



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007126815/02, 13.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.12.2005

(30) Конвенционный приоритет:
14.12.2004 SE 0403042-5

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2009

(45) Опубликовано: 27.08.2010 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2842461 A, 08.07.1958. RU 2210623 C2,
20.08.2003. US 20020064676 A1, 30.05.2002. US
20040038073 A1, 26.02.2004.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 16.07.2007

(86) Заявка РСТ:
SE 2005/001930 (13.12.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/065221 (22.06.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", А.В.Мицу

(72) Автор(ы):

РЕМГОРД Андерс (SE)

(73) Патентообладатель(и):

**ПОЛИМЕР КОМПОЗИТЕР И ГЕТЕБОРГ
АБ (SE)**

**(54) УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ СТАБИЛИЗАЦИЯ И РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области химического нанесения металлических покрытий. Способ включает приведение подложки в контакт с ванной, содержащей поверхностно-активное вещество, восстановитель и металл, выбранный из группы Ag, Cu, Pd и Co, причем ванну эксплуатируют выше температуры помутнения раствора, находящегося в ванне, по крайней мере, в виде двух фаз. Ванна включает водный раствор соли серебра, замещенное

алкиленоксидное соединение, борную кислоту, восстановитель и комплексообразователь. Способ включает травление кремниевой поверхности, погружение кремниевой поверхности в ванну, указанную выше, предоставление возможности кремниевой поверхности покрыться металлическим серебром и извлечение покрытой серебром кремниевой поверхности из ванны. Технический результат: повышение оптического отражения и электрической проводимости. 4 н. и 30 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C23C 18/31 (2006.01)*C23C 18/42* (2006.01)*C23C 18/44* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007126815/02, 13.12.2005**(24) Effective date for property rights:
13.12.2005(30) Priority:
14.12.2004 SE 0403042-5(43) Application published: **27.01.2009**(45) Date of publication: **27.08.2010 Bull. 24**(85) Commencement of national phase: **16.07.2007**(86) PCT application:
SE 2005/001930 (13.12.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/065221 (22.06.2006)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
A.V.Mitsu**

(72) Inventor(s):

REMGORD Anders (SE)

(73) Proprietor(s):

**POLIMER KOMPOZITER I GETEBORG AB
(SE)**

(54) IMPROVED STABILISATION AND WORKING CHARACTERISTICS OF AUTO-CATALYST PROCEDURES OF COATING APPLICATION BY METHOD OF CHEMICAL REDUCTION

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention refers to chemical application of metal coating. The procedure consists in bringing substrate into contact with a bath containing a surface active substance, reducer and metal chosen from a group Ag, Cu, Pd and Co. Also temperature of the bath is higher, than temperature of dimness of solution present in the bath in form of at least two phases. The bath contains water solution

of silver salt, substituted alkylene-oxide compound, boric acid, reducer and complex former. The procedure includes silicon surface etching, immersion of silicon surface into the above described bath, leaving silicon surface till silver coating forms on it and extracting silicon surface coated with silver from the bath.

EFFECT: increased visual reflex and electrical conductivity.

34 cl, 2 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу автокаталитического осаждения металлов методом химического восстановления на разных подложках и к их применениям. В частности, изобретение относится к новому способу стабилизации способов автокаталитического осаждения металлов методом химического восстановления, таких как серебро и медь, приводящих к однородным слоям с превосходными электрическими характеристиками. Типичными применениями являются проводящие и защищающие от воздействия окружающей среды слои на микроволновых элементах, паяемые и свариваемые поверхности на печатных платах (PWB's) и пластинах, металлопокрытия солнечных батарей, каталитические слои и межсоединения для многослойной трехмерной кремниевой компоновки в многопластинчатых блоках.

Уровень техники

Существует несколько хорошо известных технологических приемов для нанесения металлопокрытий, таких как гальваническое нанесение, нанесение погружением и автокаталитическое осаждение методом химического восстановления. Три вышеуказанных способа предъявляют различные требования к композиции ванны и к типу подложки и дают покрытия с разными свойствами.

Гальваническое нанесение металлопокрытия включает формирование электролитической ячейки, в которой наносимый металл представляет собой анод, а подложка представляет собой катод, и для нанесения покрытия на подложку на ячейку подают внешний электрический заряд.

