



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **99-00362**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **05.04.1999**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:

30.10.2001 BOPI nr. 10/2001

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:

29.10.2004 BOPI nr. 10/2004

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**S. Abel ș.a., J. Micromech. Microeng., no. 4,
pag. 47...54, 1994; A. Maner ș.a., Plating and
Surface Finishing Rev., no. 3, 10, pag. 60...65,
1988; RO 61033**

(71) Solicitant: **GRIGORE LUMINIȚA, BUCUREȘTI, RO**

(73) Titular: **GRIGORE LUMINIȚA, BUCUREȘTI, RO**

(72) Inventatori: **GRIGORE LUMINIȚA, BUCUREȘTI, RO**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A MICROSTRUCTURILOR DE
NICHEL PRIN DEPUNERE ELECTROCHIMICĂ A METALULUI PE
MICROSTRUCTURI POLIMERICE**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de
obținere a microstructurilor de nichel prin depune-
rea electrochimică a metalului pe microstructuri
polimerice din polimetilmetacrilat, în particular- mi-
crolentile, obținute prin embosare. Procedeu se
realizează printr-o fază de condiționare a substratu-
lui polimeric în soluție de acid cronic/acid sulfuric
de proporție masică 1:7, la 30...40°C, timp de 5...10
min; o fază de activare la 20...30°C, timp de 1...2
min, folosind o soluție de 0,25 g/l clorură de paladiu
și 2,5 ml/l acid clorhidric, o fază de nichelare chi-
mică realizată într-o soluție de 32 g/l clorură de
nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de
sodiu și 50 g/l clorură de amoniu, la 55...65°C, timp
de 5...15 min, și o fază de nichelare electrochimică
realizată în soluție conținând 700 g/l sulfamat de
nichel, 12,5 g/l clorură de nichel și 42,5 g/l acid

boric la pH=4, temperatură de 60...70°C și densi-
tate de curent de 5...80 A/dm².

Revendicări: 1

Figuri: 4



Fig. 4



Invenția se referă la un procedeu de obținere a microstructurilor metalice prin depunere electrochimică a metalului pe microstructuri polimerice din polimetilmetacrilat, procedeu utilizat în microelectronică, în domeniul tehnologiei microsistemelor.

În ultimii ani dezvoltarea cercetării în cadrul tehnologiei microsistemelor s-a diversificat, în special prin aplicații în medicină, în domeniul protecției mediului și al analiticii. Fabricarea microstructurilor este posibilă datorită tehnologiilor de electroformare, dezvoltându-se așa-numita tehnică LIGA, ce permite obținerea microstructurilor metalice tridimensionale, cu dimensiuni de ordinul micronilor (S. Abel ș.a. - *Micromech, Microeng. no 4*, p.47-54, 1994).

Această tehnică se realizează în două etape: litografie folosind radiație sincrotron, care produce matrița primară, și formare prin depunere electrochimică, când metalul umple, prin depunere, golurile matriței. Structurile metalice astfel produse pot fi folosite drept forme secundare pentru fabricarea unor noi structuri polimerice, care înlocuiesc în practică matrițele primare metalice.

Litografia cu radiație sincrotron constă în degradarea cu ajutorul razelor X și folosind o mască a rezistențelor, de tipul polimetilmetacrilat, depuși pe un substrat. Are loc astfel ruperea lanțurilor moleculelor din zonele iradiate ale rezistențelor, care devin astfel solubile în soluția de spălare (developant); în timp ce zonele care au fost mascate rămân neatacate. În acest mod se obține structura în rezistență (matrița primară), din care, în treapta a doua, va rezulta structura metalică complementară (matrița secundară), rezultată la umplerea golurilor din configurația rezistențelor, prin electrodepunerea (electroformarea) unui metal.

Se poate evita folosirea sistemelor sincrotron, foarte costisitoare, prin utilizarea litografiei cu lumină UV (ultraviolet), rezultatele în ceea ce privește aspectul și rezoluția fiind însă mai slabe. De asemenea, un alt mijloc de înlocuire a primei faze a procesului este folosirea unui proces de corodare chimică sau electrochimică anizotropă a substratului (siliciu), urmată apoi de electrodepunerea metalului, procesul fiind destul de eficient atât din punct de vedere al rezultatelor, cât și al aplicabilității practice.

Depunerile electrochimice se realizează în general în băi de sulfamat de nichel, deoarece acestea produc straturi uniforme, cu cele mai reduse valori ale tensiunilor interne.

Băile se operează la densități de curent de până la 10 A/dm^2 , temperaturi de $50...62^\circ\text{C}$ și $\text{pH} = 3,5...4$, (A. Maner ș.a. - *Mass production of Microdevices with extreme aspect ratios by Electroforming; Plating and Surface Finishing, Rev. no.3*, 10, p.60 - 65, 1988).

