitinės rūgšties panaudojimu. Be to, cheminio dengimo procesas vykdomas aukštoje temperatūroje, tai nėra patrauklu pramoniniu požiūriu.

Kitas žinomo metodo trūkumas yra tas, kad aktyvacija naudojama tik chemiškai nusodinti metalų dangoms, turinčioms fosforo, o tai žymiai susiaurina barjerinio sluoksnio formavimo metodo taikymą.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama sukurti ekonomiškai perspektyvią ir retas medžiagas, kaip paladis tausojančią nikelio barjerinio sluoksnio ant varinio paviršiaus formavimo technologiją elektrai laidžių takelių, bei jungčių formavimui, išplėsti jo panaudojimo sritį, sudarant galimybę nikelio barjerinį sluoksnį formuoti tiesiai ant vario paviršiaus be pagalbinių aktyvių paladžio ar pan. pasluoksnių formavimo, tuo pačiu sumažinant proceso žingsnių skaičių. Taip pat šiuo metodu, skirtingai nei analoguose aprašytais būdais, galima gauti, praktiškai grynas nikelio dangas.

Išradimo esmė

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad vario paviršiaus cheminio nikeliavimo būde, kur vario paviršius gali būti gaminio, arba jo dalies, pagaminto/os iš vario, paviršius, arba gaminio, padengto vario sluoksniu, paviršius, apimantis gaminio panardinimą į vieną ar daugiau tirpalų, iš kurių bent viename iš minėtų tirpalų yra reduktorius ir iš kurių bent vienas tirpalas yra pritaikytas cheminiam nikelio padengimui, minėtas reduktorius, yra boro arba fosforo junginiai, apimant morfolino boraną (C_4H_9BNO), arba dimetilamino boraną (C_2H_7BN), arba natrio tetrahidroboratą ($NaBH_4$), arba natrio hipofosfitą (NaH_2PO_2) kur minėtas reduktorius tiesiogiai ar netiesiogiai redukuoja netirpius vario(I) ir vario(II) junginius vario paviršiuje; bent viename iš minėtų tirpalų yra ir ligandas ar ligandų mišinys, kuris padeda nutirpinti nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius, paliekant iš esmės gryno vario paviršių, ant kurio vėliau nusodinamas nikelis.

Ligandas arba ligandų mišinys sudarytas iš bet kurių vandenyje tirpių cheminių junginių, gebančių sudaryti patvarius kompleksinius junginius su vario jonais, ir yra parinktas iš grupės, apimančios aminoetano rūgštį ($C_2H_5NO_2$), nitrilotriacto rūgštį

($C_6H_9NO_6$), etilendiamintetraacto rūgštį ($C_{10}H_{16}N_2O_8$), dietilentriaminpentaacto rūgštį ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$) ir jų druskas; vyno rūgštį ($C_4H_6O_6$); citrinų rūgštį ($C_6H_8O_7$) ir jų druskas; amoniaką (NH_3), etilendiaminą ($C_2H_8N_2$), dietilenetriaminą ($C_4H_{13}N_3$), N,N,N',N' -tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiaminą ($C_{14}H_{32}N_2O_4$).

Kiti pranašumą turintys pagal išradimą pasiūlyto būdo galimi išpildymai nurodyti toliau.

Pasiūlytas būdas apima šiuos etapus: (i) minėtas gaminy yra panardinamas į aktyvavimo tirpalą, kuris apima minėtą reduktorių ir ligandą, kuriame esančio minėto reduktoriaus anodinės oksidacijos metu susidarę elektronai suaktyvina vario paviršių, redukuodami vario(I) ir vario(II) oksidus ir oksid-hidroksi-junginius paviršiuje iki metalinio vario, tuo pačiu metu vykstant reduktoriaus terminiam ir/arba kataliziniam skilimui, ant paviršiaus adsorbuojasi susidaręs atominis vandenilis, kuris taip pat reaguoja kaip ant paviršiaus esančių vario(I) ir vario(II) junginių reduktorius, o tirpale taip pat esantis ligandas padeda nutirpinti nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius palikdamas iš esmės gryno vario paviršių,

(ii) gaminy su aktyvuotu vario paviršiumi panardinimas į cheminio nikeliavimo tirpalą, kuriame vyksta cheminis nikelio nusodinimas ant vario paviršiaus.