Нанесение металлопокрытия погружением (замещением) представляет собой осаждение металлического покрытия на металлической заготовке из раствора, который содержит металл покрытия. Ион первого металла замещается ионом второго металла, который имеет более низкий окислительный потенциал, чем замещаемый ион первого металла. При нанесении металлопокрытия погружением не требуются восстановители для восстановления ионов металла до металла, поскольку металлическая заготовка выступает в качестве восстановителя. Толщина осажденных слоев, полученных при нанесении металлопокрытия погружением, ограничена, поскольку осаждение прекращается, когда на всю поверхность металлической заготовки нанесено покрытие. В США 2842561 и США 2002/0064676 представлены примеры способов нанесения металлопокрытия замещением, в которых металл наносят на подложку без использования восстановителя.

Автокаталитическое осаждение методом химического восстановления относится к автокаталитическому или химическому восстановлению ионов металла, нанесенных на основную подложку. Способ отличается от нанесения металлопокрытия погружением тем, что осаждение металла является автокаталитическим или непрерывным. Одно из привлекательных преимуществ автокаталитического осаждения методом химического восстановления перед гальваническим нанесением металлопокрытия заключается в возможности наносить по существу однородное металлическое покрытие на подложку, имеющую сложную конфигурацию. Покрытия, полученные методом химического восстановления, являются также по существу непористыми, что обеспечивает большую коррозионную стойкость по сравнению с подложками, имеющими гальванопокрытие. Обычно ванны для осаждения методом химического восстановления состоят из солей металлов, комплексообразователей, восстановителей и разных добавок, служащих для увеличения блеска, стабильности и скорости осаждения. При автокаталитическом осаждении методом химического

восстановления соль металла восстанавливается *in situ* восстановителем, и образовавшийся таким образом металл покрывает подложку.

Настоящее изобретение относится к автокаталитическому осаждению методом химического восстановления. Существует несколько известных композиций для автокаталитического осаждения серебра методом химического восстановления, основывающихся на различных солях серебра, комплексообразователях, восстановителях и добавках.

Например, используют восстановители, такие как глюкоамины (EP 0292087 A2) и боргидрид калия (JP 55044540). Цианид представляет собой общеупотребительный комплексообразователь; менее токсичной альтернативой является аммиак. Растворы, содержащие нитрат серебра и аммиак (США 6387542 В1), могут, однако, быть взрывоопасными после высушивания.

Известно применение стабилизаторов в ваннах для осаждения золота методом химического восстановления. Например, в патенте США 5803957 описана ванна для осаждения золота методом химического восстановления, которая включает поли(винилполипирролидон) PVPP в качестве стабилизатора, тогда как в патенте США 5364460 описана ванна для осаждения золота методом химического восстановления, содержащая неионогенное поверхностно-активное вещество. Патент США 4293591 раскрывает каталитическую систему осаждения методом химического восстановления, в которой используют коллоиды металлов в качестве активных форм.

Однако способы осаждения золота методом химического восстановления являются весьма чувствительными к условиям их осуществления, и крайне необходима предварительная обработка подложки. Кроме того, существует много проблем, связанных с образованием "черных прослоек" между золотом и никелем. Более того, золото чрезвычайно дорогостояще.

Было бы желательно иметь возможность получать металлопокрытия на подложках, которые обладают преимуществами высокого оптического отражения и электрической проводимости, но лишены недостатков, присущих золоту.

Основными проблемами, связанными со способами осаждения серебра методом химического восстановления, являются стабильность ванн и свойства осажденных слоев. Нестабильная ванна может быстро разлагаться, то есть все серебро осядет из ванны в течение нескольких минут. На электрические свойства осажденных слоев будет оказано отрицательное воздействие, если будет иметь место соосаждение добавок. Например, поверхность с весьма высокой степенью блеска может оказаться полностью непригодной для микроволновых применений, если проводимость поверхности не является достаточно хорошей вследствие соосаждения добавок, таких как блескообразователи и стабилизаторы. С другой стороны, если уровень добавок пониже, стабильность ванны может уменьшиться и шероховатость поверхности может возрасти. Известно также, что серебро является металлом, для которого весьма характерно образование дендритов. Образование дендритов вследствие электрохимической миграции является крайне нежелательным при применениях в печатных платах (PWB) и часто представляет собой основную причину для выбора альтернативы серебру.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предоставляет способ несения металлопокрытия на подложку с использованием ванны для автокаталитического осаждения металла методом химического восстановления, причем указанная ванна включает поверхностно-активное вещество, предпочтительно замещенное алкиленоксидное

соединение, причем указанный способ включает приведение подложки в контакт с ванной, где ванну эксплуатируют выше температуры помутнения так, что в ванне присутствуют, по крайней мере, две фазы.

