



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91995

(13) C2

(51) МПК (2009)
C23C 18/31МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) СПОСОБИ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТЯ МЕТАЛУ НА ПІДКЛАДКУ АВТОКАТАЛІТИЧНИМ ОСАДЖЕННЯМ, ВАННА ДЛЯ ЗДІЙСНЕННЯ СПОСОБІВ ТА ВИРІБ З НАНЕСЕНИМ ПОКРИТТЯМ**

1

2

(21) а200707939

(22) 13.12.2005

(24) 27.09.2010

(86) PCT/SE2005/001930, 13.12.2005

(31) 0403042-5

(32) 14.12.2004

(33) SE

(46) 27.09.2010, Бюл.№ 18, 2010 р.

(72) РЕМГОРД АНДЕРС, SE

(73) ПОЛІМЕР КОМПОЗИТЕР І ГЕТЕБОРГ АБ, SE

(56) UA, 64 238, A, 16.02.2004

JP, 55-044540, A, 28.03.1980

EP, 0 292 087, A2, 23.11.1988

US, 2 842 461, A, 08.07.1958

US, 4 293 591, A, 06.10.1981

US, 5 364 460, A, 15.11.1994

US, 6 235 093, B1, 22.05.2001

US, 6 387 542, B1, 14.05.2002

US, 2002/0064676, A1, 30.05.2002

US, 2004/0038073, A1, 26.02.2004

(57) 1. Спосіб нанесення на підкладку покриття металу з використанням ванни для автокаталітичного осадження методом хімічного відновлення, причому вказана ванна включає розчин, який містить поверхнево-активну речовину, відновник і метал, який вибирають з групи, що складається з Ag, Cu, Pd і Co, причому вказаний спосіб включає приведення підкладки в контакт з ванною, який відрізняється тим, що ванну експлуатують вище температури помутніння розчину, що знаходиться у ванні, таким чином, що у ванні присутні принаймні дві фази.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що у ванні присутні тільки дві фази.

3. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що метал вибирають з групи, що складається з Ag і Cu.

4. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що метал являє собою Ag.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що ванну для автокаталітичного осадження методом хімічного відновлення експлуатують при температурі між 20 і 100 °C, переважно між 23 і 85 °C, більш переважно між 50 і 80 °C.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина присутня в концентрації в діапазоні від 0,01 г/л до 10 г/л включно, переважно від 0,1 г/л до 1,0 г/л включно,

більш переважно від 0,1 г/л до 0,3 г/л включно.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина є неіоногенною.

8. Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина являє собою алкіленоксидну сполуку.

9. Спосіб за п. 8, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина включає мономерні ланки етиленгліколю.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що поверхнево-активна речовина являє собою етоксилат нонілфенолу.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який відрізняється тим, що ванна для автокаталітичного осадження методом хімічного відновлення додатково включає рН-збільшуючу добавку.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який відрізняється тим, що ванна для автокаталітичного осадження методом хімічного відновлення додатково включає рН-збільшуючу добавку.

13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що рН-збільшуюча добавка являє собою основу, таку як, наприклад, основна сіль металу.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, який відрізняється тим, що рН ванни для нанесення покриття металу лежить між 9,5 і 13, переважно між 10 і 12.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який відрізняється тим, що ванна для автокаталітичного осадження методом хімічного відновлення додатково включає кислоту.

16. Спосіб за п. 15, який відрізняється тим, що кислота являє собою борну кислоту.

17. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що відновник вибраний з групи, яка включає: глюкоаміни, декстрозу, гліоксаль, сегнетову сіль, суміші сегнетової солі і кристалічного цукру, інвертований цукор, іон кобальту, гідриди, металогідридні солі, гідразин, сульфат гідразину, диметиламінборан, діетиламінборан, триетиламінборан, формальдегід, гіпофосфіт, глюконати, багатоатомні спирти, альдонову кислоту, альдоновий лактон і сульфіді.