Este cunoscut un procedeu de metalizare a materialelor plastice pe bază de copolimeri ternari, tip acrilonitrilstiren, și pe bază de polipropilene modificate, (brevet RO 61033), ce realizează o tratare preliminară metalizării, a suprafeței de material plastic, constând în decapare în soluție apoasă de acid cromic în amestec cu acid sulfuric, în proporție de 25% fiecare, și apoi activare cu o soluție de acid sulfuric, în amestec cu o mică cantitate de clorură de paladiu, și tratare cu soluție de hipofosfit de sodiu, la $60...70^\circ\text{C}$, după care se realizează o nichelare chimică în soluția unei sări de nichel în amestec cu hipofosfit de sodiu și acid citric, la $\text{pH} = 5$ și temperatură de $60...70^\circ\text{C}$, în final putându-se realiza o nichelare într-o baie galvanică.

Acest procedeu prezintă dezavantajul că nu este aplicabil pentru metalizarea materialelor plastice din polimetilmetacrilat.

Problema ce trebuie rezolvată în cazul obținerii de microstructuri metalice prin electroformare de polimeri constă în găsirea unui procedeu economic de obținere a microstructurilor metalice, aplicabil și pentru metalizarea unui substrat plastic din polimetilmetacrilat.

Procedeu conform invenției, de obținere a microstructurilor de nichel prin depunere electrochimică, pe suport polimeric din plastic structurat, rezolvă această problemă prin aceea că este realizat prin fazele de: condiționarea suprafeței microstructurii plastice, din polimetilmetacrilat, în soluție de acid cromic și acid sulfuric, în proporție de 1/7, la $30...40^\circ\text{C}$, timp de 5...10 min, pentru asperizarea suprafeței substratului; activarea substratului într-o soluție de

RO 119415 B1

0,25 g/l clorură de paladiu și 2,5 ml/l acid clorhidric, pentru formarea de nuclee metalice catalitice; nichelarea chimică a substratului, într-o soluție de 32 g/l clorură de nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de sodiu și 50 g/l clorură de amoniu, la 55...65°C timp de 5...15 min și, în final, nichelare electrochimică, în soluție conținând 700 g/l sulfat de nichel, 12,5 g/l clorură de nichel și 42,5 g/l acid boric, la un pH = 4, temperatură de 60...70°C și densitate de curent de 5...80A/dm². 50

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că este economic și este aplicabil și pentru obținerea de microstructuri de nichel pe substrat din polimetilmetacrilat. 55

Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...4, ce reprezintă:

- fig.1, secțiune prin substratul polimeric, după faza de condiționare;
- fig.2, secțiune prin substratul polimeric, după faza de activare; 60
- fig.3, secțiune prin substratul polimeric acoperit prin nichelare chimică;
- fig.4, secțiune prin substratul polimeric acoperit, după faza de nichelare electrochimică.

Conform procedurii, se pornește de la microstructuri polimerice preexistente și obținute prin alte metode (embosare, presare, extrudare etc.), în continuare urmărindu-se condiționarea și activarea suprafeței polimerului, în vederea depunerii chimice a unui strat conductiv foarte subțire, ce va asigura în final conductivitatea necesară procesului de depunere electrochimică a metalului (electroformare), în scopul obținerii microstructurilor. 65

În exemplul preferat de aplicare a procedurii, matrița primară polimerică 1 este reprezentată de microlentile cu diametre între 0,7...1 mm, obținute din polimetilmetacrilat, prin embosare. 70

Procesul obținerii microstructurilor din nichel, care profilează structura microlentilelor din polimetilmetacrilat, parcurge câteva faze distincte, cu parametri fizico-chimici specifici procedurii conform invenției, și anume:

a) Condiționare (pentru realizarea unei suprafețe condiționate 2);

Scopul acestei faze este de a produce o asperizare a suprafeței microlentilelor din polimetilmetacrilat; dacă suprafața devine rugoasă, sunt create condiții pentru favorizarea și creșterea aderenței nichelului pe microstructura polimerică. În acest scop, se folosește un amestec de acizi puternic oxidanți, ce produc modificarea structurii lanțului terminal al macromoleculei de polimetilmetacrilat de la suprafața microlentilelor, deoarece polimerul devine mai hidrofil, mărindu-se astfel aderența suprafeței sale pentru stratul metalic ce urmează a fi depus. Soluția pentru condiționare conține acid cromic și acid sulfuric în proporție de 1:7, iar parametrii de operare a acesteia sunt: temperatură 30...40°C, timp de 5...10 min. 75 80

b) Activare (pentru realizarea unui strat activat 3);