Изобретение далее предоставляет ванну для автокаталитического осаждения серебра методом химического восстановления, включающую: (i) водный раствор соли серебра; (ii) замещенное алкиленоксидное соединение и (iii) борную кислоту.

В настоящем изобретении также описан способ нанесения серебряного металлопокрытия непосредственно на кремниевую поверхность без необходимости в промежуточном слое металла, причем способ включает: травление кремниевой поверхности; погружение кремниевой поверхности в вышеописанную ванну; обеспечение возможности того, чтобы кремниевая поверхность покрылась металлическим серебром; и извлечение покрытой серебром кремниевой поверхности из ванны.

Описание предпочтительных вариантов осуществления

Настоящее изобретение предоставляет новый способ стабилизации автокаталитических способов осаждения методом химического восстановления, в общем, и способов несения серебряных металлопокрытий, в частности. Осажденные слои серебра являются однородными, непористыми и обладают превосходными электрическими свойствами. Более того, осажденные слои показывают превосходную стойкость к электрохимической миграции и образованию дендритов, особенно когда поверхность химически пассивирована. Способ может быть использован для разных технологических операций и композиций ванн, то есть для разных металлов, комплексообразователей и восстановителей.

Стабилизирующая технология основана на многофазном способе нанесения металлопокрытия и использует неионогенные (например, алкиленоксидные) поверхностно-активные вещества или комбинацию таких поверхностно-активных веществ и полиалкиленоксидных соединений, или комбинацию такого поверхностно-активного вещества с кислотами, или комбинацию поверхностно-активное вещество/полиалкиленоксидные соединения и кислоты. В предпочтительной форме полиалкиленоксидное соединение содержит, по крайней мере, две алкоксигруппы. Стандартная функция поверхностно-активного вещества в ванне для несения металлопокрытия заключается в улучшении смачиваемости. Активность и эксплуатационные качества поверхностно-активного вещества обычно являются наилучшими чуть ниже точки помутнения. Если температура возрастает выше точки помутнения, поверхностно-активное вещество осаждается из раствора, то есть в ванне для нанесения металлопокрытия одновременно существуют две разные фазы, и раствор станет мутным (непрозрачным). Преобладающая практика в данной области заключается, таким образом, в эксплуатации ванн для нанесения металлопокрытия ниже точки помутнения раствора в ванне, то есть в эксплуатации гомогенной (однофазной) ванны. В США 2004/038073 и США 6235093 представлены примеры общепринятых способов осаждения методом химического восстановления. Однако неожиданно было найдено, что эксплуатация такой ванны для нанесения металлопокрытия выше точки помутнения раствора ванны приводит к контролируемому осаждению металла, понижению разложения ванны, увеличению блеска осажденного металла и дает возможность обеспечить высокую скорость нанесения металлопокрытия при весьма низких концентрациях металла. Если также присутствует дисперсия полиалкиленоксида, например полиэтиленгликоля или блок-сополимеров полиэтиленоксида и полипропиленоксида, то в ванне для нанесения

металлопокрытия будут присутствовать, по крайней мере, три разные фазы. Использование таких компонентов в многофазном способе даст значительное увеличение стабильности ванны в результате как химического, так и физического взаимодействия с процессом нанесения металлопокрытия. Можно также снизить точку помутнения, применяя кислоту. Более того, также было найдено, что применение кислот улучшает свойства покрытия и позволяет уменьшить нанесение избытка металлопокрытия на подложки с узкими сетками.