18. Спосіб за будь-яким з пп. 1-17, який відрізняється тим, що метал присутній в концентрації між 0,05 і 5 г/л, переважно 0,3-3 г/л, більш переважно

(13) C2

(11) 91995

(19) UA

0,4-2,0 г/л.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 1-18, який **відрізняється** тим, що він додатково включає стадію, на якій шар золота шляхом занурення наносять поверх шару металу за п. 1.

20. Спосіб за п. 19, який **відрізняється** тим, що метал за п. 1 являє собою срібло.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 1-20, який **відрізняється** тим, що підкладка являє собою кремнієву поверхню, і метал являє собою срібло.

22. Спосіб за п. 21, який **відрізняється** тим, що срібло наносять безпосередньо на поверхню кремнію.

23. Виріб, покритий з використанням способу за будь-яким з пп. 1-22.

24. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення, яка включає:

- i) водний розчин солі срібла,
- ii) заміщену алкіленоксидну сполуку,
- iii) борну кислоту,
- iv) відновник,
- v) комплексотворювач.

25. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за п. 24, яка **відрізняється** тим, що метал присутній в концентрації між 0,5 і 5 г/л, переважно 0,3-3 г/л, більш переважно 0,4-2 г/л.

26. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за будь-яким з пп. 24, 25, яка **відрізняється** тим, що заміщена алкіленоксидна сполука являє собою етоксилат нонілфенолу.

27. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за будь-яким з пп. 24-26, яка **відрізняється** тим, що заміщена алкіленоксидна сполука присутня в концентрації в діапазоні від 0,01 г/л до 10 г/л включно, переважно від 0,1 г/л до 1 г/л включно, більш переважно від 0,1 г/л до 0,3 г/л включно.

28. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за будь-яким з пп. 24-27, яка **відрізняється** тим, що вона додатково включає поліетиленгліколь з молекулярною масою від 100 до 4000, де частина полімеру розчинна у

водному розчині.

29. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за будь-яким з пп. 24-28, яка **відрізняється** тим, що поліетиленгліколь присутній в концентрації аж до 0,2 г/л.

30. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за будь-яким з пп. 24-29, яка **відрізняється** тим, що вона додатково включає основу.

31. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за п. 30, яка **відрізняється** тим, що основа вибрана з групи, що включає: гідроксиди металів I і II груп і органічну основу.

32. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за п. 24, яка **відрізняється** тим, що відновник вибирають з групи, що включає: глюкоаміни, декстрозу, гліюксаль, сегнетову сіль, суміші сегнетової солі і кристалічного цукру, інвертований цукор, іон кобальту, гідриди, металогідридні солі, гідазин, сульфат гідазину, диметиламінборан, діетиламінборан, триетиламінборан, формальдегід, гіпофосфіт, глюконати, багатоатомні спирти, альдонову кислоту, альдоновий лактон і сульфід.

33. Ванна для автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення за п. 24, яка **відрізняється** тим, що комплексотворювач вибирають з групи, що включає: ЕДТК, сегнетову сіль, лимонну кислоту, цитрат натрію, янтарну кислоту, пропіонову кислоту, гліколеву кислоту, ацетат натрію, молочну кислоту, пірофосфат натрію, піридиній-3-сульфонову кислоту, тартрат калію, Quadrol, фосфат натрію, цитрат калію, борат натрію, ціанід натрію, ціанід калію, триетилентетраамін і метиламін.

34. Спосіб автокаталітичного осадження срібла методом хімічного відновлення безпосередньо на кремнієву поверхню, який включає:

- i) травлення кремнієвої поверхні,
- ii) занурення кремнієвої поверхні у ванну за п. 24,
- iii) надання можливості кремнієвій поверхні покритися металевим сріблом, і
- iv) витягання покритої сріблом кремнієвої поверхні з ванни.

