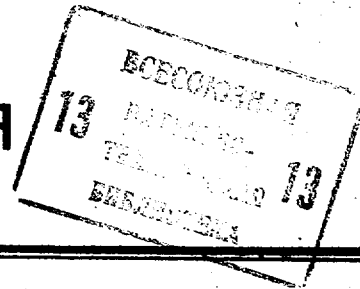




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



- (21) 3520189/22-02
- (22) 13.12.82
- (46) 30.03.85. Бюл. № 12
- (72) В.А.Лабунов, В.И.Курмашев, М.С.Гурский, С.П.Грицай, А.К.Тучковский и В.М.Безелянский
- (71) Минский радиотехнический институт
- (53) 721.793.32:669:248(088.8)
- (56) 1. Патент США № 4122215, кл. 427-304, опублик. 1978.
- 2. Авторское свидетельство СССР № 388057, кл. С 23 С 3/00, 1971.
- (54)(57) РАСТВОР ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ПЕРЕД ХИМИЧЕСКИМ НИКЕЛИРОВАНИЕМ, включающий соль никеля и соль фтористоводородной кислоты, отличающийся тем, что, с целью

снижения пористости покрытий и повышения их равномерности и адгезии к основе, он дополнительно содержит водорастворимую одноосновную карбоновую кислоту, многоосновную карбоновую оксикислоту и неионогенный смазочиватель при следующем соотношении компонентов, г/л:

Соль никеля	50-250
Соль фтористоводородной кислоты	0,1-20,0
Водорастворимая одноосновная карбоновая кислота	50-250
Многоосновная карбоновая оксикислота	0,1-25,0
Неионогенный смазочиватель	0,1-5,0

Изобретение относится к получению никелевых покрытий химическим восстановлением из растворов и может быть использовано в радиотехнической и электронной промышленности при нанесении никеля химическим осаждением на поверхность изделий из алюминия и его сплавов, а также на поверхность тонких алюминиевых пленок.

Известен водный раствор для обработки поверхности алюминия перед химическим никелированием, содержащий соль никеля, хлористый аммоний, толуолсульфокислоту и фтористоводородную кислоту при следующем соотношении компонентов, г/л:

Соль никеля	100-200
Хлористый аммоний	5-50
Толуолсульфокислота	1-6
Водородная кислота	2-10
Вода	До 1л [1]

Однако в указанном растворе не достигается достаточной равномерности обработки поверхности алюминия вследствие неполного удаления окисной пленки. Раствор не позволяет применять маску из позитивного фоторезиста или окислов кремния ввиду их интенсивного растравливания. Кроме того, при обработке вместе с окисью алюминия удаляется слой алюминия толщиной до 1 мкм, что не позволяет использовать этот раствор для обработки поверхности тонких алюминиевых пленок.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является раствор для подготовки поверхности алюминия и его сплавов перед химическим никелированием, содержащий соль никеля, минеральную кислоту и соль фтористоводородной кислоты, в частности фтористый аммоний, при следующем соотношении компонентов, г/л:

Никель сернокислый	200-220
Серная кислота	70-75
Фтористый аммоний	20-40 [2]

В указанном растворе для обработки поверхности алюминия перед химическим никелированием в результате контактного взаимодействия на поверхности алюминия образуется защитная пленка никеля, предохраняющая поверхность от окисления в водном растворе и при переносе в ванну химического никелирования.

Однако получаемая защитная пленка не является сплошной и имеет большую пористость. Это приводит в дальнейшем к неравномерности осаждаемого никелевого покрытия по толщине, снижению адгезии и увеличению переходного сопротивления контактной системы. При увеличении времени обработки качество защитной пленки несколько улучшается, однако при этом удаляется слой алюминия, толщиной до 1,5 мкм, что не позволяет использовать данный раствор при обработке тонких алюминиевых слоев и деталей точных размеров. Кроме того, при обработке в данном растворе также невозможно использовать маскирующие слои из позитивного фоторезиста и окислов кремния, необходимых при селективном никелировании, ввиду высокой скорости их растравливания.