Pasiūlytas būdas gali būti realizuotas vienu etapu, kurio metu minėtas gaminy panardinamas į cheminio nikeliavimo tirpalą, turintį reduktorių, parinktą iš minėtų cheminių junginių grupės, eksperimentiškai pasirenkant tokias minėto reduktoriaus cheminių junginių koncentracijas, kad minėtas junginys redukuotų netirpius vario(I) ir vario(II) junginius, esančius ant gaminio vario paviršiaus; bei ligandą arba ligandų mišinį – parinktą iš minėtų cheminių junginių grupės, eksperimentiškai pasirenkant tokias minėto ligando ar ligandų mišinio cheminių junginių koncentracijas, kad minėtas junginys nutirpintų nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius taip, kad liktų iš esmės gryno vario paviršius, ant kurio nusodinamas nikelis.

Aktyvavimo tirpalą sudaro natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija yra nuo 0,5 M iki tirpumo ribos, ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 80-96°C tirpalo temperatūrai.

Aktyvavimo tirpalą sudaro morfolino boranas (C_4H_9BNO), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 18-50°C tirpalo temperatūrai.

Aktyvavimo tirpalą sudaro dimetilamino boranas (C_2H_7BN), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 18-50°C tirpalo temperatūrai.

Aktyvavimo tirpalą sudaro natrio tetrahidroboratas ($NaBH_4$), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 18-50°C tirpalo temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro: nikelio sulfatas ($NiSO_4$), kurio koncentracija 0,05-0,5 M; reduktorius natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija 0,25-3 M; ligandas aminoetano rūgštis ($C_2H_5NO_2$), kurios koncentracija 0,25-1 M; natrio hidroksidas ($NaOH$), kurio koncentracija yra pakankama pasiekti tinkamam tirpalo pH

Minėto gaminio vario paviršius gali būti padengiamas nikeliu, naudojant du skirtingus nikeliavimo tirpalus, kuriose yra reduktorius natrio hipofosfitas, pirmiausia, gaminys, kurio vario paviršių reikia nikeliuoti, panardinamas į šarminį cheminio nikeliavimo tirpalą, kurio pH yra nuo 8,5 iki 10, vėliau minėtas gaminys panardinamas į rūgštinį cheminio nikeliavimo tirpalą, kurio pH yra nuo 4,0 iki 6,0.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas ($NiSO_4$), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius morfolino boranas (C_4H_9BNO), kurio koncentracija yra 0,01-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($C_4H_{13}N_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas ($NaOH$), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose; dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas ($NiSO_4$), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius dimetilamino boranas (C_2H_7BN), kurio koncentracija yra 0,01-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($C_4H_{13}N_3$), kurio koncentracija yra 0,001-

0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose; dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05–0,5 M; reduktorius natrio tetrahydroboratas (NaBH_4), kurio koncentracija yra 0,01–0,5 M; ligandas etilendiaminas ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; ligandas kalio natrio tartratas ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), kurio koncentracija yra 0,05–0,2 M; dinatrio tiosulfatas ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), kurio koncentracija yra 0,001–0,01 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 12,0-13,0 ribose; dengimas vyksta, esant 18-35°C temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4); natrio šarmas (NaOH); ligandas aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ir reduktorius natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija viršija 0,8 M.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija yra 0,8-3 M; ligandas aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), kurios koncentracija yra 0,25-1 M; NaOH (natrio hidroksidas), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 4,0-6,0 ribose, dengimas vyksta, esant 80-96°C tirpalo temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius morfolino boranas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BNO}$), kurio koncentracija yra 0,1-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose, dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5M; reduktorius dimetilamino boranas ($\text{C}_2\text{H}_7\text{BN}$), kurio koncentracija yra 0,1-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose, dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

Cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius natrio tetrahydroboratas (NaBH_4), kurio koncentracija yra 0,02-0,5 M; ligandas etilendiaminas ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; ligandas kalio natrio tartratas ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), kurio koncentracija yra 0,05–0,2 M;

dinatrio tiosulfatas ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,01 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 12,0-13,0 ribose, dengimas vyksta, esant 18-35°C temperatūrai.

Tirpalų koncentraciją ir (arba) proceso trukmę nustato eksperimentiškai arba kompiuteriu valdomu arba pusiau automatiniu būdu, kurio metu realiu laiku nuskaitoma informacija apie ant gaminio paviršiaus dengiamo nikelio sluoksnio kokybę ir reagentų tirpaluose koncentracijas, bei realiu laiku apskaičiuojama procesui vykdyti reikalinga tirpalų koncentracija ir (arba) cheminio proceso trukmė.