В первом осуществлении изобретение относится к способу нанесения металлопокрытия на подложку с использованием ванны для автокаталитического осаждения методом химического восстановления, причем указанная ванна включает поверхностно-активное вещество, причем указанный способ включает приведение подложки в контакт с ванной, где ванну эксплуатируют выше температуры помутнения поверхностно-активного вещества так, что в ванне присутствуют, по крайней мере, две фазы. Предпочтительно в ванне присутствуют две фазы. Возможно, что ванна имеет точку помутнения, которая ниже температуры окружающей среды так, что температура ванны всегда выше точки помутнения поверхностно-активного вещества. Альтернативно, когда ванну не используют, ее можно поддерживать теплой, что сводит к минимуму нежелательное разложение/осаждение. Оба указанных варианта позволяют поддерживать ванну в готовом для работы состоянии в течение продолжительного времени. Предпочтительные ванны имеют точку помутнения ниже 20°C, например ниже 40°C, ниже 50°C или ниже 70°C. Предпочтительно ванну эксплуатируют при температуре, которая на несколько градусов (например, 2-5°C) выше температуры помутнения ванны. Предпочтительные температуры эксплуатации ванны равны, по крайней мере, 20°C, более предпочтительно, по крайней мере, 30°C и еще более предпочтительно, по крайней мере, 50°C.

Используя данный способ, можно осаждать различные металлы. В частности, металл выбирают из группы, состоящей из Ag, Cu, Pd и Co. Предпочтительно металл представляет собой серебро или медь, и еще более предпочтительно металл представляет собой серебро. Металл может присутствовать в концентрации в диапазоне 0,05-50 г/л, предпочтительно 0,3-10 г/л, более предпочтительно 0,4-2,0 г/л.

В описанном способе ванну для осаждения методом химического восстановления можно эксплуатировать при температуре в диапазоне от 20°C до 100°C, предпочтительно в диапазоне 23-85°C, более предпочтительно в диапазоне 50-80°C.

Согласно описанному способу поверхностно-активное вещество, которое может быть использовано в ванне, является предпочтительно неионогенным и обычно присутствует в концентрации в диапазоне от 0,01 г/л до 10 г/л включительно, предпочтительно от 0,10 г/л до 1,0 г/л включительно, более предпочтительно от 0,10 г/л до 0,30 г/л включительно. В одном осуществлении поверхностно-активное вещество включает мономерные звенья этиленгликоля. В предпочтительном осуществлении поверхностно-активное вещество представляет собой этоксилат нонилфенола. Альтернативно, поверхностно-активное вещество может представлять собой Ethylan® 1008W, Ethylan® HBI, Ethylan® D253, Ethylan® CO35, Ethylan® CPG660, Ethylan® 1005, Ethylan® CD127 P/N, Ethylan® A4, Ethylan® BCD42 или любое из неионогенных поверхностно-активных веществ, реализуемых под торговой маркой Berol®, которые все производятся фирмой Akzo Nobel.

Ванна для автокаталитического осаждения методом химического восстановления вышеописанного способа может дополнительно содержать некоторые добавки, такие как полиалкиленоксидные соединения, полимеры и кислоты.

Полимеры, которые можно использовать в ванне, предпочтительно представляют собой полимеры на основе оксиэтилена (гомо-, привитые и блок-сополимеры) и более предпочтительно - полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой в диапазоне от 100 до 4000. Полимеры обычно присутствуют в концентрации в диапазоне от 0,01 г/л до 10 г/л включительно, предпочтительно от 0,01 г/л до 1,0 г/л включительно, более предпочтительно от 0,10 г/л до 1,0 г/л. В качестве добавок можно использовать органические кислоты, например аминокислоты, а также неорганические кислоты. В конкретном осуществлении используют борную кислоту. Кислоты обычно присутствуют в концентрации в диапазоне от 0,1 г/л до 300 г/л.

Другим типом добавки является рН-увеличивающая добавка. Она представляет собой основание, например основную соль металла. Основание помогает поддерживать рН ванны для нанесения металлопокрытия в диапазоне от 9,5 до 13, предпочтительно в диапазоне от 10 до 12.

В ванне для автокаталитического осаждения методом химического восстановления согласно способу настоящего изобретения присутствует восстановитель. Такой восстановитель может быть выбран из группы, включающей: декстрозу, глиоксаль, сегнетову соль, смеси сегнетовой соли и кристаллического сахара, инвертированный сахар, ион кобальта, гидриды, глюкоамины, металлогидридные соли, гидразин, сульфат гидразина, диметиламинборан, диэтиламинборан, триэтиламинборан, формальдегид, гипофосфит, глюконаты, многоатомные спирты, альдоновую кислоту, альдоновый лактон и сульфиды.