Даний винахід належить до вдосконаленого способу автокаталітичного неелектрохімічного осадження металів на різних підкладках і до його застосування. Зокрема, винахід належить до нового способу стабілізації способів автокаталітичного неелектрохімічного осадження металів, таких як срібло і мідь, що призводять до однорідних шарів з чудовими електричними характеристиками. Типовими застосуваннями є провідні шари і шари, що захищають від впливу навколишнього середовища на мікрохвильових елементах, паяні і зварювані поверхні на друкованих платах (PWB's) і пластинах, металопокриття сонячних батарей, каталітичні шари і між'єднання для багатощарового тривимірного кремнієвого компонування в багатопластинчастих блоках.

Існує декілька добре відомих технологічних

прийомів для нанесення металопокриттів, таких як гальванічне нанесення, нанесення зануренням і автокаталітичне неелектрохімічне нанесення. Три вищезазначених способи пред'являють різні вимоги до композиції ванни і до типу підкладки і дають покриття з різними властивостями.

Гальванічне нанесення металопокриття включає формування електролітичної комірки, в якій метал, що наноситься, являє собою анод, а підкладка являє собою катод, і для нанесення покриття на підкладку на комірку подають зовнішній електричний заряд.

Нанесення металопокриття зануренням (заміщенням) являє собою осадження металевого покриття на металевій заготовці з розчину, який містить метал покриття. Іон першого металу заміщується іоном другого металу, який має більш

низький окислювальний потенціал, ніж заміщуваний іон першого металу. При нанесенні металопокриття зануренням не потрібні відновники для відновлення іонів металу до металу, оскільки металева заготовка виступає як відновник. Товщина осаджених шарів, одержаних при нанесенні металопокриття зануренням, обмежена, оскільки осадження припиняється, коли на всю поверхню металевої заготовки нанесене покриття. У США 2842561 і США 2002/0064676 представлені приклади способів нанесення металопокриття заміщенням, в яких метал наносять на підкладку без використання відновника.

Автокаталітичне осадження хімічним відновленням металопокриття належить до автокаталітичного або хімічного відновлення іонів металу, нанесених на основну підкладку. Спосіб відрізняється від нанесення металопокриття зануренням тим, що осадження металу є автокаталітичним або безперервним. Одна з привабливих переваг автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття перед гальванічним нанесенням металопокриття полягає в можливості наносити по суті однорідне металеве покриття на підкладку, що має складну конфігурацію. Неелектрохімічні покриття є також по суті непористими, що забезпечує велику корозійну стійкість в порівнянні з підкладками, що мають гальванопокриття. Звичайно ванни для неелектрохімічного нанесення металопокриття складаються з солей металів, комплексоутворювачів, відновників і різних добавок, що слугують для збільшення блиску, стабільності і швидкості осадження. При автокаталітичному неелектрохімічному нанесенні металопокриття сіль металу відновлюється *in situ* відновником, і метал покриває підкладку.

Даний винахід належить до автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття. Існує декілька відомих композицій для автокаталітичного неелектрохімічного осадження срібла, що засновані на різних солях срібла, комплексоутворювачах, відновниках і добавках.

Наприклад, використовують відновники, такі як глюкоаміни (EP 0292087 A2) і боргідрид калію (JP 55044540). Ціанід являє собою загальнозастосовуваний комплексоутворювач; менш токсичною альтернативою є аміак. Розчини, що містять нітрат срібла і аміак (США 6387542 B1), можуть, однак, бути вибухонебезпечними після висушування.

Відоме застосування стабілізаторів у ваннах для неелектрохімічного нанесення золота. Наприклад, в патенті США 5803957 описана ванна для неелектрохімічного нанесення золота, яка включає полі(вінілполіпіролідон) PVPP як стабілізатор, тоді як в патенті США 5364460 описана ванна для неелектрохімічного нанесення золота, яка містить неіоногенну поверхнево-активну речовину. Патент США 4293591 розкриває каталітичну систему неелектрохімічного нанесення металопокриття, в якій використовують колоїди металів як активні форми.

Однак способи неелектрохімічного нанесення золота є дуже чутливими до умов їх здійснення, і дуже необхідна попередня обробка підкладки. Крім того, існує багато проблем, пов'язаних з утворенням "чорних прошарків" між золотом і нікелем.