Išradimo naudingumas

Pasiūlytas išradimas yra skirtas nikelio barjerinio sluoksnio suformavimui mikroelektronikai ar dekoratyviniam padengimui ant vario paviršiaus, nenaudojant aktyvavimo paladžiu. Šio išradimo praktinė nauda yra ta, kad eliminuojamas brangiųjų ir retųjų metalų, tokių kaip paladis, naudojimas. Pasiūlytas būdas leidžia žymiai pagerinti elektrai laidžių sričių barjerinio sluoksnio formavimo kokybę ir padengimo nikeliu erdvinio selektyvumo skyrą, kadangi nėra naudojamas aktyvavimas paladžiu, kaip pateiktuose analoguose. Paladis yra labai aktyvus metalas, todėl absorbuojasi ir aktyvuoja ne tik norimas sritis, bet ir šalia esantį padėklą. Todėl vėliau nikelis gali nusėsti ir nepageidaujamose vietose, bei sukelti trumpus sujungimus elektronikos grandynuose. Taip pat šis metodas leidžia greičiau, nei minėti kiti būdai, aktyvuoti vario paviršių nikelio padengimui, kadangi kartu su reduktoriumi yra naudojamas ligandas. Kitas svarbus šio metodo privalumas yra tas, jog (skirtingai nei analoguose) nikelis yra formuojamas tiesiai ant vario paviršiaus ir taip yra sutrumpinamas proceso žingsnių skaičius, tuo pačiu ir trukmė. Šis metodas, skirtingai nei analoguose minimos alternatyvos vario paviršiaus aktyvavimui be paladžio, leidžia nusodinti grynas (šalutinių junginių produktais neužterštas) nikelio dangas.

Išradimo realizavimo aprašymas ir pavyzdžiai

Elektrai laidžios sritys elektronikos įtaisuose daugiausiai yra formuojamos iš vario, kadangi varis turi vieną didžiausių elektrinį laidumą (didesnį nei aukso), yra santykinai nebrangus ir nesunkiai suformuojamas ant dielektrinio pagrindo tokio kaip stiklo tekstolitas, polimerai ar net keramikos. Tačiau vario atomai turi savybę difunduoti į kitas medžiagas tokias kaip lydmetalį, dėl ko vario sluoksnis gali

lengvai degraduoti, be to varis lengvai oksiduojasi. Dėl šių priežasčių yra formuojamas barjerinis sluoksnis. Patogiausia barjerinį sluoksnį formuoti iš nikelio, į kurį nevyksta vario atomų difuzija ir ant šio sluoksnio galima lengvai imersiniu būdu nusodinti ploną nuo oksido apsaugantį ir elektrai laidų sluoksnį iš aukso ar platinos. Nikelio nusodinimas ant vario paviršiaus cheminiu būdu, kai naudojami fosforo junginių turintys cheminio nikeliavimo tirpalai, be papildomo aktyvavimo ar sensibilizavimo praktiškai yra neįmanomas arba be galo lėtas procesas, todėl yra atliekamas paviršiaus aktyvavimo etapas. Aktyvavimas dažniausiai yra atliekamas paladžiu, tačiau jis yra brangus ir sunku kontroliuoti jo nusėdimo erdvinį selektyvumą.

Šis išradimas yra skirtas vario paviršiaus aktyvavimui ir cheminiam nikelio nusodinimui cheminiu būdu iš tirpalų. Procesas gali būti atliekamas dviem būdais. Pirmasis: panaudojant numatytų metalizuoti sričių sužadinimą aktyvatoriaus tirpalu, kurį sudaro boro arba fosforo turinčios redukuojančios medžiagos ir kuriame yra vario jonų ligandų ar jų mišinių, po to aktyvuotą vario paviršių panardinant į cheminio nikeliavimo tirpalą, kuriame nikelio sluoksnis yra selektyviai suformuojamas tiesiai ant dengiamo vario paviršiaus. Antrasis: nikelis gali būti nusodinamas tiesiai ant vario paviršiaus, be papildomo paviršiaus aktyvavimo, naudojant morfolino boraną (C_4H_9BNO) arba dimetilamino boraną (C_2H_7BN) arba natrio tetrahidroboratą ($NaBH_4$) arba didesnės koncentracijos (daugiau nei 0,8 M) natrio hipofosfitą (NaH_2PO_2), kaip reduktorių cheminio nikeliavimo tirpaluose.