Цель изобретения - снижение пористости покрытий и повышение их равномерности и адгезии к основе. Поставленная цель достигается тем, что раствор для подготовки поверхности алюминия и его сплавов перед химическим никелированием, включающий соль никеля и соль фтористоводородной кислоты, дополнительно содержит водорастворимую одноосновную карбоновую кислоту, многоосновную карбоновую оксикислоту и неионогенный смачиватель при следующем соотношении компонентов, г/л:

Соль никеля	50-250
Соль фтористоводородной кислоты	0,1-20
Водорастворимая одноосновная карбоновая кислота	50-250
Многоосновная карбоновая оксикислота	0,1-25,0
Неионогенный смачиватель	0,1-5,0

В качестве водорастворимой одноосновной карбоновой кислоты могут быть использованы муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и другие кислоты, в качестве многоосновной карбоновой оксикислоты - лимонная, яблочная и др., в качестве неионогенного смачивателя, например, ОП-7. Никель можно вводить в виде сульфата или ацетата.

В предлагаемом растворе происходит одновременно удаление окиси алюминия, активирование поверхности никелем и образование нерастворимых в холодной воде солей карбоновых кислот с алюминием, что предохраняет поверхность последнего от окисления при переносе изделий в ванну химического никелирования. При погружении подложки в раствор химического никелирования происходит растворение защитной пленки солей карбоновых кислот (при температуре выше 50°C) и осаждение никеля по всей поверхности.

Обработка алюминия и его сплавов в предлагаемом растворе позволяет, таким образом, улучшить равномерность осаждаемых покрытий, повысить их адгезию к подложке и снизить пористость. Ввиду отсутствия растравливания подложки данный раствор применим для обработки деталей точных размеров и тонких алюминиевых пленок, а также изделий с нанесенным позитивным фоторезистом и окислами кремния (для селективного нанесения никелевых покрытий).

Соль никеля в растворе предварительной обработки необходима для образования центров кристаллизации никеля на поверхности алюминия.

Соль фтористоводородной кислоты необходима для повышения скорости и равномерности травления пленки окиси алюминия.

Водорастворимая одноосновная карбоновая кислота служит для образования плохо растворимого в холодной воде соединения алюминия (например, основного ацетата алюминия), пассивирующего металл от контакта с водой раствора или влагой воздуха. При дальнейшем погружении подложки в раствор химического никелирования происходит растворение защитной пленки соединений алюминия и осаждение никеля по всей поверхности.

Многоосновная карбоновая оксикислота вводится с целью образования комплексных соединений с алюминием. Она способствует образованию на поверхности алюминия плотной и равномерной по толщине защитной пленки. В отсутствие оксикислоты образующаяся пленка более пористая и рыхлая и имеет повышенную толщину, что отрицательно сказывается на качестве никелевых покрытий.

Неионогенный смачиватель введен с целью облегчения процессов формирования центров кристаллизации, поскольку он уменьшает поверхностную энергию формирующихся зародышей новой фазы.

**Пример 1.** Дюралюминиевые детали диаметром 20 мм и толщиной 3 мм предварительно обезжировали в органическом растворителе и обрабатывали при комнатной температуре в растворах, приведенных в табл. 1.

После обработки детали без промывки погружали в ванну с раствором для химического осаждения никеля следующего состава, г/л:

Сернокислый никель	100
Гипофосфит натрия	50
Ацетат натрия	50

Осаждение вели при pH 5,5 и температуре 80°C в течение 20 мин. Толщина осажденного никеля 2 мкм.

Пористость осажденных никелевых покрытий оценивали с помощью микроскопа ММУ-3 при увеличении в 300 раз. Величина адгезии покрытий определялась методом отрыва после облуживания и припайки медной проволоки к контактному площадкам.

Результаты испытаний приведены в табл. 1.