Більше того, золото надзвичайно дорого коштує.

Було б бажано мати можливість одержувати металопокриття на підкладках, які мають переваги високого оптичного відображення і електричної провідності, але позбавлені недоліків, властивих золоту.

Основними проблемами, пов'язаними зі способами неелектрохімічного нанесення срібла, є стабільність ванн і властивості осаджених шарів. Нестабільна ванна може швидко розкладатися, тобто все срібло осяде з ванни протягом декількох хвилин. На електричні властивості осаджених шарів буде здійснений негативний вплив, якщо буде мати місце співосадження добавок. Наприклад, поверхня з дуже високою мірою блиску може виявитися повністю непридатною для мікрохвильових застосувань, якщо провідність поверхні не є досить хорошою внаслідок співосадження добавок, таких як блискоутворювачі і стабілізатори. З іншого боку, якщо рівень добавок нижче, стабільність ванни може зменшитися, і шорсткість поверхні може зрости. Відомо також, що срібло є металом, для якого дуже характерним є утворення дендритів. Утворення дендритів внаслідок електрохімічної міграції є надто небажаним при застосуваннях в друкованих платах (PWB) і часто являє собою основну причину для вибору альтернативи сріблу.

Даний винахід представляє спосіб нанесення металопокриття на підкладку з використанням ванни для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття, причому вказана ванна включає поверхнево-активну речовину, переважно заміщену алкіленоксидну сполуку, причому вказаний спосіб включає приведення підкладки в контакт з ванною, де ванну експлуатують вище температури помутніння так, що у ванні присутні, принаймні, дві фази.

Винахід далі представляє ванну для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення срібла, що включає: (i) водний розчин солі срібла; (ii) заміщену алкіленоксидну сполуку; і (iii) борну кислоту.

У даному винаході також описаний спосіб нанесення срібного металопокриття безпосередньо на кремнієву поверхню без необхідності в проміжному шарі металу, причому спосіб включає: травлення кремнієвої поверхні; занурення кремнієвої поверхні у вищеописану ванну; забезпечення можливості того, щоб кремнієва поверхня покрилася металевим сріблом; і витягання покритої сріблом кремнієвої поверхні з ванни.

Даний винахід представляє новий спосіб стабілізації автокаталітичних неелектрохімічних способів, загалом, і способів нанесення срібних металопокриттів, зокрема. Осаджені шари срібла є однорідними, непористими і мають чудові електричні властивості. Більше того, осаджені шари показують чудову стійкість до електрохімічної міграції і утворення дендритів, особливо коли поверхня хімічно пасивована. Спосіб може бути використаний для різних технологічних операцій і композицій ванн, тобто для різних металів, комплексоутворювачів і відновників.

Стабілізуюча технологія заснована на багато-

фазному способі нанесення металопокриття і використовує неіоногенні (наприклад, алкіленоксидні) поверхнево-активні речовини або комбінацію таких поверхнево-активних речовин і поліалкіленоксидних сполук, або комбінацію такої поверхнево-активної речовини з кислотами, або комбінацію поверхнево-активна речовина/поліалкіленоксидні сполуки і кислоти. У переважній формі поліалкіленоксидна сполука містить принаймні дві алкоксигрупи. Стандартна функція поверхнево-активної речовини у ванні для нанесення металопокриття полягає в поліпшенні змочуваності. Активність і експлуатаційні якості поверхнево-активної речовини звичайно є найкращими трохи нижче точки помутніння. Якщо температура зростає вище точки помутніння, поверхнево-активна речовина осаджується з розчину, тобто у ванні для нанесення металопокриття одночасно існують дві різні фази, і розчин стане каламутним (непрозорим). Переважаюча практика в даній галузі полягає, таким чином, в експлуатації ванн для нанесення металопокриття нижче точки помутніння розчину у ванні, тобто в експлуатації гомогенної (однофазної) ванни. У США 2004/038073 і США 6235093 представлені приклади загальноприйнятих способів неелектрохімічного нанесення металопокриття. Однак, несподівано було знайдено, що експлуатація такої ванни для нанесення металопокриття вище точки помутніння розчину ванни призводить до контролюваного осадження металу, пониження розкладання ванни, збільшення блиску осадженого металу і дає можливість забезпечити високу швидкість нанесення металопокриття при дуже низьких концентраціях металу. Якщо також присутня дисперсія поліалкіленоксиду, наприклад, поліетиленгліколю або блокспівполімерів поліетиленоксиду і поліпропіленоксиду, то у ванні для нанесення металопокриття будуть присутні принаймні три різні фази. Використання таких компонентів в багатофазному способі дасть значне збільшення стабільності ванни в результаті як хімічної, так і фізичної взаємодії з процесом нанесення металопокриття. Можна також знизити температуру точки помутніння, застосовуючи кислоту. Більше того, також було знайдено, що застосування кислот поліпшує властивості покриття і дозволяє зменшити нанесення надлишку металопокриття на підкладки з вузькими сітками.