Ванна для автокаталитического осаждения методом химического восстановления для применения по способу настоящего изобретения может содержать один или более комплексообразователей. Комплексообразователь может быть выбран из группы, включающей ЭДТА, сегнетову соль, лимонную кислоту, цитрат натрия, янтарную кислоту, проприоновую кислоту, гликолевую кислоту, ацетат натрия, молочную кислоту, пирофосфат натрия, пиридиний-3-сульфоновую кислоту, тартрат калия, Quadrol, фосфат натрия, цитрат калия, борат натрия, цианид натрия, цианид калия, триэтиленetetрамин и метиламин.

Во втором осуществлении настоящее изобретение также относится к ванне для автокаталитического неэлектрохимического нанесения серебряного металлопокрытия, включающей: i) водный раствор соли серебра; ii) замещенное алкиленоксидное соединение и iii) борную кислоту. Было найдено, что борная кислота улучшает стабильность таких ванн. Такую ванну можно применять в вышеописанном способе. В такой ванне металл может присутствовать в концентрации в диапазоне 0,05-5 г/л, предпочтительно 0,3-3,0 г/л, более предпочтительно 0,4-2,0 г/л; замещенное алкиленоксидное соединение может присутствовать в концентрации в диапазоне от 0,01 г/л до 10 г/л включительно, предпочтительно от 0,10 г/л до 1,0 г/л включительно, более предпочтительно от 0,10 г/л до 0,30 г/л включительно.

Ванна для автокаталитического осаждения методом химического восстановления может дополнительно содержать полиэтиленгликоль с молекулярным весом от 100-4000, в котором часть полимера растворима в водном растворе. Такой полиэтиленгликоль может присутствовать в концентрации вплоть до 10 г/л.

Ванна для автокаталитического осаждения методом химического восстановления согласно данному осуществлению может дополнительно включать основание. Основание может быть выбрано из группы, включающей: гидроксиды металлов I и II групп (такие как KOH, NaOH, LiOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ или органические основания). Кроме того, ванна для автокаталитического осаждения методом химического

восстановления может дополнительно включать восстановитель. Такой восстановитель может быть выбран из группы, включающей: декстрозу, глиоксаль, сегнетову соль, смеси сегнетовой соли и кристаллического сахара, инвертированный сахар, ион кобальта, гидриды, металлгидридные соли, гидразин, сульфат гидразина, диметиламинборан, диэтиламинборан, триэтиламинборан, формальдегид, гипофосфит, глюконаты, многоатомные спирты, альдоновую кислоту, альдоновый лактон и сульфиды. Более того, ванна для автокаталитического неэлектрохимического нанесения металлопокрытия может дополнительно включать комплексообразователь. Такой комплексообразователь может быть выбран из группы, включающей ЭДТК, сегнетову соль, лимонную кислоту, цитрат натрия, янтарную кислоту, проприоновую кислоту, гликолевую кислоту, ацетат натрия, молочную кислоту, пирогосфат натрия, пиридиний-3-сульфоновую кислоту, тартрат калия, Quadrol, фосфат натрия, цитрат калия, борат натрия, цианид натрия, цианид калия, триэтилентетрамин и метиламин. В предпочтительном осуществлении замещенное алкиленоксидное соединение представляет собой этоксиат нонилфенола. Альтернативно, поверхностно-активное вещество может представлять собой Ethylan® 1008W, Ethylan® HB1, Ethylan® D253, Ethylan® CO35, Ethylan® CPG660, Ethylan® 1005, Ethylan® CD127 P/N, Ethylan® A4, Ethylan® BCD42 или любое из неионогенных поверхностно-активных веществ, реализуемых под торговой маркой Berol®, которые все производятся фирмой Akzo Nobel.

Более того, ванна для автокаталитического осаждения методом химического восстановления может дополнительно содержать кислоту. Такая кислота может представлять собой органическую кислоту, например аминокислоту, или неорганическую кислоту.

Типично, серебряные слои, полученные с использованием такой ванны, являются полуматовыми вплоть до блестящих.