Prin imersarea microlentilelor condiționate, în prima fază, într-o soluție acidă a unei săruri de paladiu, are loc adsorbția paladiului pe suprafața polimetilmetacrilatului cu structura modificată, constituindu-se astfel un film adsorbit de nuclee catalitice, care vor localiza și facilita depunerea chimică ulterioară a nichelului. Soluția folosită conține 0,25 g/l clorură de paladiu și 2,5 ml/l acid clorhidric și se utilizează timp de 1...2 min., la temperaturi de 20...30°C. 85

c) Nichelare chimică (pentru realizarea unui strat de nichel 4);

Procesul se realizează în vederea depunerii unui strat intermediar de nichel, foarte subțire (max. 1,5 μm), care să asigure conductivitate suficientă pentru depunerea electrochimică (electroformarea) ulterioară. Baia de nichelare chimică conține: 32 g/l clorură de nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de sodiu și 50 g/l clorură de amoniu. Parametrii de operare sunt: temperatura 55...65°C, timp de depunere 5...15 min. 90

d) Nichelare electrochimică (electroformare a unor microstructuri din nichel 5); 95

O dată ce suprafața polimetilmetacrilatului a devenit conductivă, stratul subțire de nichel, depus prin procesul chimic, poate fi crescut electrochimic până la grosimea dorită, folosind o baie de electroformare rapidă, cu compoziția următoare: 700 g/l sulfamat de nichel, 12,5 g/l

clorură de nichel și 42,5 g/l acid boric. Se lucrează la $pH=4$, temperaturi de 60...70°C și densități de curent de 5...80 A/dm². Procesul are loc într-o celulă de electroliză clasică, electrozii folosiți fiind: catodul - microlentilele condiționate, activate și nichelate chimic; anodul - bara de nichel cu suprafața de cel puțin două ori mai mare decât catodul. Pentru asigurarea omogenității soluției și, implicit, a calității stratului depus, trebuie asigurată o agitare puternică a băii. Viteza de depunere a nichelului este de 0,3 μm/min.

Înainte de fiecare etapă descrisă mai sus, este necesară realizarea curățirii suprafețelor, folosind o soluție de HCl de concentrație 1:3.

La epuizare, băile de nichelare se pot corecta, în funcție de consumul ionic din proces. Randamentele proceselor sunt maxime. Este important ca ambele băi să fie operate în condiții optime, pentru a evita descompunerea acestora, ceea ce conduce la obținerea unor depuneri de slabă calitate (dendritice, fragile sau cu crăpături) și cu aderență proastă la substratul de polimetilmetacrilat nichelat chimic.

Măsurătorile grosimii straturilor de metal depuse s-au realizat atât prin cântărire, cât și prin elipsometrie. Testele de aderență s-au efectuat prin metode mecanice, iar calitatea straturilor depuse s-a evaluat vizual și la microscopul optic.

Prin procedeul conform invenției se pot obține microstructuri metalice fără ajutorul radiației sincrotron (folosită în tehnica clasică LIGA, care este foarte costisitoare, dar de aceeași calitate) și în același timp de lucru, utilizând procese standard uzuale adaptate.

Sunt prezentate în continuare trei exemple de aplicare a procedurii conform invenției.

Exemplul 1. O probă din polimetilmetacrilat, având grefate microlentile, obținute prin embosare, a fost supusă condiționării timp de 10 min, la 35°C, într-o soluție de acid cronic și acid sulfuric, aflate în raport masic de 1:7. Proba s-a imersat apoi 1 min în soluția de activare (clorură de paladiu 0,25 g/l și acid clorhidric 2,5 ml/l), după care a fost introdusă timp de 10 min în baia de nichelare chimică, ce conține: 32 g/l clorură de nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de sodiu, 50 g/l clorură de amoniu, care este operată la 60°C. Stratul de nichel depus este foarte subțire (1,3 μm), însă este suficient pentru asigurarea contactului electric necesar procesului electrochimic ulterior, ce va realiza îngroșarea stratului depus. Se folosește o baie sulfamică ce conține: 700 g/l sulfamat de nichel, 12,5 g/l clorură de nichel, 42,5 g/l acid boric, și este operată la 60°C și densitate de curent de 5 A/dm². După 10 min, grosimea stratului de nichel obținut este de 2,3 μm, ceea ce înseamnă o viteză de depunere de 0,1 μm/min.