У першому здійсненні винахід належить до способу нанесення металопокриття на підкладку з використанням ванни для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття, причому вказана ванна включає поверхнево-активну речовину, причому вказаний спосіб включає приведення підкладки в контакт з ванною, де ванну експлуатують вище температури помутніння поверхнево-активної речовини так, що у ванні присутні принаймні дві фази. Переважно, у ванні присутні дві фази. Можливо, що ванна має температуру точки помутніння, яка нижче температури навколишнього середовища, так що температура ванни завжди вище точки помутніння поверхнево-активної речовини. Альтернативно, коли ванну не використовують, її можна підтримувати теплою, що зводить до мінімуму небажане розкладан-

ня/осадження. Обидва вказаних варіанти дозволяють підтримувати ванну в готовому для роботи стані протягом тривалого часу. Переважні ванни мають температуру точки помутніння нижче 70°C наприклад, нижче 50°C нижче 40°C або нижче 20°C. Переважно, ванну експлуатують при температурі, яка на декілька градусів (наприклад, 2-5°C) вище температури помутніння ванни. Переважні температури експлуатації ванни дорівнюють принаймні 20°C, більш переважно принаймні 30°C і ще більш переважно принаймні 50°C.

Використовуючи даний спосіб, можна осаджувати різні метали. Зокрема, метал вибирають з групи, що складається з Ag, Cu, Pd і Co. Переважно, метал являє собою срібло або мідь, і ще більш переважно метал являє собою срібло. Метал може бути присутнім в розчині в концентрації в діапазоні 0,05-50г/л, переважно 0,3-10г/л, більш переважно 0,4-2,0г/л.

У описаному способі ванну для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття можна експлуатувати при температурі в діапазоні від 20°C до 100°C, переважно в діапазоні 23-85°C, більш переважно в діапазоні 50-80°C.

Згідно з описаним способом поверхнево-активна речовина, яка може бути використана у ванні, є переважно неіоногенною і звичайно присутня в концентрації в діапазоні від 0,01г/л до 10г/л включно, переважно від 0,10г/л до 1,0г/л включно, більш переважно від 0,10г/л до 0,30г/л включно. У одному здійсненні поверхнево-активна речовина включає мономерні ланки етиленгліколю. У переважному здійсненні поверхнево-активна речовина являє собою етоксилат нонілфенолу. Альтернативно, поверхнево-активна речовина може являти собою Ethylan® 1008W, Ethylan® HB1, Ethylan® D253, Ethylan® CO35, Ethylan® CPG660, Ethylan® 1005, Ethylan® CD127 P/N, Ethylan® A4, Ethylan® BCD42 або будь-яку з неіоногенних поверхнево-активних речовин, що реалізуються під торговельною маркою Berol®, які всі виготовляються фірмою Akzo Nobel.

Ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття вищеописаного способу може додатково містити деякі добавки, такі як поліалкіленоксидні сполуки, полімери і кислоти.