Pradžioje paviršius yra nuplaunamas arba nuvalomas sieros rūgštimi (H_2SO_4), kurios koncentracija 0,5-4 M, proceso trukmė 3-15 minučių. Šis žingsnis yra atliekamas, jeigu paviršius yra smarkiai oksiduotas. Šį žingsnį galima praleisti, jeigu po cheminio variavimo iškart (neilgiau nei per 5 min) atliekami visi kiti dangos formavimo etapai. Toliau seka paviršiaus apdorojimas aktyvavimo tirpale, pasirinktinai naudojant vieną iš šių aktyvavimo tirpaluose procesų:

a) su natrio hipofosfitu (NaH_2PO_2), kurio koncentracija yra nuo 0,5 M iki tirpumo ribos ir vienu ar daugiau vario jonų ligandų, kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos; proceso trukmė 1-15 minučių 80-96°C temperatūroje; po aktyvavimo paviršius nuplaunamas 80-96°C temperatūros 0,5 M koncentracijos natrio hipofosfito (NaH_2PO_2) tirpalu 1 sekundę;

b) su morfolino boranu (C_4H_9BNO), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir vienu ar daugiau vario jonų ligandu, kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos; proceso trukmė 1-15 minučių $18-50^{\circ}C$ temperatūroje; po aktyvavimo paviršius plaunamas dejonizuotu $80-96^{\circ}C$ temperatūros vandeniu 1 sekundę.

c) su dimetilamino boranu (C_2H_7BN), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir vienu ar daugiau vario jonų ligandu, kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos; proceso trukmė 1-15 minučių $18-50^{\circ}C$ temperatūroje, po aktyvuojamas paviršius plaunamas dejonizuotu $80-96^{\circ}C$ temperatūros vandeniu 1 sekundę.

d) su natrio tetrahydroboratu ($NaBH_4$), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir vienu ar daugiau vario jonų ligandu, kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos; proceso trukmė 1-15 minučių $18-50^{\circ}C$ temperatūroje; po aktyvavimo paviršius plaunamas dejonizuotu $80-96^{\circ}C$ temperatūros vandeniu 1 sekundę.

Aktyvavimo tirpalo pavyzdžiai:

Tirpalo Nr. 1 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,5 M - natrio hipofosfito (NaH_2PO_2);
- 0,01 M - *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiamino;
- natrio hidroksidas ($NaOH$), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 9,2;
- laikoma $88^{\circ}C$ temperatūroje 5 min.

Tirpalo Nr. 2 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,5 M - morfolino borano (C_4H_9BNO);
- 0.01 M - dietilentriaminpentaacto rūgšties ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$);
- natrio hidroksidas ($NaOH$), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 7;
- laikoma $30^{\circ}C$ temperatūroje 5 min.

Toliau seka nikelio nusodinimas cheminiu būdu, įmerkiant gaminį į cheminio nikeliavimo tirpalą Nr. 3 (dengimo greitis $\sim 9,2 \mu m/h$), kuris yra šarminis, kad būtų

inicijuojamas dengimo procesas, jame dengiama detalė palaikoma 1-10 minučių; toliau yra merkiama į cheminio nikeliavimo tirpalą Nr. 4 (rūgštinis), kuriame yra storinama nikelio danga, dengimo greitis $\sim 3,7 \mu\text{m/h}$.

Tirpalo Nr. 3 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,1 M nikelio sulfato (NiSO_4);
- 0,5 M natrio hipofosfito (NaH_2PO_2);
- 0,6 M aminoetano rūgšties ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$);
- natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 9,2;
- dengiama $85-95^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Tirpalo Nr. 4 sudėtis ir sąlygos:

- 0,1 M nikelio sulfato (NiSO_4);
- 0,25 M natrio hipofosfito (NaH_2PO_2);
- 0,4 M aminoetano rūgšties ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$);
- natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 5,2;
- dengiama $85-95^\circ\text{C}$ temperatūroje.

Aktyvavimas a). Metodo privalumas: po aktyvavimo nereikia detalės plauti, galima merkti tiesiai į cheminio nikeliavimo tirpalą, kuriame naudojamas tas pats reduktorius – natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2).

Aktyvavimas b) ir, c) ir d). Metodo privalumas: procesas vyksta kambario temperatūroje, mažos reagentų koncentracijos, po aktyvavimo galima dengti ir fosforo neturinčiais cheminio nikeliavimo tirpalais, kuriuose reduktoriais yra naudojami morfolino boranas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BNO}$) ar dimetilamino boranas ($\text{C}_2\text{H}_7\text{BN}$) ar natrio tetrahidroboratas (NaBH_4), galima dirbti kambario temperatūroje ir nusodinti praktiškai grynas nikelio dangas.