**Пример 2.** Кремниевые пластины  $\phi$  76 мм со сформированными структурами ИС, покрытые фоторезистом ФП-383, со вскрытыми контактными окнами к алюминиевой металлизации обрабатывали в растворах, указанных в табл. 2, при комнатной температуре и после промывки в деионизованной воде в течение двух минут помещали в раствор для химического осаждения никеля. Состав электролита и режим никелирования аналогичны приведенным в примере 1.

Свойства никелевых покрытий оценивали так же, как в примере 1. Равномерность осаждения оценивали как отношение количества проникнированных площадок на подложке к общему числу площадок, подлежащих никелированию, выраженное в процентах. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

**Пример 3.** Подложки с алюминиевой металлизацией толщиной 1 мкм и площадью 0,01 мм<sup>2</sup> обезжировали, обрабатывали при комнатной температуре в растворах, состав которых

указан в табл. 3, и после промывки деионизованной водой покрывали в растворе химического никелирования в условиях, описанных в примерах 1 и 2. Свойства никелевых покрытий представлены в табл. 3.

Из приведенных примеров видно, что предварительная обработка в предлагаемом растворе алюминия и его сплавов позволяет получать никелевые покрытия высокого качества,

имеющие хорошее сцепление с основой, низкую пористость, хорошую равномерность по толщине и высокую коррозионную стойкость при кипячении в воде (44-56 ч до отслаивания покрытия). При обработке происходит незначительное удаление слоя алюминия (до 0,1 мкм) и не происходит растравливания фоторезиста или окислов кремния, используемых при селективной обработке подложек.

Таблица 1

Раствор, №	Состав раствора для предварительной подготовки, г/л								Время обработки, с	Свойства покрытий после никелирования	
	Кислота						Фтористый аммоний	Вещество ОП-7		Пористость, пор/см <sup>2</sup>	Сцепление с основой, Н/мм <sup>2</sup>
	Никель серно-кислый	Муравьиная	Уксусная	Пропионовая	Лимонная	Серная					
1	100	50	-	-	2	-	5	2	80	20	20
2	50	-	50	-	0,1	-	0,1	1	60	150	12
3	250	-	-	250	25	-	20	5	50	100	25
4	210	-	-	-	-	75	30	-	60	850	6,5

Таблица 2

Раствор, №	Состав раствора для предварительной подготовки, г/л								Время обработки, с	Свойства покрытий после никелирования		
	Кислота						Фтористый аммоний	Вещество ОП-7		Пористость, пор/мм <sup>2</sup>	Сцепление с основой, Н/мм <sup>2</sup>	Равномерность, %
	Никель серно-кислый	Муравьиная	Уксусная	Пропионовая	Лимонная	Серная						
1	50	-	-	50	0,1	-	0,1	1,0	60	1	20	100
2	200	-	200	-	5	-	5	1,0	45	0	25	100
3	250	250	-	-	25	-	20	5,0	30	0	18	100
4	50	-	50	-	0,1	-	0,1	0,1	90	2-3	20	95
5	150	-	150	-	10	-	10	2,0	60	0	25	100
6	250	-	250	-	25	-	20	5,0	45	0	15	98
7	210	-	-	-	-	75	30	-	20	70	5	25

Таблица 3

Раствор, №	Состав раствора для предварительной подготовки, г/л								Время обработки, с	Свойства покрытий после никелирования			
	Никель серно-кислый	Ацетат никеля	Кислота					Фтористый аммоний		Вещество ОП-7	Пористость, пор/мм <sup>2</sup>	Сцепление с основой, Н/мм <sup>2</sup>	Равномерность, %
			Муравьиная	Уксусная	Пропионовая	Яблочная	Серная						
1	-	50	50	-	-	0,1	-	0,1	0,1	90	1-2	20	97
2	-	100	-	100	-	10	-	5	1	60	0	25	98
3	-	250	-	-	250	25	-	20	5	45	0	15	97
4	210	-	-	-	-	-	75	30	-	20	44-55	3	30

ВНИИТИ Заказ 1506/26 Тираж 900 Подписное  
Филиал ИИИ "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4