Полімери, які можна використовувати у ванні, переважно являють собою полімери на основі оксіетилену (гомо-, прищеплені і блокспівполімери) і більш переважно поліетиленгліколь з середньою молекулярною масою в діапазоні від 100 до 4000. Полімери звичайно присутні в концентрації в діапазоні від 0,01г/л до 10г/л включно, переважно від 0,01г/л до 1,0г/л включно, більш переважно від 0,10г/л до 1,0г/л. Як добавки можна використовувати органічні кислоти, наприклад, амінокислоти, а також неорганічні кислоти. У конкретному здійсненні використовують борну кислоту. Кислоти звичайно присутні в концентрації в діапазоні від 0,1г/л до 300г/л.

Іншим типом добавки є рН-збільшувача добавка. Вона являє собою основу, наприклад, основну сіль металу. Основа допомагає підтримувати рН ванни для нанесення металопокриття в діапазоні

від 9,5 до 13, переважно в діапазоні від 10 до 12.

У ванні для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття згідно зі способом даного винаходу присутній відновник. Такий відновник може бути вибраний з групи, що включає: декстрозу, гліюксаль, сегнетову сіль, суміші сегнетової солі і кристалічного цукру, інвертований цукор, іон кобальту, гідриди, глюкамін, металогідридні солі, гідразин, сульфат гідразину, диметиламінборан, діетиламінборан, триетиламінборан, формальдегід, гіпофосфіт, глюконати, багатоатомні спирти, альдонову кислоту, альдоновий лактон і сульфід.

Ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття для застосування за способом даного винаходу може містити один або більше комплексують. Комплексують може бути вибраний з групи, що - включає ЕДТК, сегнетову сіль, лимонну кислоту, цитрат натрію, янтарну кислоту, пропіонову кислоту, гліюлеву кислоту, ацетат натрію, молочну кислоту, пірофосфат натрію, піридиній-3-сульфонову кислоту, тартрат калію, Quadrol, фосфат натрію, цитрат калію, борат натрію, ціанід натрію, ціанід калію, триетилентетраміні і метиламіні.

У другому здійсненні даний винахід також належить до ванни для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення срібного металопокриття, що включає: i) водний розчин солі срібла; ii) заміщену алкіленоксидну сполуку; і iii) борну кислоту. Було знайдено, що борна кислота поліпшує стабільність таких ванн. Таку ванну можна застосовувати у вищеописаному способі. У такій ванні метал може бути присутнім в концентрації в діапазоні 0,05-5г/л, переважно 0,3-3,0г/л, більш переважно 0,4-2,0г/л; заміщена алкіленоксидна сполука може бути присутньою в концентрації в діапазоні від 0,01г/л до 10г/л включно, переважно від 0,10г/л до 1,0г/л включно, більш переважно від 0,10г/л до 0,30г/л включно.

Ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття може додатково містити поліетиленгліколь з молекулярною вагою від 100 до 4000, в якому частина полімеру розчинна у водному розчині. Такий поліетиленгліколь може бути присутнім в концентрації аж до 10г/л.

Ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття згідно з даним здійсненням може додатково включати основу. Основа може бути вибрана з групи, що включає: гідроксиди металів I і II груп (такі як KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ або органічні основи). Крім того, ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття може додатково включати відновник. Такий відновник може бути вибраний з групи, що включає: декстрозу, гліюксаль, сегнетову сіль, суміші сегнетової солі і кристалічного цукру, інвертований цукор, іон кобальту, гідриди, металогідридні солі, гідразин, сульфат гідразину, диметиламінборан, діетиламінборан, триетиламінборан, формальдегід, гіпофосфіт, глюконати, багатоатомні спирти, альдонову кислоту, альдоновий лактон і сульфід. Більше того, ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття може додатково вклю-