В одном осуществлении способ дополнительно включает стадию нанесения слоя золотого покрытия посредством нанесения погружением поверх слоя металла, который осажден ранее. Это представляет интерес особенно в том случае, когда ранее осажденный металл представляет собой серебро. Изобретение далее относится к предмету, покрытому согласно данному конкретному способу (то есть сначала автокаталитически покрытому слоем серебра и затем покрытому путем нанесения погружением слоем золота поверх серебряного слоя). Обычно покрытие из золота наносят поверх никеля (способ ENIG). В случае способа ENIG толщина золотого слоя типично составляет минимум 0,05-0,1 микрон для того, чтобы предотвратить окисление никелевой поверхности. В случае нанесения на серебро, нанесенное автокаталитическим способом, нет необходимости предотвращать окисление, поэтому можно использовать более тонкий слой, то есть обычно достаточной толщиной будет 0,01 микрон. Это является важным фактором снижения издержек производства.

Было бы весьма желательно иметь возможность наносить серебряное покрытие на кремний. Однако непосредственное осаждение металлического серебра на кремний оказывается затруднительным, и кремниевая поверхность часто требует подготовки, такой как нанесение первичного затравочного покрывающего слоя из Sn, Pd, Cu или Ni или, альтернативно, нанесения серебра погружением. Нанесение серебра непосредственно на кремний находит применение в солнечных элементах (например, нанесение на солнечные элементы с глубокими контактными канавками, напыленные Ti-Pd-Ag-пальцы, пальцы, имеющие тонкий печатный слой на внешней стороне (thin printed front-side fingers), обожженная Ag-паста, BSF (поле на тыльной

поверхности)), в каталитических слоях, в пластинах (межсоединения для многослойной трехмерной кремниевой компоновки в многопластинчатых блоках и т.д.), в печатных платах (PWB's) (например, нанесение металлопокрытия на паяемые, несодержащие свинец и свариваемые поверхности) и в микроволновых элементах (например, нанесение металлопокрытия на металлические, пластмассовые и керамические элементы). Ванна для осаждения методом химического восстановления и способ, описанные согласно настоящему изобретению, могут быть использованы для непосредственного осаждения металлического серебра на кремний без каких-либо промежуточных слоев серебра, олова, палладия или никеля, нанесенных погружением.

Неожиданно было найдено, что осаждение серебра по изобретению может начинаться непосредственно на травленной кремниевой поверхности без каких-либо промежуточных затравочных слоев. Адгезия является хорошей, и способ дает возможность наносить металлопокрытие на чрезвычайно тонкие линии кремния. Примерами применений являются травленные структуры на кремниевых пластинах или утопленные контакты солнечных элементов.

В третьем осуществлении, следовательно, настоящее изобретение относится к способу автокаталитического нанесения металлического серебра непосредственно на кремниевую поверхность без необходимости в промежуточном слое металла, причем способ включает:

- i. травление кремниевой поверхности;
- ii. погружение кремниевой поверхности в вышеописанную ванну;
- iii. предоставление возможности кремниевой поверхности покрыться металлическим серебром и
- iiii. извлечение покрытой серебром кремниевой поверхности из ванны.

Стадию травления осуществляют любым известным способом. Обычно травление имеет место при погружении кремниевой поверхности в ванну, содержащую HF, обычно в форме $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$.

Способ нанесения металлопокрытия по настоящему изобретению может быть использован как общий, одностадийный способ поверх меди, обеспечивающий свариваемые и паяемые поверхности.

Приведенные ниже примеры предназначены иллюстрировать настоящее изобретение. Следовательно, изобретение не следует рассматривать как ограниченное приведенными примерами, но оно ограничено рамками формулы изобретения.

Примеры

Ванна для нанесения металлопокрытия по настоящему изобретению обычно имеет следующий состав:

Металлы Ag, Cu, Pd или Co	0,5-5 г/л
Поверхностно-активное вещество	0,01-10 г/л
Полиэтиленгликоль (необязательно)	<0,2 г/л

Нанесение металлопокрытия проводят выше точки помутнения ванны, при температуре между 20°C и 100°C, предпочтительно между 23-85°C, более предпочтительно между 50-80°C, и pH ванны для нанесения металлопокрытия лежит между 9,5 и 13.

Пример 1

На Pd-активированный полимерный компонент способом осаждения методом химического восстановления наносили медь, используя ванну для нанесения металлопокрытия, имеющую следующий состав/следующие условия:

5	ЭДТК	13,6 г/л
	NaOH	13,3 г/л
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	7,0 г/л
	Этоксилат нонилфенола	0,5 г/л
	PEG (4000)	1 г/л
	CH ₂ O	11 г/л
	Температура	57°C
	Перемешивание воздухом	

10 Нанесение металлопокрытия проводили выше точки помутнения, и скорость нанесения металлопокрытия равнялась приблизительно 1 микрон/час. Компонент был полностью покрыт гладкой и непористой медной поверхностью.