Exemplul 2. Proba de polimetilmetacrilat, condiționată timp de 10 min în soluție de acid cronic/acid sulfuric, în proporție de 1:7, la 35°C, și activată 1 min. într-o soluție compusă din 0,25 g/l clorură de paladiu și 2,5 ml/l acid clorhidric, a fost introdusă în soluția de nichelare chimică (32 g/l clorură de nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de sodiu, 50 g/l clorură de amoniu). După 10 min, la 60°C, s-a obținut o grosime de 1 μm, proba fiind apoi conectată la electrodul băii de depunere electrochimică, conținând: 700 g/l sulfamat de nichel, 12,5 g/l clorură de nichel, 42,5 g/l acid boric. După 10 min de operare la 10 A/dm² și 60°C, stratul de nichel s-a îngroșat la 4 μm, viteza de depunere fiind de 0,3 μm/min.

Exemplul 3. Microlentilele de polimetilmetacrilat au fost condiționate la 35°C, timp de 10 min, într-o soluție de 1:7 acid cronic/acid sulfuric, iar apoi au fost activate, prin imersare, timp de 1 min, în 0,25 g/l clorură de paladiu și 2,5 ml/l acid clorhidric. Proba a fost apoi introdusă 10 min în baie de nichelare chimică, conținând 32 g/l clorură de nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de sodiu, 50 g/l clorură de amoniu, la 60°C. Grosimea stratului de nichel obținut a fost 1,1 μm. Proba este apoi introdusă în baia de nichelare chimică, compusă din 700 g/l sulfamat de nichel, 12,5 g/l clorură de nichel, 42,5 g/l acid boric, baia fiind operată la următorii parametri: timp de reacție: 4 h, densitate de curent: 10 A/dm², temperatură: 60°C. Grosimea finală a stratului de nichel este de 73,1 μm.

Revendicare

Procedeu de obținere a microstructurilor de nichel prin depunere electrochimică a metalului pe microstructuri polimerice din polimetilmetacrilat, în particular - microlentile obținute prin embosare, realizat prin fazele de: condiționare în soluție apoasă de acid cromic și acid sulfuric; activare în soluție acidă, de clorură de paladiu, nichelare chimică în soluția unei sări de nichel, conținând și hipofosfit de natriu, la circa 60°C și, în final, nichelare electrochimică, în soluție conținând sulfamat de nichel și acid boric, **caracterizat prin aceea că** faza de condiționare se realizează în soluție de acid cromic/acid sulfuric, de proporție masică 1:7, la 30...40°C, timp de 5...10 min, faza de activare se realizează timp de 1...2 min la 20...30°C, folosind o soluție de 0,25 g/l clorură de paladiu și 2,5 ml/l acid clorhidric, faza de nichelare chimică se realizează într-o soluție de 32 g/l clorură de nichel, 12 g/l hipofosfit de sodiu, 60 g/l citrat de sodiu și 50 g/l clorură de amoniu, la 55...65°C, timp de 5...15 min, iar faza de nichelare electrochimică se realizează în soluție conținând 700 g/l sulfamat de nichel, 12,5 g/l clorură de nichel și 42,5 g/l acid boric, la pH=4, temperatură de 60...70°C și densitate de curent de 5...80 A/dm².

Președintele comisiei de examinare: **ing. Ioan Gurzău**

Examinator: **ing. Marius Arghirescu**

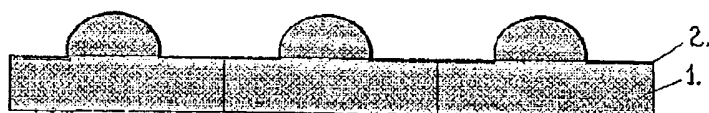


Fig. 1

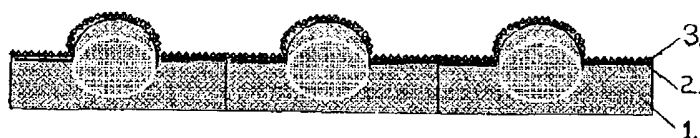


Fig. 2

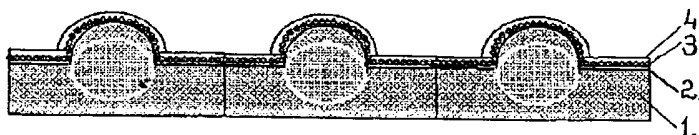


Fig. 3

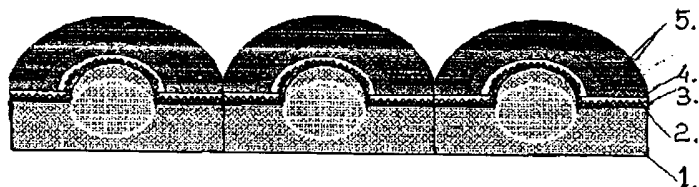


Fig. 4