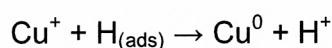
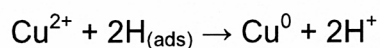
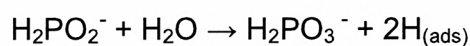
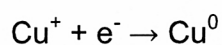
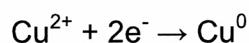
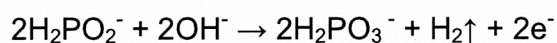
Aprašomų tirpalų privalumas yra, kad aktyvavimas gali būti atliekamas bet kuriame aprašytame tirpale, o po to dengimas nikelio danga taip pat gali būti atliekamas bet kuriame cheminio nikeliavimo tirpale.

Privalumas taip pat yra tame, kad naudojant tirpalus, kuriuose reduktoriai yra boro junginiai, gali būti nusodintos gryno nikelio dangos, neturinčios fosforo priemaišų.

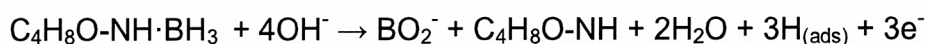
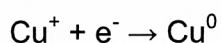
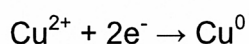
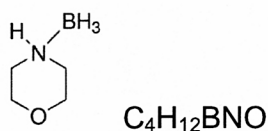
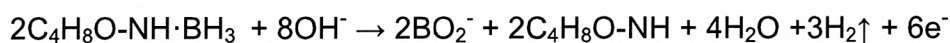
Veikimo mechanizmas: tirpale esančio reduktoriaus anodinės oksidacijos metu susidarę elektronai suaktyvina vario paviršių, redukuodami vario(I) ir vario(II) oksidus ir oksid-hidroksi-junginius paviršiuje iki metalinio vario. Tuo pačiu metu vykstant reduktoriaus terminiam ir/arba kataliziniam skilimui (dehidrogenacijai), ant paviršiaus adsorbuojasi išsiskyrimo metu (*in statu nascendi* – lot.) susidaręs atominis vandenilis. Žinoma, kad išsiskyrimo metu susidarantis vandenilis yra labai aktyvus reduktorius ir tuo būdu dar labiau nuvalo vario paviršių, suteikdamas jam katalizinių savybių. Be to, tirpale esantis ligandas padeda nutirpinti nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius. Taip aktyvuotą detalę įmerkus į cheminio nikeliavimo tirpalą, ant gryo vario paviršiaus lengvai prasideda cheminio nikeliavimo procesas.

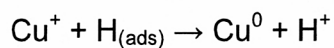
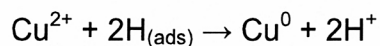
Vario paviršiaus aktyvavimo metu vykstančios reakcijos:

Su hipofosfitu

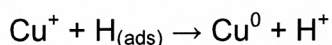
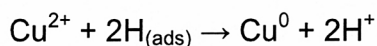
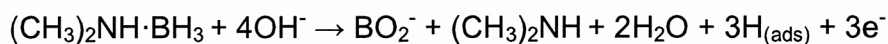
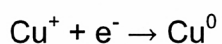
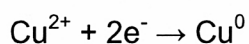
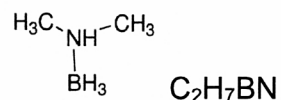
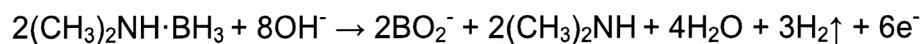


Su morfolino boranu

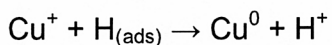
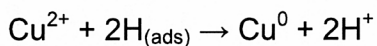
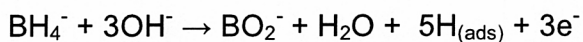
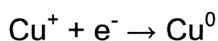
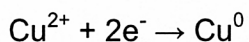
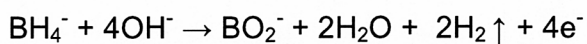




Su dimetilamino boranu



Su tetrahidroboratu



Privalumai, lyginant su kitais aktyvavimo tirpalais: aktyvuojasi ir toliau nikeliuojasi tik vario paviršius, tuo tarpu, naudojant klasikinius aktyvavimo tirpalus su Pd(II) druskomis, aktyvuojamas visas detalės paviršius ir nikelis dengiasi ne tik ant vario, bet ir plastmasės.