Пример 2

15 Дополнительные полиалкиленоксидные соединения добавляли к стандартной, содержащей органический боран ванне, как предложено Pearlstein и Weightman* в 1970-ых годах, которая хорошо известна самопроизвольным разложением компонентов ванны:

20	NaAg(CN) ₂	1/83 г/л
	NaCN	1,0 г/л
	NaOH	0,75 г/л
	DMAB	2,0 г/л
	Полиалкиленоксидные соединения	0,4 г/л

25 *смотри F. Pearlstein and R. F. Weightman "Electroless Deposition of Silver Using Dimethylamine Boran" Plating, Vol.61, Feb. 1974, p.154-157.

На медную пластину способом осаждения методом химического восстановления наносили серебряное покрытие в ванне на 200 литров, которая была введена в
30 эксплуатацию 8 месяцами ранее. В нерабочий период ванна имела комнатную температуру, перемешивалась, и уровень жидкости контролировался автоматически. Ванна все еще оставалась стабильной и сохраняла свои автокаталитические свойства. Состав ванны была таким же, что использованный в Примере 2. Условия нанесения
35 металлопокрытия были следующими:

Температура	60°C
pH	11,6

40 Нанесение металлопокрытия проводили выше точки помутнения (55°C). Скорость осаждения равнялась приблизительно 1,5 микрон/час, и серебряный слой был гладким и полуматовым.

Измерения проводимости

45 Существуют различные способы измерения проводимости. Например, проводимость можно измерять непосредственно, используя вихретоковый прибор, или же проводимость можно рассчитать из данных, полученных измерением коэффициентов отражения для покрытых металлопокрытием микроволновых резонаторов. В данных примерах проводимость рассчитывали, измеряя коэффициенты
50 отражения.

Концентрация стабилизатора (г/л)	Проводимость (См/мм)
0,2	$6,2 \times 10^{-4}$
1,0	$3,6 \times 10^{-4}$

Формула изобретения

1. Способ покрытия металлом подложки с использованием ванны для автокаталитического осаждения методом химического восстановления, причем указанная ванна включает поверхностно-активное вещество, восстановитель и металл, выбранный из группы, состоящей из Ag, Cu, Pd и Co, причем указанный способ включает приведение подложки в контакт с ванной, отличающийся тем, что ванну эксплуатируют выше температуры помутнения раствора, находящегося в ванне, по крайней мере, в виде двух фаз.
2. Способ по п.1, где в ванне присутствуют две фазы.
3. Способ по п.1, где металл выбран из группы, состоящей из Ag и Cu.
4. Способ по п.1, где металл представляет собой Ag.
5. Способ по любому из пп.1-4, где ванну для автокаталитического осаждения методом химического восстановления эксплуатируют при температуре между 20°C и 100°C, предпочтительно между 23-85°C, более предпочтительно между 50-80°C.
6. Способ по любому из пп.1-4, где поверхностно-активное вещество присутствует в концентрации в диапазоне от 0,01 до 10 г/л включительно, предпочтительно от 0,1 до 1,0 г/л включительно, более предпочтительно от 0,1 до 0,3 г/л включительно.
7. Способ по любому из пп.1-4, где поверхностно-активное вещество является неионогенным.
8. Способ по п.7, где поверхностно-активное вещество представляет собой алкиленоксидное соединение.
9. Способ по п.8, где поверхностно-активное вещество включает мономерные звенья этиленгликоля.
10. Способ по п.9, где поверхностно-активное вещество представляет собой этоксилат нонилфенола.
11. Способ по любому из пп.1-4, где ванна для осаждения методом химического восстановления дополнительно включает полиэтиленгликоль с молекулярной массой от 100 до 4000, где часть полимера растворима в водном растворе.
12. Способ по любому из пп.1-4, где ванна для осаждения методом химического восстановления дополнительно включает рН-увеличивающую добавку.
13. Способ по п.12, где рН-увеличивающая добавка представляет собой основание, такое как, например, основная соль металла.
14. Способ по любому из пп.1-4, где рН ванны для осаждения методом химического восстановления лежит между 9,5 и 13, предпочтительно между 10 и 12.
15. Способ по любому из пп.1-4, где ванна для осаждения методом химического восстановления дополнительно включает кислоту.
16. Способ по п.15, где кислота представляет собой борную кислоту.
17. Способ по п.1, где восстановитель выбран из группы, включающей гидриды и металлгидридные соли бора и алюминия, глюкоамины, декстрозу, глиоксаль, сегнетову соль, смеси сегнетовой соли и кристаллического сахара, инвертированный сахар, ион кобальта, гидриды, металлгидридные соли, гидразин, сульфат гидразина, диметиламинборан, диэтиламинборан, триэтиламинборан, формальдегид, гипофосфит, глюконаты, многоатомные спирты, альдоновую кислоту, альдоновый лактон и сульфиды.
18. Способ по любому из пп.1-4, где металл присутствует в концентрации между 0,05-5 г/л, предпочтительно 0,3-3 г/л, более предпочтительно 0,4-2,0 г/л.