чати комплексують. Такий комплексують може бути вибраний з групи, що включає ЕДТК, сегнетову сіль, лимонну кислоту, цитрат натрію, янтарну кислоту, пропіонову кислоту, гліюлеву кислоту, ацетат натрію, молочну кислоту, пірофосфат натрію, піридиній-3-сульфонову кислоту, тартрат калію, Quadrol, фосфат натрію, цитрат калію, борат натрію, ціанід натрію, ціанід калію, триетилентетраміні і метиламіні. У переважному здійсненні заміщена алкіленоксидна сполука являє собою етоксилат нонілфенолу. Альтернативно, поверхнево-активна речовина може являти собою Ethylan® 1008W, Ethylan® HB1, Ethylan® D253, Ethylan® CO35, Ethylan® CPG660, Ethylan® 1005, Ethylan® CD 127 P/N, Ethylan® A4, Ethylan® BCD42 або будь-яку з неіоногенних поверхнево-активних речовин, що реалізуються під торговельною маркою Berol®, які всі виготовляються фірмою Akzo Nobel.

Більше того, ванна для автокаталітичного неелектрохімічного нанесення металопокриття може додатково містити кислоту. Така кислота може являти собою органічну кислоту, наприклад, амінокислоту, або неорганічну кислоту.

Типово, срібні шари, одержані з використанням такої ванни, є напівматовими аж до блискучих.

У одному здійсненні спосіб додатково включає стадію нанесення шару золотого покриття за допомогою нанесення зануренням поверх шару металу, який осаджений раніше. Це представляє інтерес особливо в тому випадку, коли раніше осаджений метал являє собою срібло. Винахід далі належить до предмета, покритого згідно з даним конкретним способом (тобто спочатку автокаталітично покритого шаром срібла і потім покритого шляхом нанесення зануренням шаром золота поверх срібного шару). Звичайно покриття із золота наносять поверх нікелю (спосіб ENIG). У випадку способу ENIG товщина золотого шару типово складає мінімум 0,05-0,1 мікрон для того, щоб запобігти окисленню нікелевої поверхні. У випадку нанесення на срібло, нанесене автокаталітичним способом, немає необхідності запобігати окисленню, тому можна використовувати більш тонкий шар, тобто звичайно достатньою товщиною буде 0,01 мікрон. Це є важливим фактором зниження витрат виробництва.

Було б вельми бажано мати можливість наносити срібне покриття на кремній. Однак, безпосереднє осадження металевого срібла на кремній виявляється складним, і кремнієва поверхня часто вимагає підготовки, такої як нанесення первинного затравочного покривного шару з Sn, Pd, Cu або Ni або, альтернативно, нанесення срібла зануренням. Нанесення срібла безпосередньо на кремній знаходить застосування в сонячних елементах (наприклад, нанесення на сонячні елементи з глибокими контактними канавками, напилени Ti-Pd-Ag-пальці, пальці, що мають тонкий друкований шар на зовнішній стороні (thin printed front-side fingers), обпалена Ag-паста, BSF (поле на тильній поверхні)), в каталітичних шарах, в пластинах (між'єднання для багатошарового тривимірного кремнієвого компонування в багатопластинчатих блоках і т. д.), в друкованих платах (PWB's) (наприклад,

нанесення металопокриття на паяні поверхні, що не містять свинець, і зварювані поверхні) і в мікрохвильових елементах (наприклад, нанесення металопокриття на металеві, пластмасові і керамічні елементи). Ванна для неелектрохімічного нанесення металопокриття і спосіб, описані згідно з даним винаходом, можуть бути використані для безпосереднього осадження металевого срібла на кремній без яких-небудь проміжних шарів срібла, олова, паладію або нікелю, нанесених зануренням.

Несподівано було знайдено, що осадження срібла за винаходом може починатися безпосередньо на травленій кремнієвій поверхні без яких-небудь проміжних затравочних шарів. Адгезія є хорошою, і спосіб дає можливість наносити металопокриття на надзвичайно тонкі лінії кремнію. Прикладами застосувань є травлені структури на кремнієвих пластинах або утоплені контакти сонячних елементів.