Viename iš metodų nikelio dangą gali būti nusodinama ant vario paviršiaus, praleidžiant apdorojimą aktyvavimo tirpalu. Jeigu yra naudojamas cheminio nikeliavimo tirpalas, turintis bent vieną iš šių reduktorių: morfolino boranas (C_4H_9BNO), dimetilamino boranas (C_2H_7BN), natrio tetrahidroboratas ($NaBH_4$) ar didesnės koncentracijos (daugiau nei 0,8 M) natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), varį galima padengti nikeliu ar jo lydiniais be papildomo aktyvavimo ir praplovimo stadijų.

Pradžioje paviršius yra nuplaunamas arba nuvalomas sieros rūgštimi H_2SO_4 , koncentracija: 0,5–4 M, 3–15 min. Šis žingsnis yra atliekamas jeigu paviršius yra smarkiai oksiduotas. Šį žingsnį galima praleisti jeigu po cheminio variavimo iškart (neilgiau nei per 5 min) atliekami visi kiti dangos formavimo etapai. Toliau seka nikelio nusodinimas cheminiu būdu, įmerkiant gaminį į cheminio nikeliavimo tirpalą Nr. 5 arba Nr. 6, arba Nr. 7.

Tirpalo Nr. 5 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,05 M nikelio sulfato ($NiSO_4$);
- 0,1 M morfolino borano (C_4H_9BNO);
- 0,015 M dietilentriamino ($C_4H_{13}N_3$);
- natrio hidroksidas ($NaOH$), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 7;
- dengiama 30°C temperatūroje.

Tirpalo Nr. 6 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,05 M nikelio sulfato ($NiSO_4$);
- 0,1 M dimetilamino borano (C_2H_7BN);
- 0,015 M dietilentriamino ($C_4H_{13}N_3$);
- natrio hidroksidas ($NaOH$), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 7;
- dengiama 30°C temperatūroje.

Tirpalo Nr. 7 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,125 M nikelio sulfato ($NiSO_4$);
- 0,125 M natrio tetrahidroborato ($NaBH_4$);
- 0,25 M etilendiamino ($C_2H_8N_2$);

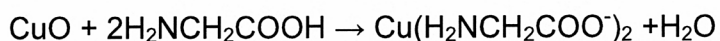
- 0,15 M kalio natrio tartrato ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$);
- 0,008 M dinatrio tiosulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 12,5;
- dengiama 30°C temperatūroje.

Kitas pavyzdys be aktyvavimo žingsnio gali būti pateiktas nikelio cheminiam tirpalui, kuriame kaip reduktorius naudojamas natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), aktyvavimo žingsnį galima praleisti, jei natrio hipofosfito (NaH_2PO_2) koncentracija viršija 0,8 M nikeliavimo tirpale, kurį sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4); natrio hidroksidas (NaOH); aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ir natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2).

Tirpalo Nr. 8 sudėtis ir dengimo sąlygos:

- 0,1 M nikelio sulfato (NiSO_4);
- 1 M natrio hipofosfito (NaH_2PO_2);
- 0,4 M aminoetano rūgšties ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$),
- natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH iki 5,2;
- dengiama 92°C temperatūroje.

Šio tipo cheminio nikeliavimo tirpaluose (Nr. 3-6) papildomo cheminio aktyvavimo nereikia, nes jau tirpale esančio reduktoriaus koncentracija yra pakankama vario paviršiaus paruošimui ir aktyvimui. Cheminio nikeliavimo tirpaluose esantys Ni^{2+} jonai vario aktyvavimo procesui netrukdo, o taip pat jų sudėtyje esantys dietilentriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), etilendiaminas ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ir kalio natrio tartratas ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) gali taip pat dalyvauti ir paspartinti netirpių vario paviršinių junginių pašalinimą (nutirpinimą), kaip Cu(II) ligandai, pvz., vario oksido (CuO) ir aminoetano rūgšties ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) atveju:



Tirpalų reagentų optimalios koncentracijos ir proceso trukmės gali būti nustatytos eksperimentiškai arba naudojant automatizuotą tirpalų koncentracijų ir(arba) proceso trukmių nustatymo būdą, naudojant įrenginius kurie nuskaito gaminio paviršiaus ir tirpalo būsenos informaciją, ir pagal nuskaitytos informacijos požymius

realiu laiku apskaičiuoja tirpalų koncentraciją ir(arba) cheminio proceso trukmę. Tokiu nuskaitymo būdu gali būti atliekamos optimizavimo iteracijos (ciklai).