19. Способ по любому из пп.1-4, дополнительно включающий стадию нанесения слоя золота поверх слоя металла, выбранного из группы, состоящей из Ag, Cu, Pd и Co, посредством нанесения погружением.

20. Способ по п.19, в котором металл представляет собой серебро.

21. Способ по любому из пп.1-5, где подложка представляет собой кремниевую поверхность, а металл представляет собой серебро.

22. Способ по п.21, где между кремниевой поверхностью и серебром отсутствует промежуточный слой.

23. Изделие, покрытое с использованием способа по любому из пп.1-22.

24. Ванна для автокаталитического осаждения серебра методом химического восстановления, включающая:

водный раствор соли серебра,

замещенное алкиленоксидное соединение,

борную кислоту,

восстановитель и

комплексообразователь.

25. Ванна по п.24, где серебро присутствует в концентрации между 0,5-5 г/л, предпочтительно 0,3-3 г/л, более предпочтительно 0,4-2 г/л.

26. Ванна по любому из пп.24 и 25, где замещенное алкиленоксидное соединение представляет собой этоксилат нонилфенола.

27. Ванна по любому из пп.24 и 25, где замещенное алкиленоксидное соединение присутствует в концентрации в диапазоне от 0,01 до 10 г/л включительно,

предпочтительно от 0,1 до 1 г/л включительно, более предпочтительно от 0,1 до 0,3 г/л включительно.

28. Ванна по любому из пп.24 и 25, дополнительно включающая полиэтиленгликоль с молекулярной массой от 100 до 4000, где часть полимера растворима в водном растворе.

29. Ванна по любому из пп.24 и 25, где полиэтиленгликоль присутствует в концентрации до 0,2 г/л.

30. Ванна по любому из пп.24 и 25, дополнительно включающая основание.

31. Ванна по любому из пп.24 и 25, где основание выбрано из группы, включающей гидроксиды металлов I и II групп и органическое основание.

32. Ванна по п.24, где восстановитель выбран из группы, включающей гидриды и металлгидридные соли бора и алюминия, глюкомины, декстрозу, глиоксаль, сегнетову соль, смеси сегнетовой соли и кристаллического сахара, инвертированный сахар, ион кобальта, гидриды, металлгидридные соли, гидразин, сульфат гидразина, диметиламинборан, диэтиламинборан, триэтиламинборан, формальдегид, гипофосфит, глюконаты, многоатомные спирты, альдоновую кислоту, альдоновый лактон и сульфиды.

33. Ванна по п.24, где комплексообразователь выбран из группы, включающей ЭДТК, сегнетову соль, лимонную кислоту, цитрат натрия, янтарную кислоту, проприоновую кислоту, гликолевую кислоту, ацетат натрия, молочную кислоту, пирогосфат натрия, пиридиний-3-сульфоновую кислоту, тартрат калия, Quadrol, фосфат натрия, цитрат калия, борат натрия, цианид натрия, цианид калия, триэтиленetetрамин и метиламин.

34. Способ автокаталитического осаждения металлического серебра методом химического восстановления непосредственно на кремниевую поверхность без промежуточного слоя металла, причем способ включает:

травление кремниевой поверхности,
погружение кремниевой поверхности в ванну по п.24,
предоставление возможности кремниевой поверхности покрыться металлическим
серебром и
5 извлечение покрытой серебром кремниевой поверхности из ванны.

10

15

20

25

30

35

40

45

50