У третьому здійсненні, отже, даний винахід належить до способу автокаталітичного нанесення металевого срібла безпосередньо на кремнієву поверхню без необхідності в проміжному шарі металу, причому спосіб включає:

- i) травлення кремнієвої поверхні;
- ii) занурення кремнієвої поверхні у вищеопи-сану ванну;
- iii) надання можливості кремнієвій поверхні покритися металевим сріблом; і
- iiii) витягання покритої сріблом кремнієвої поверхні з ванни.

Стадію травлення здійснюють будь-яким відомим способом. Звичайно травлення має місце при зануренні кремнієвої поверхні у ванну, що містить HF, звичайно в формі $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$.

Спосіб нанесення металопокриття за даним винаходом може бути використаний як загальний, одностадійний спосіб поверх міді, що забезпечує і зварювані і паяні поверхні.

Наведені нижче приклади призначені для ілюстрації даного винаходу. Отже, винахід не треба розглядати як обмежений наведеними прикладами, але він обмежений рамками формули винаходу.

Приклади

Ванна для нанесення металопокриття за даним винаходом звичайно має наступний склад:

Метали Ag, Cu, Pd або Co	0,5-5г/л
Поверхнево-активна речовина	0,01-10г/л
Поліетиленгліколь (необов'язково)	<0,2г/л

Нанесення металопокриття проводять вище точки помутніння ванни, при температурі між 20°C і 100°C, переважно між 23 і 85°C, більш переважно між 50 і 80°C, і рН ванни для нанесення металопокриття лежить між 9,5 і 13.

Приклад 1

На Pd-активованій полімерній компонент неелектрохімічним способом наносили мідь, викори-

стовуючи ванну для нанесення металопокриття, що має наступний склад/наступні умови:

ЕДТК	13,6г/л
NaOH	13,3г/л
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7,0г/л
Етоксилат нонілфенолу	0,5г/л
PEG (4000)	1г/л
CH_2O	11г/л
Температура	57°C
Перемішування	повітрям

Нанесення металопокриття проводили вище точки помутніння, і швидкість нанесення металопокриття дорівнювала приблизно 1 мікрон/година. Компонент був повністю покритий гладкою і непористою мідною поверхнею.

Приклад 2

Додаткові поліалкіленоксидні сполуки додавали до стандартної ванни, що містить органічний боран, як запропоновано Pearlstein і Weightman* в 1970-их роках, яка добре відома мимовільним розкладанням компонентів ванни:

$\text{NaAg}(\text{CN})_2$	1,83г/л
NaCN	1,0г/л
NaOH	0,75г/л
DMAB	2,0г/л
Поліалкіленоксидні сполуки	0,4г/л

*дивись F. Pearlstein and R.F. Weightman "Electroless Deposition of Silver Using Dimethylamine Boran" Plating, Vol. 61. Feb. 1974, p. 154-157. На мідну пластину неелектрохімічним способом наносили срібне покриття у ванні на 200 літрів, яка була введена в експлуатацію 8 місяцями раніше. У неробочий період ванна мала кімнатну температуру, перемішувалася, і рівень рідини контролювався автоматично. Ванна все ще залишалася стабільною і зберігала свої автокаталітичні властивості. Склад ванни був таким же, що використаний в Прикладі 2. Умови нанесення металопокриття були наступними:

Температура	60°C
pH	11,6

Нанесення металопокриття проводили вище точки помутніння (55°C). Швидкість осадження дорівнювала приблизно 1,5 мікрон/година, і срібний шар був гладким і напівматовим.

Вимірювання провідності

Існують різні способи вимірювання провідності. Наприклад, провідність можна вимірювати безпосередньо, використовуючи вихрострумний прилад, або ж провідність можна розрахувати з даних, одержаних вимірюванням коефіцієнтів відображення для покритих металопокриттям мікрохвильових резонаторів. У даних прикладах провідність розраховували, вимірюючи коефіцієнти відображення.

Концентрація стабілізатора (г/л)	Провідність (См/мм)
0,2	$6,2 \times 10^{-4}$
1,0	$3,6 \times 10^{-4}$