Išradimas buvo aprašytas, atsižvelgiant į konkrečius įgyvendinimo variantus, kurie turėtų būti laikomi tik kaip pavyzdžiai ir neriboja praktinio išradimo taikymo srities. Todėl bet kokie technologinių procesų, medžiagų ir reakcijų pakeitimai ir modifikacijos yra įmanomi, jei šie pokyčiai ir modifikacijos nenukrypsta nuo patento išradimo apibrėžties.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Vario paviršiaus cheminio nikeliavimo būdas, kur vario paviršius gali būti gaminio, arba jo dalies, pagaminto/os iš vario, paviršius, arba gaminio, padengto vario sluoksniu, paviršius, apimantis gaminio panardinimą į vieną ar daugiau tirpalų,

- iš kurių bent viename iš minėtų tirpalų yra reduktorius;

- iš kurių bent vienas tirpalas yra pritaikytas cheminiam nikelio padengimui,

besiskiriantis tuo, kad

- minėtas reduktorius, yra boro arba fosforo junginiai, apimant morfolino boraną (C_4H_9BNO), arba dimetilamino boraną (C_2H_7BN), arba natrio tetrahidroboratą ($NaBH_4$), arba natrio hipofosfitą (NaH_2PO_2) kur minėtas reduktorius tiesiogiai ar netiesiogiai redukuoja netirpius vario(I) ir vario(II) junginius vario paviršiuje;

- bent viename iš minėtų tirpalų yra ir ligandas ar ligandų mišinys, kuris padeda nutirpinti nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius, paliekant iš esmės gryno vario paviršių, ant kurio vėliau nusodinamas nikelis.

2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad ligandas arba ligandų mišinys sudarytas iš bet kurių vandenyje tirpių cheminių junginių, gebančių sudaryti patvarius kompleksinius junginius su vario jonais, ir yra parinktas iš grupės, apimančios aminoetano rūgštį ($C_2H_5NO_2$), nitrilotriacto rūgštį ($C_6H_9NO_6$), etilendiamintetraacto rūgštį ($C_{10}H_{16}N_2O_8$), dietilentriaminpentaacto rūgštį ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$) ir jų druskas; vyno rūgštį ($C_4H_6O_6$); citrinų rūgštį ($C_6H_8O_7$) ir jų druskas; amoniaką (NH_3), etilendiaminą ($C_2H_8N_2$), dietilenetriaminą ($C_4H_{13}N_3$), *N,N,N',N'*-tetrakis(2-hidroksipropil)etilendiaminą ($C_{14}H_{32}N_2O_4$).

3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad apima šiuos etapus:

(i) minėtas gaminys yra panardinamas į aktyvavimo tirpalą, kuris apima minėtą reduktorių ir ligandą, kuriame esančio minėto reduktoriaus anodinės oksidacijos metu susidarę elektronai suaktyvina vario paviršių, redukuodami vario(I) ir vario(II) oksidus ir oksid-hidroksi-junginius paviršiuje iki metalinio vario, tuo pačiu metu vykstant reduktoriaus terminiam ir/arba kataliziniam skilimui, ant paviršiaus

adsorbuojasi susidaręs atominis vandenilis, kuris taip pat reaguoja kaip ant paviršiaus esančių vario(I) ir vario(II) junginių reduktorius, o tirpale taip pat esantis ligandas padeda nutirpinti nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius palikdamas iš esmės gryno vario paviršių,

(ii) gaminy su aktyvuotu vario paviršiumi panardinimas į cheminio nikeliavimo tirpalą, kuriame vyksta cheminis nikelio nusodinimas ant vario paviršiaus.

4. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad apima vieną etapą, kurio metu minėtas gaminy panardinamas į cheminio nikeliavimo tirpalą, turintį reduktorių, parinktą iš minėtų cheminių junginių grupės, pasirenkant tokias minėto reduktoriaus cheminių junginių koncentracijas, kad minėtas junginys redukuotų netirpius vario(I) ir vario(II) junginius, esančius ant gaminio vario paviršiaus; bei ligandą arba ligandų mišinį – parinktą iš minėtų cheminių junginių grupės, pasirenkant tokias minėto ligando ar ligandų mišinio cheminių junginių koncentracijas, kad minėtas junginys nutirpintų nepilnai suredukuotus netirpius vario junginius, surišdamas juos į tirpius kompleksinius junginius taip, kad liktų iš esmės gryno vario paviršius, ant kurio nusodinamas nikelis.

5. Būdas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyvavimo tirpalą sudaro natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija yra nuo 0,5 M iki tirpumo ribos, ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 80-96°C tirpalo temperatūrai.

6. Būdas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyvavimo tirpalą sudaro morfolino boranas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BNO}$), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 18-50°C tirpalo temperatūrai.

7. Būdas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyvavimo tirpalą sudaro dimetilamino boranas ($\text{C}_2\text{H}_7\text{BN}$), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo ribos ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 18-50°C tirpalo temperatūrai.

8. Būdas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyvavimo tirpalą sudaro natrio tetrahydroboratas (NaBH_4), kurio koncentracija yra nuo 0,01 M iki tirpumo

ribos ir minėtas ligandas ar jų mišiniai, kurių koncentracija nuo 0,001 M iki tirpumo ribos, o apdorojimas vyksta 1-15 minučių, esant 18-50°C tirpalo temperatūrai.

9. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro: nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija 0,05-0,5 M; reduktorius natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija 0,25-3 M; ligandas aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), kurios koncentracija 0,25-1 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama pasiekti tinkamam tirpalo pH.

10. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad minėto gaminio vario paviršius padengiamas nikeliu, naudojant du skirtingus nikeliavimo tirpalus, kuriose yra reduktorius natrio hipofosfitas, pirmiausia, gaminys, kurio vario paviršių reikia nikeliuoti, panardinamas į šarminį cheminio nikeliavimo tirpalą, kurio pH yra nuo 8,5 iki 10, vėliau minėtas gaminys panardinamas į rūgštinį cheminio nikeliavimo tirpalą, kurio pH yra nuo 4,0 iki 6,0.

11. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius morfolino boranas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BNO}$), kurio koncentracija yra 0,01-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose; dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

12. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius dimetilamino boranas ($\text{C}_2\text{H}_7\text{BN}$), kurio koncentracija yra 0,01-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose; dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

13. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05–0,5 M; reduktorius natrio tetrahydroboratas (NaBH_4), kurio koncentracija yra 0,01–0,5 M; ligandas etilendiaminas ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; ligandas kalio natrio tartratas ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), kurio koncentracija yra 0,05–0,2 M; dinatrio tiosulfatas ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), kurio koncentracija yra 0,001–0,01 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio

koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 12,0-13,0 ribose; dengimas vyksta, esant 18-35°C temperatūrai.

14. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4); natrio šarmas (NaOH); ligandas aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) ir reduktorius natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija viršija 0,8 M.

15. Būdas pagal 4 ir 14 punktus, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius natrio hipofosfitas (NaH_2PO_2), kurio koncentracija yra 0,8-3 M; ligandas aminoetano rūgštis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), kurios koncentracija yra 0,25-1 M; NaOH (natrio hidroksidas), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 4,0-6,0 ribose, dengimas vyksta, esant 80-96°C tirpalo temperatūrai.

16. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius morfolino boranas ($\text{C}_4\text{H}_9\text{BNO}$), kurio koncentracija yra 0,1-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose, dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

17. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5M; reduktorius dimetilamino boranas ($\text{C}_2\text{H}_7\text{BN}$), kurio koncentracija yra 0,1-1 M; ligandas dietilenetriaminas ($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 5,0-7,8 ribose, dengimas vyksta, esant 18-35°C tirpalo temperatūrai.

18. Būdas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad cheminio nikeliavimo tirpalą sudaro nikelio sulfatas (NiSO_4), kurio koncentracija yra 0,05-0,5 M; reduktorius natrio tetrahydroboratas (NaBH_4), kurio koncentracija yra 0,02-0,5 M; ligandas etilendiaminas ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$), kurio koncentracija yra 0,001-0,5 M; ligandas kalio natrio tartratas ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), kurio koncentracija yra 0,05–0,2 M; dinatrio tiosulfatas ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), kurio koncentracija yra 0,001-0,01 M; natrio hidroksidas (NaOH), kurio koncentracija yra pakankama sureguliuoti tirpalo pH 12,0-13,0 ribose, dengimas vyksta, esant 18-35°C temperatūrai.

19. Būdas pagal bet kurį iš 1-18 punktų, besiskiriantis tuo, kad tirpalų koncentraciją ir (arba) proceso trukmę nustato eksperimentiškai arba kompiuteriu valdomu arba pusiau automatiniu būdu, kurio metu realiu laiku nuskaitoma informacija apie ant gaminio paviršiaus dengiamo nikelio sluoksnio kokybę ir reagentų tirpaluose koncentracija, bei realiu laiku apskaičiuojama procesui vykdyti reikalinga tirpalų koncentracija ir(arba) cheminio proceso trukmė.